

Lichtabsorption und photovoltaischer Effekt in ferroelektrischem Bismutferrit

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

von der KIT-Fakultät für

Elektrotechnik und Informationstechnik
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

angenommene

Dissertation

von

M.Sc. Simon Petrick

Tag der mündlichen Prüfung:

29.01.2024

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

Anorganische Pigmente weisen eine hohe Anpassbarkeit ihrer Farbwirkung in Abhängigkeit ihrer Stöchiometrie auf. Diese Eigenschaft, die zum Teil auf die halbleitenden Eigenschaften der Metall-Oxid-Verbindungen zurückzuführen ist, erlaubt eine hohe Anpassung des Absorptionsspektrums an das Sonnenspektrum. In dieser Arbeit wird am Beispiel multiferroischer Bismutferrite (BFO) ein Verfahren zur flüssigprozessierten Synthese keramischer Dünnschichten und der Aufbau einer thermisch und chemisch kompatiblen Solarzellenarchitektur erforscht. Die optische Charakterisierung der keramischen Absorber und der Nachweis aus den Bauteilen extrahierbarer Ladungsträger durch externe Quanteneffizienzmessungen (EQE) ermöglicht die Identifikation geeigneter Materialien.

Hierzu werden Dünnschichten aus Metall-Nitrat-Hydrat- und Metall-Isopropoxid-Präkursoren über eine Sol-Gel-Route hergestellt. Die hohe Porosität der keramischen Dünnschichten kann durch Trocknung des flüssigprozessierten Präkursor-Gels in wasserfreier N_2 -Atmosphäre mit anschließender Pyrolyse drastisch reduziert werden. Der Beginn der thermischen Zersetzung der Metall-Nitrat-Hydrate verringert die im weiteren Verlauf der Zersetzung frei werdenden Gase. Die kompakte Präkursor-Oxid-Schicht bildet während der Pyrolyse stark sauerstoff-defizitäre Oxide aus. Wird die Temperatur nach der Pyrolyse in einem Ofen an Umgebungsluft erhöht, kann sich das Sauerstoffdefizit durch Diffusion verringern. Nach der vollständigen thermischen Zersetzung der Präkursoren bei $400\text{ }^\circ\text{C}$ bildet sich BFO. Innerhalb des Kristallgitters führen Sauerstoffleerstellen zu einem Valenzwechsel des Eisenatoms von $3+$ zu $2+$ und verändern dadurch das Absorptionsspektrum im Photonenenergiebereich um 2.5 eV . Die EQE kann in diesem Bereich nur geringe Extraktion von Ladungsträgern aus 4 h bei $500\text{ }^\circ\text{C}$ gesinterten Bauteilen nachweisen. Versuche die Sauerstoffleerstellen in BFO-Dünnschichten durch Erhöhung der Sintertemperatur, des Sauerstoffpartialdrucks und Verlängerung der Haltezeit zu reduzieren, sind bei der Wahl der Sintertemperatur durch die Glasübergangstemperatur der verwendeten FTO-Substrate auf $500\text{ }^\circ\text{C}$ begrenzt. Das Sintern in Sauerstoffatmosphäre bei verlängerten Haltezeiten bis zu 16 h ermöglicht die Extraktion von Ladungsträgern in einem hin zu niedrigeren Photonenenergien erweiterten Spektralbereich. Dennoch bleibt

die durch den Valenzwechsel von Eisen verursachte Absorption bestehen. Dies weist auf die durch die Temperatur limitierte Sauerstoffdiffusion hin.

Zur effizienten Nutzung des Sonnenspektrums in der Nähe der Erdoberfläche liegt die Absorptionskante von BFO bei zu hohen Photonenenergien. Die B-Platz-Substitution von Fe mit Cr, Mn, Ni, Co und Cu senkt die Photonenenergie der Absorptionskante ab und erlaubt die Absorption von zusätzlichem Sonnenlicht. Dabei kann die Bildung der BFO-Kristallphase mit vernachlässigbaren Fremdphasenanteilen für Substitutionsanteile unter 30 at% erreicht werden. Eine signifikante Erweiterung des Absorptionsspektrums unterhalb von 2.3 eV ist nur für mehrphasige Kristallsysteme höherer Substitutionsanteile vorhanden. Dünnschichten aus Mn substituiertem BFO weisen die beste erreichte spektrale Anpassung an das Sonnenspektrum auf. Die EQE zeigt jedoch, dass die vorhandene Absorption nicht zu extrahierbaren Ladungsträgern führt. Im Fall der Substitution von Fe mit Cu kommt es zur Ausbildung der sekundären Kristallphase Bi_2CuO_4 . Bauteile dieses zweiphasigen Kristallsystems zeigen die spektral erweiterte Extraktion von Ladungsträgern bei gleichwertigen Solarzellenkennzahlen im Vergleich zu Bauteilen mit BFO-Absorberschichten. Die spektrale Anpassung der Absorption an das Sonnenspektrum konnte erfolgreich durch die Substitution von Fe mit anderen Übergangsmetallen demonstriert werden, jedoch verursacht die Defektkompensation des Kristalls auf Grund der B-Platz-Substitution verringerte Ladungsträgerextraktion aus den Solarzellenarchitekturen.

Publikationen

Veröffentlichungen in referierten Fachjournalen

- L. Lemos da Silva, K. Lee, S. Petrick, M. Etter, A. Schökel, C. G. Chaves, N. Olivera da Silva, K. V. Lalitha, G. Picht, M. J. Hoffmann, *Uncovering the symmetry of the induced ferroelectric phase transformation in polycrystalline barium titanate*, Journal of Applied Physics **2021**, 130, 234101.
doi:10.1063/5.0068703
- S. Petrick, M. Habrik, M. Götz, H. Röhm, C. Sprau, C. Bucharsky, M. J. Hoffmann, A. Colsmann, *Synthesis of compact TiO₂ electron transport layers by thermal conversion of titanium-isopropoxide for photovoltaic applications*, in Vorbereitung
- S. Petrick, H. Röhm, I. Simsek, C. Bucharsky, M. J. Hoffmann, A. Colsmann, *Absorption and photovoltaic response of sol-gel derived Bismuthferrite thin-films*, in Vorbereitung
- S. Petrick, M. Habrik, L. Brauer, M. J. Hoffmann, A. Colsmann, *Absorption and photovoltaic response of B-site substituted Bismuthferrite thin-films*, in Vorbereitung

Vorträge auf internationalen Konferenzen

- S. Petrick, C. Bucharsky, H. Röhm, M. J. Hoffmann, A. Colsmann, *Solution processed BiFeO₃ thin-films for photovoltaic applications*, 97th DKG Annual Meeting, **2022**, Virtual Conference.

Posterpräsentationen auf Fachtagungen

- S. Petrick, C. Bucharsky, H. Röhm, M. J. Hoffmann, A. Colsmann, *Perovskite-inspired photovoltaics: BiFeO₃ thin-films for light harvesting*, 9. Jahrestagung des KIT-Zentrum Energie, **2022**, Karlsruhe, Deutschland.

-
- S. Petrick, C. Bucharsky, H. Röhm, M. J. Hoffmann, A. Colsmann, *Perovskite-inspired photovoltaics: BiFeO₃ thin-films for light harvesting*, Materials Day, **2022**, Karlsruhe, Deutschland.
 - S. Petrick, H. Röhm, A. Colsmann, *Solution processed BiFeO₃ thin-films for photovoltaic applications*, Ideenwettbewerb zum Thema „Energie und Umwelt - Meine Idee für morgen“ im Rahmen des Symposiums Energie-Campus 2022, **2022**, Stuttgart, Deutschland.
 - O. Wenzel, S. Petrick, A. Zintler, H. Störmer, M. J. Hoffmann and D. Gerthsen. *Unraveling the Structural Properties of Bi(Fe_{1-x}Cr_x)O₃ Thin Films*, Microscopy Conference (MC), **2023**, Darmstadt. <https://www.microscopy-conference.de/>.
 - S. Petrick, L. Brauer, M. Habrik, M. J. Hoffmann, A. Colsmann, *Gap state engineering of BiFeO₃ thin-films for visible light harvesting*, 10. Jahrestagung des KIT-Zentrum Energie, **2023**, Karlsruhe, Deutschland.

Betreute studentische Arbeiten

- Clemens Feucht, *Einfluss von Temperaturgradienten bei der Herstellung von MAPbI₃ Solarzellen*, Bachelorarbeit in Elektro- und Informationstechnik, 2020
- Marc Wipfler, *Trocknung von BiFeO₃ Gel-Dünnschichten für flüssigprozessierte keramische Solarzellen*, Bachelorarbeit in Elektro- und Informationstechnik, 2022
- Moritz Lauser, *Photonisches sintern von BiFeO₃ Dünnschichten für keramische Solarzellen*, Bachelorarbeit in Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, 2021
- Moritz Götz, *Synthese und Deposition von TiO₂ Dünnschichten*, Bachelorarbeit in Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, 2022
- Marcel Habrik, *Metallorganische Präkursoren zur Synthese von lichtabsorbierenden Bi(Fe,Mn)O₃-Dünnschichten*, Masterarbeit in Elektro- und Informationstechnik, 2022
- Linus Brauer, *B-Platz Substitution von Fe mit Co, Cu, Ni und Zn in BiFeO₃*, Bachelorarbeit in Elektro- und Informationstechnik, 2023

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Elektromagnetische Strahlung	3
2.1.1	Maxwell-Gleichungen	3
2.1.2	Strahlungsenergiebereiche - Sonnenspektrum und Atmosphäre . . .	6
2.1.3	Beugung und Interferenz	9
2.2	Atom Modell	12
2.3	Anorganische Festkörper	15
2.3.1	Kristalline Materialien	15
2.3.2	Elektronische Eigenschaften von Kristallen	19
2.4	Kristallwachstum und Defekte	26
2.5	Wechselwirkung von Strahlung mit Materie	31
2.5.1	Absorption und Streueffekte	31
2.5.2	Halbleiter unter Beleuchtung	33
2.6	Kennzahlen von Solarzellen	34
3	Methoden und Charakterisierung	39
3.1	UV-Vis-NIR Spektroskopie	39
3.2	Externe Quanteneffizienz Messung	41
3.3	Messungen unter dem Solarsimulator	43
3.4	Röntgendiffraktometrie	46
3.5	Elektronenstrahlmikroskopie	50
3.6	Bildverarbeitung	53
3.7	Methoden optischer und elektrischer Bandlückenbestimmung	56
4	Materialien und Synthese	61
4.1	Präkursoren	63
4.1.1	Metall-Nitrat-Hydrate	64
4.1.2	Aufbereitung von Bergbauprodukten zu Metall-Nitrat-Hydraten für die Synthese von Bismutferrit (BFO)	68

4.1.3	Metall-Isopropoxide	69
4.2	Synthese	70
4.2.1	Wässrige Nitrat-Route zur Synthese keramischer Materialien	70
4.2.2	Isopropoxid-Route	72
4.3	Eigenschaften von Titandioxid	74
4.4	Bismutferrit (BFO)	78
4.5	Fluor-dotierte SnO ₂ Kalk-Natron-Silikatglas-Substrate	81
5	Herstellung keramischer Schichtstapel	85
5.1	Strukturierung von FTO-Substraten	86
5.2	Titandioxid Dünnschichtabscheidung	88
5.3	Herstellung keramischer Dünnschichten	89
6	Ergebnisse und Diskussion	93
6.1	Sol-Gel-Synthese von Bismutferrit-Dünnschichten	93
6.2	Titandioxid-Dünnschicht Synthese	101
6.3	Bismutferrit-Absorberschichten in einer Bauteilarchitektur	119
6.4	B-Platz-Substitution von Fe mit Übergangsmetallen in Bismutferrit	135
6.4.1	Kristallphasenanalyse der B-Platz substituierten Bismutferrite	139
6.4.2	Absorption, optische Bandlückenbestimmung und elektrische Vali- dierung	144
6.4.3	Kristalldefekte in B-Platz substituiertem Bismutferrit und ihr Ein- fluss auf elektrische Materialeigenschaften	155
6.4.4	Kombinierte A- und B-Platz-Substitution von Bismutferrit mit Cal- cium und Kupfer	158
7	Zusammenfassung und Ausblick	161
A	Appendix	169

1 Einleitung

Anorganische Pigmente dienen schon seit der Jungsteinzeit als Pigmente für Höhlenmalereien und finden auch heute noch Anwendungen in Farben für das Kunsthandwerk und den Bau, Tonkeramik, Zahnpasta und vielem mehr.[1, Kap. 1], [2] In der Natur treten anorganische Pigmente als Metall-Oxid- und Metall-Sulfid-Verbindungen auf. Die Farbe dieser Verbindungen ist aus physikalischer Sicht durch vier verschiedene Absorptionsmechanismen definiert: Den elektronischen Übergängen zwischen Valenz- und Leitungsband eines Halbleiters, den im Feld von Liganden aufgespaltenen elektronischen Übergängen zwischen d- oder f-Orbitalen bei Nebengruppenmetallkomplexen, Ladungstransfer-Zuständen (engl. *CT-states*) zwischen Ligand und Metallen oder Metallen und den elektronischen Übergängen zwischen Molekülorbitalen. Neben diesen physikalischen Eigenschaften ist der Farbeindruck unter anderem auch von Partikelgrößen der Pigmente, Kristallphasenreinheit, Partikelanordnung und der lichtreflektierenden Oberfläche abhängig.[1, Kap. 2] Nicht alle der physikalischen Absorptionsmechanismen erzeugen bei ihrer Anregung bewegliche Ladungsträger. Ob die Ladungsträger beweglich oder gebunden sind, ist abhängig von der Energie der optischen Anregung, der vorliegenden Zustandsdichte für den Ladungsträgertransport und der effektiven Masse der Ladungsträger, die in die Ladungsträgermobilität eingeht.

Ein Kernziel der Photovoltaik sind Absorbermaterialien mit optimaler Absorption des Sonnenlichts. Metall-Oxid-Verbindungen mit halbleitenden Eigenschaften stellen aufgrund ihrer spektralen Anpassbarkeit des Absorptionsspektrums eine vielversprechende Materialklasse für diese Anwendung dar. Zur effektiven Stromerzeugung sind jedoch freie Ladungsträger notwendig. Mittels epitaktischer Kristallwachstumsverfahren konnten bereits Dünnschichten aus Bismutferrit erzeugt werden, die die grundlegende Eignung des Materials für die Anwendung in der Photovoltaik demonstrieren.[3] Die Perowskit-Kristallstruktur (ABO_3) von Bismutferrit zeigt eine hohe Toleranz für die Substitution von Atomen auf den A- und B-Plätzen der Einheitszelle des Kristalls. Damit bieten Bismutferrite einen großen Freiheitsgrad für das Maßschneiden des Absorptionsspektrums, welche mit einer Änderung der elektrischen Eigenschaften einhergeht und damit einer

Analyse dieser bedarf. Im Hinblick auf die konkurrierenden neuartigen Solarzellentechnologien in Abbildung 1.1 bieten Bismutferrite das Potential eines ungiftigen Absorbers mit hoher Materiallebensdauer. Die Keramiksynthese mittels Sol-Gel-Verfahren ermöglicht eine Absenkung der Prozesstemperaturen und die Abkehr von komplexen epitaktischen Depositionsverfahren zur Herstellung der keramischen Dünnschichten. Diese Arbeit hat

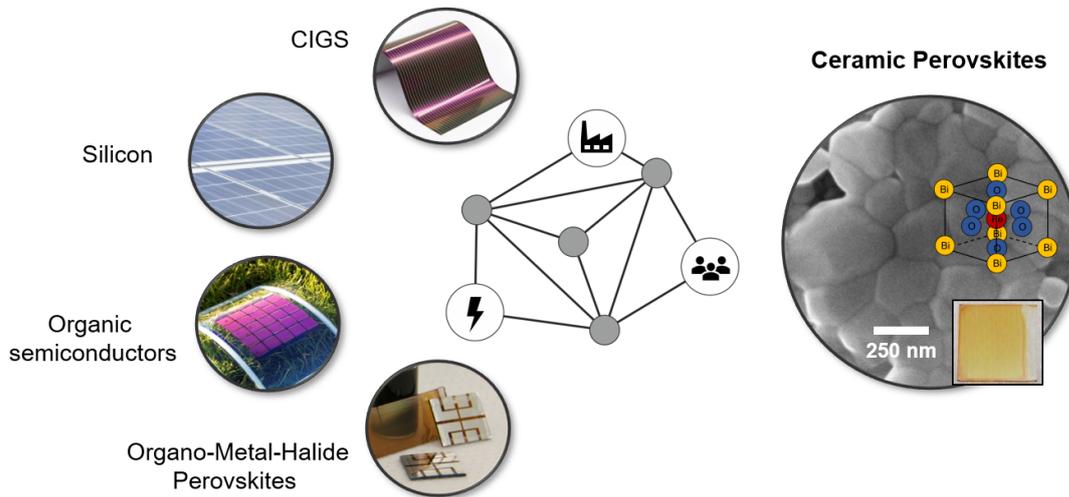


Abbildung 1.1: Übersicht über diverse photovoltaische Technologien und ihre Absorber.

zum Ziel, eine flüssigprozessierte Syntheseroute für Bismutferrit-Dünnschichten zu entwickeln und dabei hinsichtlich Umweltverträglichkeit, Energie- und Materialverbrauch optimal zu agieren. Weiter werden Kriterien für die Bewertung der spektralen Anpassung des Absorptionsspektrums für das Potenzial der Materialien in der Anwendung als Absorber von Solarzellen erarbeitet. Die Entwicklung einer Solarzellenarchitektur, die kompatibel zu industriellen Druckprozessen ist, ermöglicht sowohl die optische als auch die elektrische Charakterisierung der Absorber und könnte neuartige Materialien für die Photovoltaik hervorbringen.

2 Grundlagen

Als Basis für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Synthesen und Analysen werden in diesem Kapitel einige grundlegende Eigenschaften von elektromagnetischer Strahlung und anorganischen Festkörpern betrachtet.

2.1 Elektromagnetische Strahlung

Der für diese Arbeit relevanteste Spektralbereich elektromagnetischer Strahlung ist das sichtbare Sonnenspektrum. Neben der Vorstellung der Eigenschaften dieses Spektrums führt dieses Kapitel die Effekte von Beugung und Interferenz ein, deren mathematische Beschreibung nicht nur für diesen, sondern für den gesamten Strahlungsenergiebereich gilt. Die folgenden Ausführungen orientieren sich an den Standardwerken *Fundamentals of Optics and Photonics* von Saleh et al. und *Microwave engineering* von Pozar et al.[4, 5]

2.1.1 Maxwell-Gleichungen

Die mathematische Beschreibung der Ausbreitung und des Leistungstransports elektromagnetischer Strahlung beruht auf den Maxwell-Gleichungen und den daraus abgeleiteten Wellengleichungen. Die Maxwell-Gleichungen beschreiben den grundlegenden Zusammenhang zwischen elektrischem und magnetischem Feld, elektrischen Ladungen und Stromfluss. Die Divergenz des elektrischen Feldes führt den Ursprung des Feldes auf elektrische Ladungen durch die Ladungsträgerdichte ρ zurück (siehe Gleichung 2.1). Da es keine zu Elektronen äquivalenten magnetischen Ladungsträger gibt, ergibt sich die Divergenz des magnetischen Feldes zu Null (siehe Gleichung 2.3). Da per Definition die Divergenz der Rotation eines Vektorfeldes \vec{A} immer null ist ($\nabla \cdot \nabla \times \vec{A} = 0$), lässt sich aus Gleichung 2.4 die Kontinuitätsgleichung herleiten. Diese besagt, dass Ladungsträger erhalten bleiben und durch einen Stromfluss transportiert werden. Die Wellengleichungen für elektrische und magnetische Felder entsprechen den zweiten Ableitungen der Gleichungen 2.2 und 2.4.

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon} \quad (2.1)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (2.2)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (2.3)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{B} = \mu \left(\vec{j} + \epsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right) \quad (2.4)$$

Zunächst soll die Wellengleichung in allgemeiner Form in Gleichung 2.5 betrachtet werden. Die Permeabilität μ und Permittivität ϵ , bestehend aus den entsprechenden Konstanten im Vakuum μ_0 und ϵ_0 sowie Beiträgen des Ausbreitungsmediums berücksichtigt durch μ_r und ϵ_r , können in der Ausbreitungsgeschwindigkeit c_{Med} , wie in Gleichung 2.6 dargestellt, zusammengefasst werden.

$$\Delta \vec{A} = \frac{1}{c_{\text{Med}}^2} \cdot \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} \quad (2.5)$$

$$c_{\text{Med}} = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_r \mu_r} \sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} = c_0 \cdot \frac{1}{\sqrt{\epsilon_r \mu_r}} = \frac{c_0}{n} \quad (2.6)$$

Die Materialbeiträge des Mediums μ_r und ϵ_r definieren in Gleichung 2.7 den Brechungsindex n . Anders betrachtet ergibt sich der Brechungsindex eines Mediums auch durch das Verhältnis der Ausbreitungsgeschwindigkeit innerhalb des Mediums zu der Ausbreitungsgeschwindigkeit im Vakuum.

$$n = \sqrt{\epsilon_r \mu_r}, \quad n_i = \frac{c_0}{c_i} \quad (2.7)$$

Die Wellengleichungen für elektrische und magnetische Wellen lassen sich jeweils durch die zweite Ableitung der Gleichungen 2.2 und 2.4 bestimmen. Dabei lassen sich bei Betrachtung eines quellen freien, linearen, isotropen und homogenem Mediums die Annahmen $\rho = 0$, $\vec{j} = \sigma \vec{E} = 0$ und $\mu = \text{const}$ treffen. Die zweiten Ableitungen der Maxwell-Gleichungen unter Berücksichtigung der Annahmen ergeben Gleichung 2.8 und 2.9.

$$\Delta \vec{E} = \mu_0 \epsilon_0 \epsilon_r \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \quad (2.8)$$

$$\Delta \vec{B} = \mu_0 \epsilon_0 \epsilon_r \frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial t^2} \quad (2.9)$$

Die Wellengleichungen können mit verschiedenen Ansätzen gelöst werden. Für alle folgenden Lösungsansätze wird eine Zeitabhängigkeit der Form $e^{j\omega t}$ zugrunde gelegt. Die elementarste Lösung beschreibt eine kugelförmige Ausbreitung der Welle ausgehend von

einem Punkt im Raum (siehe Gleichung 2.10). Diese Lösung der Wellengleichung wird auch als Elementarwelle bezeichnet.

$$\vec{E}_{\text{Kugel}} = \frac{1}{r} \cdot \vec{E}_0 \cdot e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (2.10)$$

Ein weiterer Lösungsansatz der Wellengleichungen sind ebene Wellen. Der Lösungsansatz kugelförmiger Ausbreitung lässt sich für $r \rightarrow \infty$ näherungsweise in eine ebene Welle überführen. Mathematisch erlaubt dieser Lösungsansatz weitergehende Berechnungen in ihrer Komplexität zu reduzieren. Die Ausbreitung einer ebenen Wellenfront wird durch Gleichung 2.11 beschrieben. Der Wellenvektor \vec{k} (siehe Gleichung 2.12) steht senkrecht auf der Wellenfront und gibt ihre Ausbreitungsrichtung durch den Einheitsvektor \vec{e}_k an. Der Betrag des Wellenvektors steht dabei in reziprokem Verhältnis zur Wellenlänge λ . Die Zeitabhängigkeit der Propagation ist durch die Kreisfrequenz ω berücksichtigt, welche anhand Gleichung 2.13 über die Frequenz f definiert ist.

$$\vec{E}_f(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \cdot e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (2.11)$$

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \vec{e}_k \quad (2.12)$$

$$\omega = 2\pi f \quad (2.13)$$

Ein grundlegender Fall für die Ausbreitung einer Wellenfront ist eine Veränderung des Ausbreitungsmediums. Das einfachste Szenario ist hierbei der senkrechte Einfall auf eine Grenzfläche zwischen zwei Medien unterschiedlichen Brechungsindexen. Bei dem Übergang von einem Medium in das Andere wird an der Grenzfläche ein Teil der ebenen Wellenfront reflektiert. Der fortlaufende Anteil kann weiterhin durch den Ausdruck in Gleichung 2.11 beschrieben werden. Der Reflektierte Anteil wird als rücklaufende Welle bezeichnet und die Richtungsänderung entsprechend durch einen Vorzeichenwechsel des Exponenten berücksichtigt (siehe Gleichung 2.14). Die beiden Anteile werden somit als fortlaufende (\vec{E}_f) und rücklaufende Welle (\vec{E}_r) betrachtet.

$$\vec{E}_r(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \cdot e^{+i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (2.14)$$

Die bisher eingeführten mathematischen Zusammenhänge erlauben die Beschreibung der Ausbreitung von elektromagnetischen Wellen basierend auf den grundlegenden Gesetzen der Elektrodynamik. Im folgenden Kapitel wird nun der Bezug zum Leistungstransport hergestellt und die Anwendung dieser Theorie auf verschiedene Strahlungsenergiebereiche angewendet.

2.1.2 Strahlungsenergiebereiche - Sonnenspektrum und Atmosphäre

Mithilfe der in Kapitel 2.1.1 eingeführten Wellengleichungen lässt sich die Ausbreitung elektromagnetischer Strahlung beschreiben. Die dabei transportierte Strahlungsenergie wird über elektromagnetische Felder transportiert. Die Richtung und die Dichte des Energietransports lassen sich durch den Poynting-Vektor \vec{S} , bestehend aus dem Kreuzprodukt der elektrischen und magnetischen Feldstärke \vec{E} bzw. \vec{H} , beschreiben (siehe Gleichung 2.15). Die magnetische Flussdichte \vec{B} ist dabei durch $\vec{B} = \mu_0 \mu_r \vec{H}$ definiert.

$$\vec{S} = \vec{E} \times \vec{H} \quad (2.15)$$

Albert Einstein fand 1909 im Zuge der Entdeckung des photoelektrischen Effektes heraus, dass sich die Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit einem Festkörper nicht nur mit der Wellentheorie beschreiben lässt. Die durch elektromagnetische Wellen transportierte Energie ist quantisiert. Gleichung 2.16 definiert die Energie eines solchen Energiequants, der im folgenden als Photon bezeichnet wird.[4]

$$E_{\text{ph}} = h \cdot f = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (2.16)$$

Die Energie eines Photons steht im Zusammenhang mit dessen Frequenz f bzw. seiner Wellenlänge λ zusammen (siehe Gleichung 2.16). Eine der größten natürlichen Strahlungsquellen ist die Sonne. In ihrem Kern findet Kernfusion statt, die Energie erzeugt. Über unzählige Absorptions- und Re-Emissionsprozesse wird diese Energie innerhalb einer Dauer von 170.000 Jahren an die Oberfläche der Sonne transportiert und in das Weltall abgestrahlt. Näherungsweise entspricht dieses Spektrum dem Emissionsverhalten eines schwarzen Strahlers. Durch Anwendung des Schwarzkörperstrahler-Modells auf das Sonnenspektrum im Weltall kann die Oberflächentemperatur der Sonne auf 6000 K abgeschätzt werden.[6] Der Anteil der auf die Erde gelangenden Sonnenstrahlung wird durch Reflexions-, Streuungs- und Absorptionsprozesse der Erdatmosphäre beeinflusst. Abbildung 2.1 zeigt die Undurchlässigkeit der Atmosphäre in Abhängigkeit der Strahlungswellenlänge. Laut Gleichung 2.16 entsprechen kurze Wellenlängen dabei hohen Photonenenergien und lange Wellenlängen niedrigen Photonenenergien. Es wird ersichtlich, dass die Erdatmosphäre als Filter für hochenergetische Strahlung wie Gamma-, Röntgen- und UV-Strahlung agiert ($\lambda < 100 \text{ nm}$). Der Bereich sichtbaren Lichts und des nahen Infrarots wird, abgesehen von einzelnen Absorptionsbanden im Bereich von 100 nm bis 50 μm transmittiert. Der Großteil des Infrarotspektrums sowie Langwellenradiowellen werden nahezu vollständig absorbiert. Im Gegensatz dazu können Radiowellen durch die Atmosphäre transmittiert

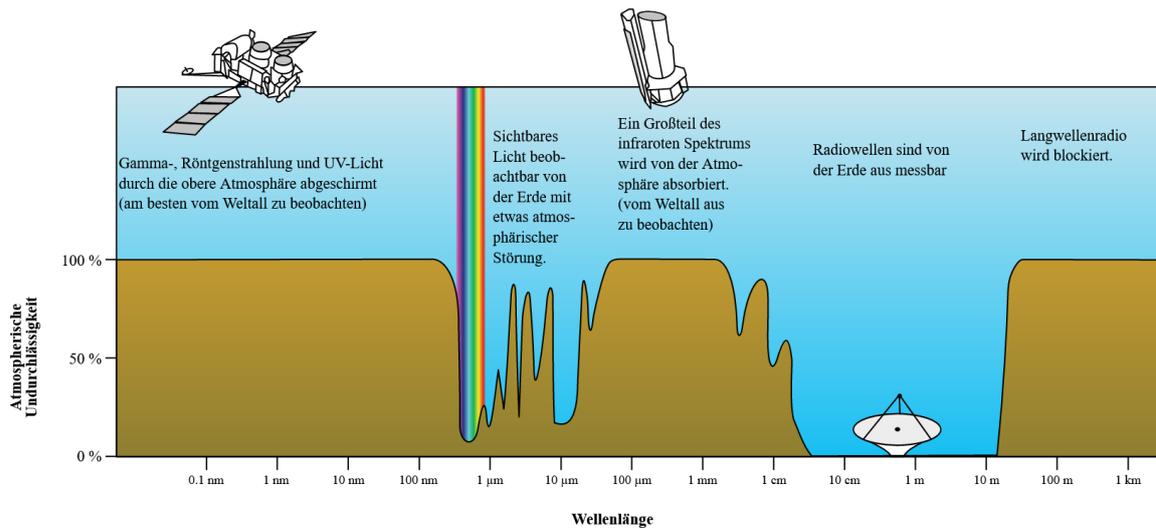


Abbildung 2.1: Darstellung der Durchlässigkeit der Erdatmosphäre für elektromagnetische Strahlung. Abbildung aus [7]

werden. Der Ursprung der Absorptionsbanden in der erdnahen Sonneneinstrahlung liegt in der Zusammensetzung der Atmosphäre. Die Erdatmosphäre besteht ausgehend von der Erdoberfläche aus fünf verschiedenen Zonen: der Troposphäre, Stratosphäre, Mesosphäre, Thermosphäre und Exosphäre. Die relevanten Zonen für die Erklärung der Absorptionsbanden sind die erdnahe Troposphäre, in der sich 80 % der Masse der Atmosphäre befindet, und die Stratosphäre.[8] Die Atmosphäre besteht aus einem Gemisch verschiedener Gase. Der Umgebungsdruck wird durch die Masse der Atmosphäre erzeugt und setzt sich aus Partialdrücken der einzelnen Gasarten mit Index i zusammen (siehe Gleichung 2.17).

$$p_{\text{ges}} = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_i \quad \text{mit } i \in \mathbb{N} \quad (2.17)$$

Laut der thermischen Zustandsgleichung für ideale Gase gilt für den Druck p der in Gleichung 2.18 definierte Zusammenhang zwischen dem Volumen V , der Gaskonstante R , Stoffmenge n und der Temperatur T .

$$p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} \quad (2.18)$$

In Tabelle 2.1 sind die Volumenanteile und die entsprechenden Partialdrücke der Gasanteile in der Troposphäre für trockene Luft in Meereshöhe aufgelistet. Der Effekt dieser Zusammensetzung und der Luftfeuchtigkeit wird in Abbildung 2.2 deutlich. Die Abbildung zeigt das Sonnenspektrum vor und nach dem Eintritt in die Erdatmosphäre. Die erste Absorptionsbande des Sonnenspektrums im Infrarotbereich unterhalb von $\lambda = 2000$ nm wird

Tabelle 2.1: Auflistung der Volumenanteile und Partialdrücke der relevanten Gaskomponenten trockener Luft in Meereshöhe nach DIN ISO 2533. Für feuchte Luft muss der Wasserdampfdruck von dem Luftdruck abgezogen werden und der Restdruck unter den Gasen im Verhältnis ihrer Anteile in trockener Luft aufgeteilt werden.[9]

Komponente	Volumenanteil (%)	Partialdruck (kPa)
Luft	100	101.325
Stickstoff	78.09	79.13
Sauerstoff	20.95	21.23
Argon	0.927	0.939
Kohlenstoffdioxid	0.039	0.039

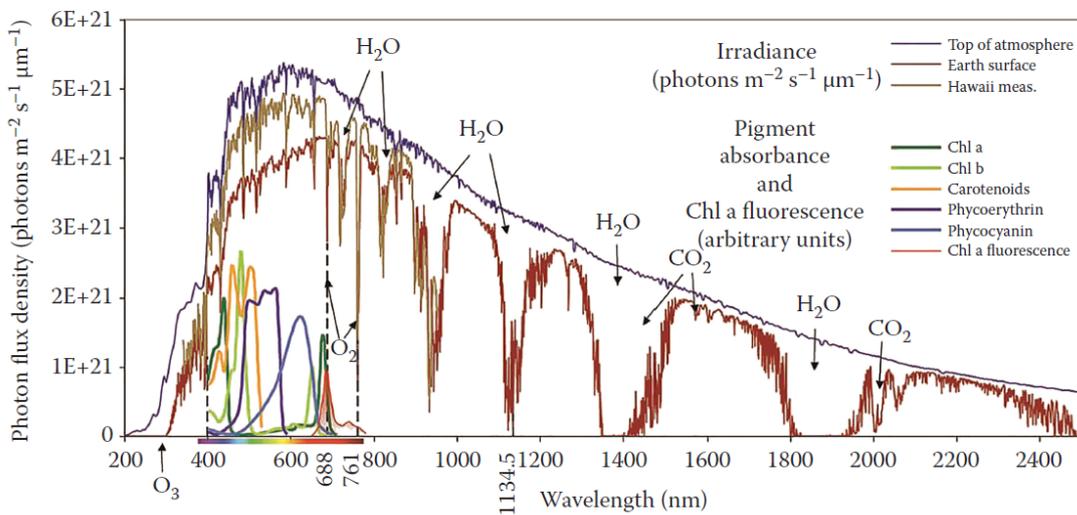


Abbildung 2.2: Die Abbildung zeigt das Spektrum der Sonne außerhalb der Erdatmosphäre und die Veränderung der Einstrahlung durch Absorption verschiedener Gase der Erdatmosphäre. Eine Abschätzung der Absorptionsspektren von Pigmenten der Photosynthese ist im Wellenlängenbereich von 400 bis 800 nm abgebildet. Abbildung aus [10]. Mit freundlicher Genehmigung der Mary Ann Liebert, Inc., Copyright 2007.

durch die molekulare Absorption von CO₂ verursacht. Sauerstoff Moleküle (O₂) sorgen für Absorption bei den Wellenlängen 688 und 761 nm. Der hochenergetische Strahlungsanteil sorgt in der Stratosphäre für Ozonbildung durch die Anregung von Sauerstoff. Dies führt zu der bereits diskutierten Filterwirkung der Erdatmosphäre im Wellenlängenbereich von $\lambda < 200$ nm. Alle weiteren Absorptionsbanden des Sonnenspektrums werden von Wasserdampf verursacht. Da sich das Sonnenspektrum während des Tages aufgrund des sich verändernden Einstrahlwinkels der Sonne an einem Ort verändert, sowie an verschiedenen Orten leichte Unterschiede aufweist, wurde der globale Standard AM1.5G für das Sonnenspektrum festgelegt. Der Air-Mass-Index (AM) berücksichtigt die spektralen Veränderungen der Sonneneinstrahlung durch Streu-, Reflexions- und Absorptionsprozes-

se, sowie die optische Weglänge durch die Atmosphäre. Das Standardsonnenspektrum tritt bei einem Zenitwinkel von 48° auf und besitzt eine Intensität von 1000 W/m^2 . Zenitwinkel und Intensität entsprechen den Bedingungen in Frühjahr und Herbst. Unterschiede zwischen Sommer und Winter gleichen sich statistisch aus und erlauben die Annahme des Standardspektrums als Jahresmittel. Treffen die elektromagnetischen Wellen der Sonnenstrahlung nach Durchtritt der Atmosphäre auf Solarzellen, spielen neben Reflexions- und Absorptionsprozessen auch die elementaren Welleneffekte Beugung und Interferenz eine wichtige Rolle.

2.1.3 Beugung und Interferenz

Kohärenz ist eine Eigenschaft von Licht und stellt eine Bedingung für das Auftreten von Interferenz dar. Es wird zwischen zeitlicher und räumlicher Kohärenz unterschieden. Licht ist zeitlich kohärent, wenn es einen Gangunterschied durch einen verlängerten optischen Pfad erfährt und dennoch nach Zusammenführung beider Strahlengänge zu Interferenz kommt. Räumliche Kohärenz besteht bei Licht gleichen optischen Pfads, dass an räumlich getrennten Spalten gebeugt wird und nach Interaktion der einzelnen Elementarwellen Interferenz zeigt. Ob Licht diese Bedingungen erfüllt, lässt sich anhand der Kohärenzzeit t_c und der Kohärenzlänge l_c in Gleichung 2.19 und 2.20 bestimmen.

$$t_c = \frac{1}{\Delta f} = \frac{l_c}{c} \quad (2.19)$$

$$l_c = \frac{\lambda_0^2}{\Delta \lambda} \quad (2.20)$$

Dabei gilt für einen definierten Bereich, je schmalbandiger das Spektrum ist, desto länger ist die Kohärenzzeit. Ein schmalbandiges Spektrum zeigt beispielsweise räumliche und zeitliche Kohärenz. Ein breites Spektrum ist nur räumlich kohärent. Grund dafür ist die Dispersionsrelation, die die Wellenlängenabhängigkeit der Ausbreitungsgeschwindigkeit c im Medium beschreibt. Dadurch können sich für breitbandige Spektren zeitliche Ausbreitungsunterschiede ergeben, die die Kohärenzzeit überschreiten.

Trifft räumlich kohärentes Licht auf einen Einfachspalt werden die auftreffenden Wellenfronten gebeugt. Hinter dem Spalt erfolgt die Ausbreitung kugelförmig. Dadurch kommt es zur Überlagerung der Elementarwellen und in Abhängigkeit des Gangunterschieds zu konstruktiver oder destruktiver Interferenz. Die entstehende Intensitätsverteilung für Beugung an einem Einfachspalt, Doppelspalt und einem Gitter wird nun zunächst für monochromatisches Licht hergeleitet. Ausgangspunkt ist dabei die Proportionalität

der Intensität zu dem Betragsquadrat der fouriertransformierten Spaltfunktion (siehe Gleichung 2.21). Diese Fouriertransformierte ist abhängig von der Wellenzahl k_x , die durch den Winkel Θ und die Wellenlänge λ definiert ist.

$$I \sim |\mathcal{F}\{\rho(x)\}(k_x)|^2 \quad \text{mit} \quad k_x = k \cdot \sin(\Theta) \quad \text{und} \quad k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (2.21)$$

Mathematisch lässt sich eine rechteckige Blende der Breite b durch die Spaltfunktion $\rho_{\text{ES}}(x)$ beschreiben. Die Funktion in Gleichung 2.22 gibt dabei die Verteilung emittierender Punkte im Raum an. Die Fouriertransformierte ergibt sich damit anhand von Gleichung 2.23 zu einer sinc-Funktion in Abhängigkeit der Wellenzahl und der Spaltbreite.

$$\rho_{\text{ES}}(x) = \text{rect}_a\left(\frac{x}{b}\right) = \begin{cases} 1 & -\frac{b}{2} < x < \frac{b}{2} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (2.22)$$

$$\mathcal{F}\{\rho_{\text{ES}}(x)\}(k_x) = A \cdot \frac{\sin(k_x \frac{b}{2})}{k_x \frac{b}{2}} = A \cdot \text{sinc}\left(k_x \frac{b}{2}\right) \quad (2.23)$$

Die Einfachspaltfunktion lässt sich durch eine Faltung mit der Summe zweier Dirac-Impulse für die mathematische Beschreibung eines Doppelspalts mit Spaltabstand a nutzen (siehe Gleichung 2.24). Die Fouriertransformierte der Doppelspaltfunktion in Gleichung 2.25 ergibt sich damit zu einer um einen Interferenzterm erweiterten Form des Ausdrucks für einen Einfachspalt.

$$\rho_{\text{DS}}(x) = \rho_{\text{ES}}(x) * \left(\delta\left(x - \frac{a}{2}\right) + \delta\left(x + \frac{a}{2}\right) \right) = \begin{cases} 1 & -\frac{b}{2} < x < \frac{b}{2} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (2.24)$$

$$\mathcal{F}\{\rho_{\text{DS}}(x)\}(k_x) = \mathcal{F}\{\rho_{\text{ES}}(x)\}(k_x) \cdot \mathcal{F}\left\{\delta\left(x - \frac{a}{2}\right) + \delta\left(x + \frac{a}{2}\right)\right\}(k_x)$$

$$\mathcal{F}\{\rho_{\text{DS}}(x)\}(k_x) = A \cdot \text{sinc}\left(k_x \frac{b}{2}\right) \cdot B \cdot \cos\left(k_x \frac{a}{2}\right) \quad (2.25)$$

Durch Anwendung von Gleichung 2.21 mit $(A \cdot B)^2 = I_0$ und Ersetzen von k_x lässt sich der in Gleichung 2.26 dargestellte Ausdruck für die Intensitätsverteilung der an einem Doppelspalt gebeugten Wellenfronten formulieren.

$$I(\Theta) = I_0 \cdot \text{sinc}^2\left(\frac{2\pi}{\lambda} \cdot \sin(\Theta) \cdot \frac{b}{2}\right) \cdot \cos^2\left(\frac{2\pi}{\lambda} \cdot \sin(\Theta) \cdot \frac{a}{2}\right) \quad (2.26)$$

Ähnlich wie bei der Erweiterung von der Betrachtung eines Einfachspalts zu einem Doppelspalt, stellt ein periodisches Gitter eine Erweiterung des Doppelspalts dar. Durch eine Anpassung des Interferenzterms, der mit der Intensitätsverteilung eines Einfachspalts multipliziert wird, kann das Beugungsverhalten eines Gitters beschrieben werden. Gleichung 2.27 zeigt den Term für die Intensitätsverteilung der Beugung an einem Gitter mit periodischen Spaltabständen d , einer Spaltbreite b und der Spaltanzahl N .

$$I(\Theta) = \frac{I_0}{N^2} \cdot \left(\frac{\sin \left(N \pi \frac{d}{\lambda} \sin(\Theta) \right)}{\sin \left(\pi \frac{d}{\lambda} \sin(\Theta) \right)} \right)^2 \cdot \text{sinc}^2 \left(\pi \frac{b}{\lambda} \sin(\Theta) \right) \quad (2.27)$$

Die Position der Interferenzmaxima der Ordnung m lässt sich für senkrechten Einfall anhand von Gleichung 2.28 bestimmen.

$$\sin(\Theta) = \pm \frac{m \cdot \lambda}{d} \quad \text{mit} \quad m \in \mathbb{N}_0 \quad (2.28)$$

Die Beugung monochromatischer Strahlung an einem Gitter führt zu der Ausbildung eines Interferenzmusters, dass sich mit der Intensitätsverteilung $I(\Theta)$ beschreiben lässt. Die Beugung polychromatischer Strahlung an einem Gitter sorgt für eine räumliche Aufspaltung der beteiligten Wellenlängen. Für spektroskopische Anwendungen ist damit noch zusätzlich zu dem Fall des senkrechten Einfalls der Fall des Einfalls auf ein um den Drehwinkel α verdrehtes Gitters relevant. Abbildung 2.3 zeigt die Winkelnomenklatur für diesen Fall. Um die Positionen der Interferenzmaxima für eine bestimmte Wellenlänge λ zu berechnen, wird nun Gleichung 2.28 wie in Gleichung 2.29 angepasst. Anhand von Abbildung 2.3 ergeben sich die Winkel Θ_0 und Θ anhand Gleichung 2.30 und 2.31.

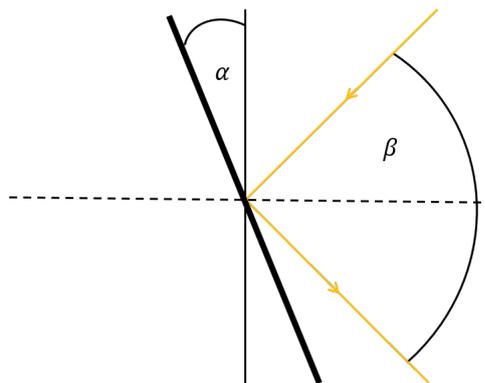


Abbildung 2.3: Winkelnomenklatur für die Berechnung der Positionen der Intensitätsmaxima im Fall des Einfalls auf ein verdrehtes Gitter.

$$\sin(\Theta) - \sin(\Theta_0) = \pm \frac{m \cdot \lambda}{d} \quad \text{mit } m \in \mathbb{N}_0 \quad (2.29)$$

$$\Theta_0 = \frac{\beta}{2} - \alpha \quad (2.30)$$

$$\Theta = \frac{\beta}{2} + \alpha \quad (2.31)$$

Die mathematische Beschreibung von Beugung und Interferenz am Gitter lässt sich auf alle Strahlungsenergiebereiche anwenden. Beispiele hierfür sind sichtbares Licht oder Röntgenstrahlung. Gitter können dabei künstliche periodische Mikrostrukturen oder kristalline Materialien sein.

2.2 Atom Modell

Nach der Betrachtung der Strahlung, die in ihrer kleinsten Einheit als in Photonen quantisierte Energie auftritt, wird in diesem Abschnitt die Quantisierung von Materialien in Atomen betrachtet und orientiert sich an den Werken *Bestandteile der Materie* von Bergmann et al. und *The discovery of the periodic table of the chemical elements* von Schmiermund et al..[11, 12]

Die ersten Ideen zu dem Aufbau der Atomstruktur stammen von Sir E. Rutherford (1871 - 1939) und beschreiben Atome als einen Kern mit positiver Ladung, der von Elektronen mit negativer Ladung umgeben ist. Heute ist bekannt, dass der Atomkern aus Protonen und den Kern stabilisierenden Neutronen besteht. Die Struktur der Atomhülle ist durch die darin vorhandenen Elektronen definiert und legt die Größe des Atomradius fest. Die Masse des Atoms befindet sich maßgeblich in dem Atomkern. Das Atommodell von Sir E. Rutherford wurde von N. Bohr 1913 um mehrere Postulate erweitert, die feste Umlaufbahnen der in der Atomhülle vorhandenen Elektronen annehmen. Je größer die Distanz zwischen Elektronenumlaufbahn und Kern, desto höher energetisch ist das Elektron. Für einen Übergang eines Elektrons zwischen zwei Umlaufbahnen muss der Energieunterschied in quantisierter Form entweder absorbiert oder emittiert werden. Nach Bohr werden die Elektronenumlaufbahnen als Elektronenschalen bezeichnet und von innen nach außen mit den Großbuchstaben K, L, M, N, O und P benannt. Abbildung 2.4 zeigt den Aufbau von Na in einem der Notation nach Bohr entsprechenden Schema. Die maximale Elektronenanzahl $N_{e,\max}$ innerhalb einer Schale ist entsprechend Gleichung 2.32 definiert.

$$N_{e,\max} = 2n^2 \quad (2.32)$$

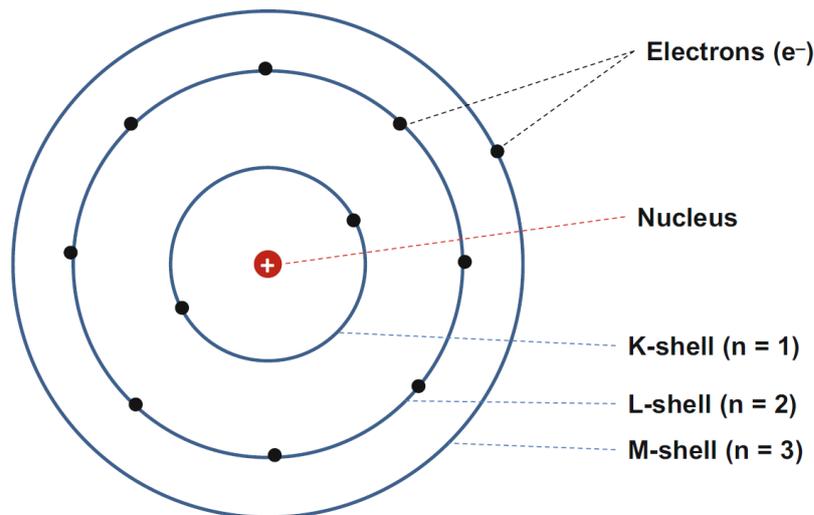


Abbildung 2.4: Schema des Atomaufbaus von Natrium (Na) nach N. Bohr. Abbildung aus [12]. Mit freundlicher Genehmigung von Springer Nature, Copyright 2022.

Dabei entspricht n der Nummer der Elektronenschale, die von innen nach außen gezählt wird.

A. Sommerfeld erweiterte und generalisierte um 1916 das von N. Bohr entwickelte Atommodell und führte dabei unter anderem die Quantenzahlen ein. Die Hauptquantenzahl entspricht der von Bohr eingeführten Nummerierung der Elektronenschalen. Die Nebenquantenzahl l bezeichnet die möglichen Drehimpulse der Elektronen innerhalb einer Elektronenschale. Der Bezeichnung der Elektronenschalen mit Buchstaben von Bohr folgend, werden für die Notation der Nebenquantenzahlen auch Buchstaben verwendet (siehe Gleichung 2.33). Die Magnetquantenzahl m stellt die Aufspaltung definierter Energieniveaus anhand der Einwirkung starker magnetischer Felder auf die Drehimpulse der Elektronen dar und nimmt dabei positive oder negative Werte im Bereich des Wertes der Nebenquantenzahl an ($m = -l, \dots, 0, \dots, +l$). Die Spinquantenzahl s charakterisiert den Eigendrehimpuls der Elektronen und kann nur die Werte $-\frac{1}{2}$ und $+\frac{1}{2}$ annehmen. Nach dem Prinzip von W. Pauli dürfen zwei Elektronen nicht die selbe Quantenzahlkonfiguration besitzen. Daraus ergeben sich die in Tabelle 2.2 zusammengefassten Kombinationen möglicher Quantenzahlen für die Zustände der Elektronen einer Schale sowie eine maximale Anzahl von Elektronen in einer Schale.

$$l = 0 \rightarrow s; \quad l = 1 \rightarrow p; \quad l = 2 \rightarrow d; \quad l = 3 \rightarrow f \quad (2.33)$$

Tabelle 2.2: Übersicht über mögliche Werte der sekundären Quantenzahl l , der magnetischen Quantenzahl m und der Spinquantenzahl s . Tabelle nach Schmiermund et al. [12]. Mit freundlicher Genehmigung von Springer Nature, Copyright 2022.

Level / Quantenzahl	l	m	s	max. Anzahl Elektronen
s	0	0	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	2
p	-1, 0, +1	-1, 0, +1	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	8
d	-2, -1, 0, +1, +2	-2, -1, 0, +1, +2	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	10
f	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	14

Um die Elektronenkonfiguration eines Elementes darzustellen wird zunächst die Hauptquantenzahl n notiert, gefolgt von dem Buchstaben der dem Wert der Nebenquantenzahl l entspricht. Die Anzahl der in dem entsprechendem Level vorhandenen Elektronen wird als Exponent notiert. Tabelle 2.3 listet die Elektronenkonfiguration einiger Elemente in der eingeführten Notation auf. Um die Darstellung der Elektronenkonfiguration zu verkürzen wird das vorhergehende Edelgas vor die Notation der individuellen Elektronenkonfiguration gesetzt. Heute ist bekannt, dass sich die Elektronen nicht wie von N. Bohr postuliert auf festen Umlaufbahnen bewegen sondern sich mit hoher Aufenthaltswahrscheinlichkeit in gewissen Bereichen um den Atomkern befinden. Diese Bereiche werden als Orbitale bezeichnet. Die Quantenzahlen geben dabei Aufschluss über die Größe (Hauptquantenzahl n), geometrische Form (Nebenquantenzahl l) und Orientierung (Magnetquantenzahl m) des Orbitals.[12]

Tabelle 2.3: Beispiele der Notation der Elektronenkonfiguration verschiedener Elemente des Periodensystems in ausführlicher und gekürzter Form. Tabelle nach Schmiermund et al. [12]. Mit freundlicher Genehmigung von Springer Nature, Copyright 2022.

Element	Elektronenkonfiguration	Kurzform
Wasserstoff (H)	$1s^1$	$1s^1$
Helium (He)	$1s^2$	$1s^2$
Beryllium (Be)	$1s^2 2s^2$	$[\text{He}]2s^2$
Sauerstoff (O)	$1s^2 2s^2 2p^4$	$[\text{He}]2s^2 2p^4$
Chlor (Cl)	$1s^2 2s^2 2p^4 3s^2 3p^5$	$[\text{Ne}]3s^2 3p^5$
Kalium (K)	$1s^2 2s^2 2p^4 3s^2 3p^6 4s^1$	$[\text{Ar}]4s^1$
Krypton (Kr)	$1s^2 2s^2 2p^4 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$	$[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^6$

2.3 Anorganische Festkörper

In dem vorhergehenden Abschnitt wurden Atome und ihr Aufbau als die kleinsten Bausteine der Materie eingeführt. Allgemein formuliert besteht Materie neben Atomen in ungeladener Form oft aus geladenen Ionen oder Atomen im Verbund eines Moleküls und kommt in den Aggregatzuständen gasförmig, flüssig und als Feststoff vor. Der Unterschied der Aggregatzustände findet sich in der kinetischen Energie der Bausteine. In gasförmigem Zustand bewegen sich Moleküle mit hoher kinetischer Energie durch den Raum, während im flüssigen Zustand eine geringere kinetische Energie vorliegt. Rund um den Siedepunkt sinkt die kinetische Energie der Gasmoleküle auf den Wert der Bindungsenergie zwischen den Molekülen. Bei weiterem Abkühlen führt dies zur Kondensation des Gases zur Flüssigkeit. Eine weitere Minimierung der kinetischen Energie kann durch die Bildung eines Feststoffes erreicht werden. Dabei streben alle Materialien einen kristallinen Zustand, der den Zustand geringster Energie darstellt, an. In manchen Fällen kann der kristalline Zustand auf Grund der Viskosität des flüssigen Zustands, der Schmelze, während der Abkühlung nicht erreicht werden. Da diese Festkörper keine Kristallstruktur ausbilden, werden sie als amorph bezeichnet. Ein Beispiel für einen solchen Festkörper ist Glas. Amorphe Festkörper besitzen statt einem definierten Schmelzpunkt T_S einen Erweichungsbereich dessen Beginn die Glasübergangstemperatur T_G kennzeichnet.[13] Der folgende Abschnitt legt die Grundlagen zur Beschreibung und Klassifizierung von Kristallen und orientiert sich an den Werken von Bochardt-Ott et al. und Spieß et al. [13, 14]

2.3.1 Kristalline Materialien

Zur Beschreibung von kristallinen Materialien wird die Periodizität dieser zur Vereinfachung der Darstellung genutzt. Dazu wird die Kristallstruktur in zwei Bestandteile abstrahiert, ein Rauggitter und die Einheitszelle. Das Rauggitter definiert Gitterpunkte in dem Abstand von Gitterkonstanten in drei orthogonale Raumrichtungen. Gleichung 2.34 definiert den Ortsvektor \vec{r} der anhand der Basisvektoren \vec{a}_1 , \vec{a}_2 und \vec{a}_3 mit den Faktoren $u, v, w \in \mathbb{Z}$ jeden Punkt des Gitters beschreiben kann.

$$\vec{r} = u \vec{a}_1 + v \vec{a}_2 + w \vec{a}_3 \quad (2.34)$$

Die Einheitszelle definiert über ihre Koordinaten die Positionen von Atomen in ihrem Inneren und stellt einen Körper dar, der per mathematischer Symmetrie-Operation auf alle Gitterpunkte abgebildet werden kann. Sämtliche abbildenden Operationen können

dabei anhand von Gleichung 2.35 mit der Rotationsmatrix Ω und dem Translationsvektor \vec{t} durchgeführt werden.

$$\vec{r}' = \Omega \vec{r} + \vec{t} \quad (2.35)$$

Abbildung 2.5 stellt schematisch dar, wie die Abbildung der Basis auf die einzelnen Gitterpunkte zu der Darstellung der Kristallstruktur führt. Eine grundlegende Eigenschaft des Kristallgitters ist die Translationsinvarianz. Nach A. Bravais sind alle möglichen Strukturen durch 14 verschiedene Gitter darstellbar. Abbildung 2.6 zeigt ein Schema der Bravaisgitter und deren Unterteilung in sieben Kristallsysteme.

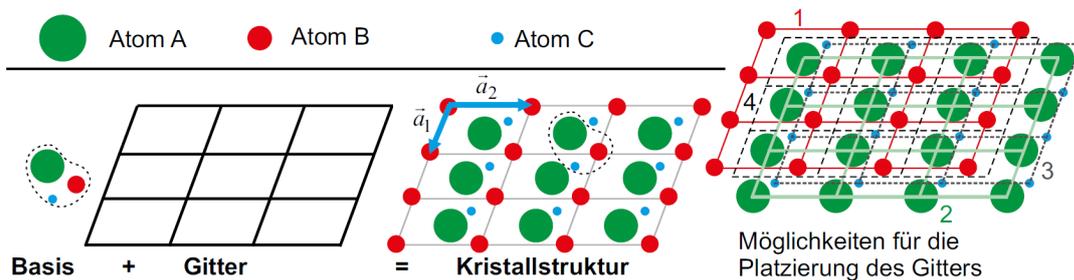


Abbildung 2.5: Darstellung der mathematischen Beschreibung eines Kristalls anhand eines Raumgitters und der sich periodisch wiederholenden Basis. Abbildung aus [14]. Mit freundlicher Genehmigung von Springer Nature, Copyright 2019.

Für die Betrachtung von Kristallorientierungen ergeben sich aus der Verbindung mehrerer Gitterpunkte sogenannte Gittergeraden, die durch ein Tripel u, v, w (siehe Gleichung 2.34) definiert sind. In der Praxis wird die Kristallorientierung mit einer weiteren Abstraktion der Gittergeraden, den Netzebenen angegeben. Abbildung 2.7a skizziert ein Beispiel einer durch drei Achsenabschnitte aufgespannten Netzebene. Anstatt die Koordinaten der Achsenabschnitte für die Beschreibung der Netzebene zu verwenden, werden die reziproken Achsenabschnitte verwendet und nach Suche des größten gemeinsamen Teilers q in die Millerschen Indices hkl überführt (siehe Gleichung 2.36 und 2.37).

$$H \propto \frac{1}{m}, \quad K \propto \frac{1}{n}, \quad L \propto \frac{1}{p} \quad (2.36)$$

$$\frac{H}{q} = h, \quad \frac{K}{q} = k, \quad \frac{L}{q} = l \quad (2.37)$$

Das Tripel (hkl) beschreibt die Lage der sich am nächsten zum Koordinatenursprung befindenden Netzebene einer Netzebenenchar. Abbildung 2.7b zeigt die Lage paralleler Netzebenen in einer 2-D-Projektion eines Raumgitters. Der Netzebenenabstand d_{hkl}

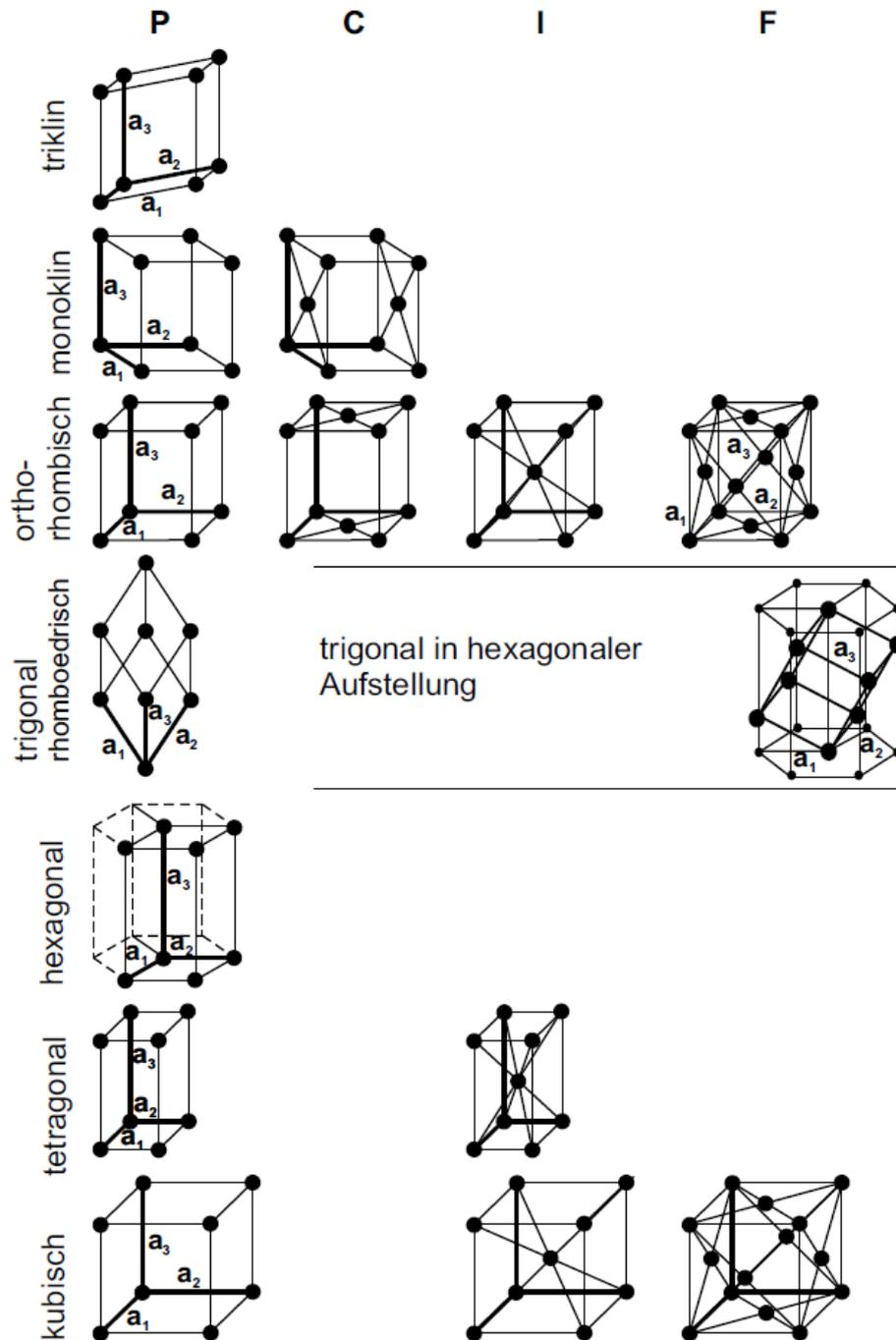


Abbildung 2.6: Schemas der 14 Bravaisgitter und ihrer Bezeichnung. Abbildung aus [14]. Mit freundlicher Genehmigung von Springer Nature, Copyright 2019.

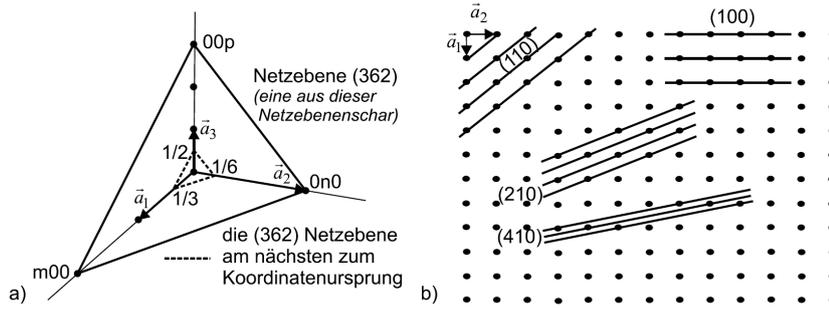


Abbildung 2.7: (a) Das Schema zeigt die Ableitung der Millerschen Indices (hkl) . (b) Parallele Scharen verschiedener Netzebenen in der Ebene \vec{a}_1, \vec{a}_2 . Abbildung aus [14]. Mit freundlicher Genehmigung von Springer Nature, Copyright 2019.

ergibt sich für ein orthorhombisches Kristallsystem aus geometrischen Beziehungen paralleler Netzebenen zu Gleichung 2.38.

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}} \quad (2.38)$$

Als Hilfsmittel für die Betrachtung von Röntgenbeugungserscheinungen wird das Kristallgitter oft in den reziproken Raum transformiert. In dem dabei resultierenden reziproken Gitter wurden die Netzebenen auf Punkte im reziproken Raum abgebildet. Die reziproken Gittervektoren werden üblicherweise mit einem $*$ markiert, erfüllen Gleichung 2.39 und stehen, wie in Gleichung 2.40 notiert, immer senkrecht auf der Netzebene (hkl) .

$$\vec{a}_1^* \perp \vec{a}_2, \vec{a}_3 \quad (2.39)$$

$$\vec{r}^* = h \vec{a}_1^* + k \vec{a}_2^* + l \vec{a}_3^* \perp (h, k, l) \quad (2.40)$$

Der Betrag eines reziproken Gittervektors entspricht dem Kehrwert des Netzebenenabstandes und auch das Volumen der Gitter V_a verhält sich reziprok. Durch die Transformation in den reziproken Raum lassen sich die physikalischen Eigenschaften des Kristalls in Gleichung 2.41 durch eine Fourierreihenentwicklung der Funktion $f(\vec{r})$ darstellen.

$$f(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} \tilde{f}_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (2.41)$$

Durch die Translationssymmetrie des Kristallgitters ist eine Periodizität gegeben und somit gilt in Gleichung 2.42 für beliebige \vec{k} und alle \vec{R} , dass $e^{i\vec{k}\vec{R}} = 1$ bzw. $\vec{k} \cdot \vec{R} = 2\pi n$ mit $n \in \mathbb{N}$.

$$f(\vec{r} + \vec{R}) = \sum_{\vec{k}} \tilde{f}_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{r}} e^{i\vec{k}\vec{R}} = f(\vec{r}) \quad (2.42)$$

Die Fourierkoeffizienten der Reihenentwicklung sind in Gleichung 2.43 definiert.

$$\tilde{f}_{\vec{k}} = \frac{1}{V_a} \int_{V_a} f(\vec{r}) e^{-2\pi i \vec{r} \cdot \vec{r}} dV \quad (2.43)$$

Die Entwicklung der den Kristall beschreibenden Funktion $f(\vec{r})$ als Fourierreihe ermöglicht für die Analyse von Röntgenbeugungsexperimenten die Definition eines Gitterkoeffizienten $G(\vec{r})$, dessen Faltung mit der Elektronendichtefunktion des Kristalls durch Fouriertransformation als Produkt berechnet werden kann. Das Ergebnis entspricht der Amplitude der am Kristall gestreuten Welle. Detailliertere Ausführungen hierzu sind in dem Buch *Moderne Röntgenbeugung* von Spieß et al. zu finden.[14] Aus mathematischer Sicht ergeben sich durch die Beschreibung des Kristallgitters im reziproken Raum vergleichbare Gitterinterferenzterme wie für die Betrachtung der Interferenzphänomene an optischen Gitterstrukturen aus Kapitel 2.1.3. Weiter besteht die theoretische Möglichkeit, mittels eines Röntgenbeugungsexperimentes die rückgestreute Amplitude zu bestimmen und bei bekanntem Gitterkoeffizienten Rückschlüsse auf die Elektronendichtefunktion des Kristalls zu ziehen.

2.3.2 Elektronische Eigenschaften von Kristallen

Bisher wurde vorwiegend die mathematische Beschreibung des Kristallgitters eingeführt und damit im Grunde die Positionen von Atomen beschrieben. In diesem Abschnitt werden die elektrischen Eigenschaften von kristallinen Materialien anhand der Ausführungen von Demtröder et al. und Ibach et al. betrachtet.[15, 16] Die im vorherigen Abschnitt erwähnte Elektronendichtefunktion des Kristalls setzt sich in ihrem Kern aus der Elektronendichtefunktion der einzelnen Atome zusammen. Durch ausnutzen der Symmetrieeigenschaften kann die Elektronendichtefunktion für die einzelnen Atome innerhalb der Einheitszelle in eine Funktion zusammengefasst werden und in einem weiteren Abstraktionsschritt für den gesamten Kristall beschrieben werden. Für ein einzelnes Atom ist die Elektronendichtefunktion proportional zu dem Betragsquadrat der Wellenfunktion, die als Lösung der stationären Schrödingergleichung in Einelektronennäherung mögliche Zustände eines Elektrons im Potential der Atomkerne und Elektronen beschreibt.

Die stationäre Schrödingergleichung ist mit der Wellenfunktion $\psi(\vec{r})$, dem Potential $V(\vec{r})$ und den Energieeigenwerten E in Gleichung 2.44 angegeben.

$$-\left(\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})\right)\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (2.44)$$

Aufgrund der Periodizität der Kristallstruktur ist auch das Potential $V(\vec{r})$ innerhalb des Kristalls periodisch. Dies führt zu der Bedingung in Gleichung 2.45.

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}) \quad (2.45)$$

Die Anwendung des Blochansatzes zur Lösung der stationären Schrödingergleichung nutzt die in Gleichung 2.46 aufgeführte Wellenfunktion. Die Periodizität des Potentials wird dabei innerhalb des Betrages der komplexen Funktion berücksichtigt. Konkret geschieht dies anhand der ortsabhängigen und periodischen Funktion $u(\vec{r})$, die eine höhere Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen in der Nähe der positiven Atomkerne modelliert.

$$\psi(\vec{r}) = u(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (2.46)$$

Mit diesem Ansatz kann die Schrödingergleichung gelöst und dadurch die entsprechenden Energieeigenwerte bestimmt werden. Liegt die Wellenlänge des Elektrons stark über der Periodizität des Gitters $\lambda \gg \vec{R}$, ist der Einfluss der Periodizität des Potentials auf die Elektronen gering und diese können als quasi-freie Elektronen behandelt werden. Der Wellenvektor von quasi-freien Elektronen unterliegt der Bedingung $\|\vec{k}\| \ll \|\frac{2\pi}{R}\|$. Damit ergeben sich die Energieeigenwerte durch Gleichung 2.47 als Lösung der Schrödingergleichung.

$$E = \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m}, \quad i = x, y, z \quad (2.47)$$

Ist der Betrag des Wellenvektors $\|\vec{k}\| \approx \|\frac{2\pi}{R}\|$, dann ist die Näherung durch ein freies Elektron hinfällig. Die Betrachtung des eindimensionalen Falles in Abbildung 2.8 mit der Gitterkonstante a zeigt auf, wie in diesem Fall die Reflexion der Wellenfunktion des Elektrons an den Atomrümpfen durch die Überlagerung einer hin- und rücklaufenden Welle (Gleichung 2.48) und damit zu der Ausbildung von zwei möglichen stehenden Wellen führt (Gleichung 2.49). Dabei kommt es zu zwei möglichen Energieeigenwerten als Lösung der Schrödingergleichung.

$$\psi = A \cdot e^{ikx} + B \cdot e^{-ikx} \quad (2.48)$$

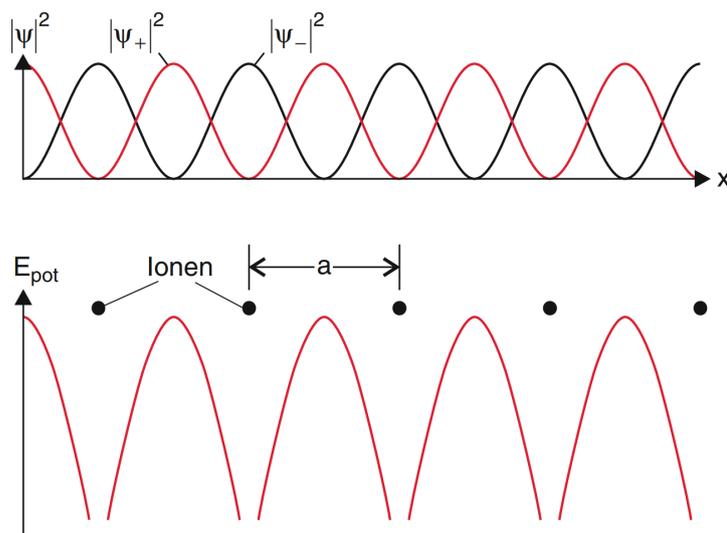


Abbildung 2.8: Periodisches Potential eines Kristallgitters im eindimensionalen Fall mit der Gitterkonstante a und den dazugehörigen Aufenthaltswahrscheinlichkeiten $\|\psi\|^2$ der Elektronen im Fall von $k = \frac{\pi}{a}$. Abbildung aus [15]. Mit freundlicher Genehmigung von Springer Nature, Copyright 2010.

$$\psi_{\pm} = A \left(e^{i\pi \frac{x}{a}} \pm e^{-i\pi \frac{x}{a}} \right) e^{-ikx} \quad (2.49)$$

Die Energieeigenwerte höherer Quantenzustände spalten sich in der gleichen Art auf. Für $k = n\frac{\pi}{a}$, $n \in \mathbb{N}$ führt dies zu hohen Dichten der Energieeigenwerte. Diese können als quasi-kontinuierlich angenähert werden und führen beispielsweise zu der in Abbildung 2.9 dargestellten Dispersionsrelation. Ein Auftragen der Energieeigenwerte $E(k)$ über k der Elektronen in einem konstantem Potential (schwarz) und einem periodischen Potential (rot) führt zu der Darstellung des Zonenschemas. Hierbei ist die ausgebreitete Variante mit gestrichelten Linien und die durch Ausnutzen der Symmetrie des Kristalls reduzierte Darstellung mit durchgezogenen Linien dargestellt. Die Bereiche quasi-kontinuierlicher Energieeigenwerte werden als Bänder bezeichnet und die Bereiche in denen sich keine erlaubten Energiezustände befinden als Bandlücke. In einem dreidimensionalen Kristall ist die Periodizität und damit auch das Potential anisotrop. Aus diesem Grund wird die Bandstruktur eines Kristalls typischerweise für verschiedene Richtungen von \vec{k} dargestellt.

Für die elektrischen Eigenschaften des Kristalls ist die energetische Lage und die genaue Dichte von Zuständen in einem Energiebereich und deren Besetzung mit Elektronen von Bedeutung und wird hier noch gesondert betrachtet. Um die Zustandsdichte in Abhängigkeit der Energie E zu bestimmen, wird die Anzahl der Zustände im k -Raum betrachtet. Die Dispersionsrelation aus Gleichung 2.47 stellt im k -Raum eine Kugel bzw. in 2D Projektion einen Kreis um die Koordinaten erlaubter Energieeigenwerte dar (siehe

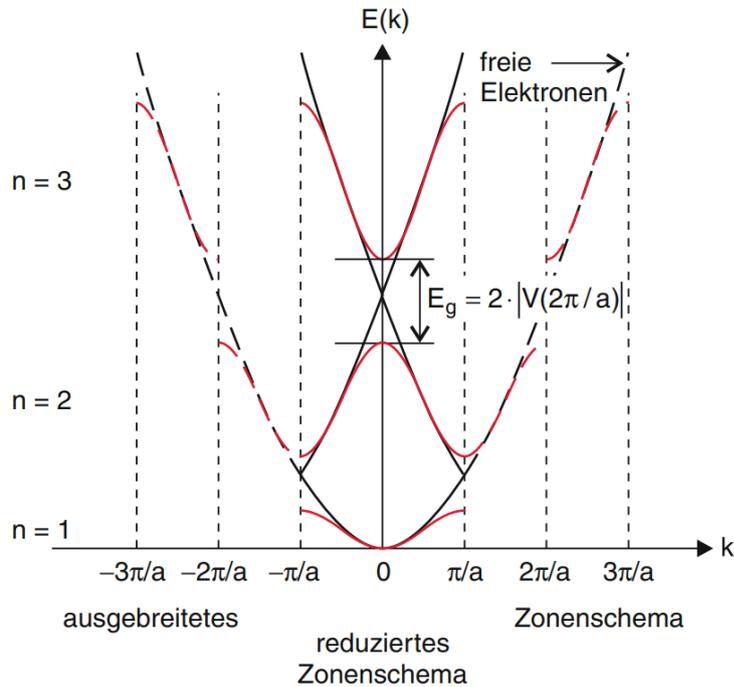


Abbildung 2.9: Darstellung des Zonenschemas für Elektronen in einem konstantem Potential (schwarz) und einem periodischen Potential (rot). Die ausgebreitete Darstellung des Zonenschemas ist mit gestrichelten Linien und die durch Ausnutzen der Symmetrie des Kristalls reduzierte Darstellung mit durchgezogenen Linien dargestellt. Abbildung aus [15]. Mit freundlicher Genehmigung von Springer Nature, Copyright 2010.

Abbildung 2.10). Wird das Volumen der Dispersionsrelationskugel durch das Volumen eines Eigenwertzustandes eines Kristalls der Periodizität $R = L$ geteilt, so lässt sich in Gleichung 2.50 ein Ausdruck für die Anzahl der erlaubten Zustände $N(E)$ gewinnen.

$$N(E) = 2 \cdot \frac{V_{\text{all states}}}{V_{\text{one state}}} = \frac{\frac{8}{3}\pi \left(\frac{2Em}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} \quad (2.50)$$

Die Ableitung des Ausdrucks von $N(E)$ nach der Energie und die Normierung auf das Kristallvolumen V_K ergeben die Definition der Zustandsdichte, die in Abhängigkeit der Energie einen wurzelförmigen Verlauf besitzt.

$$D(E) = \frac{1}{V_K} \frac{dN(E)}{dE} = \frac{(2m)^{\frac{3}{2}}}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E} \quad (2.51)$$

Ob ein elektronischer Zustand mit einem Elektron besetzt ist oder nicht, hängt von der Energie des Zustandes und der vorherrschenden Temperatur ab. Die Fermi-Dirac-Verteilung in Gleichung 2.52 beschreibt die Besetzungswahrscheinlichkeit elektronischer

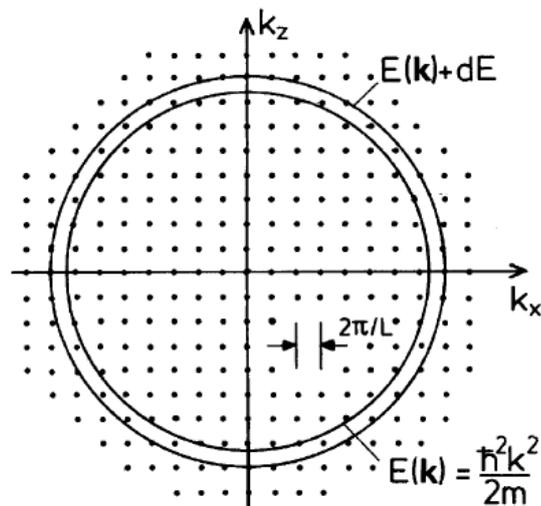


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung der möglichen elektronischen Zustände eines Elektrons im periodischen Potential durch das Punktgitter der Wellenzahlvektoren im \vec{k} -Raum. Ein Punkt beschreibt aufgrund der möglichen Spin-Konfigurationen zwei Zustände. Dargestellt ist ein Schnitt der (k_x, k_y) -Ebene mit eingezeichneten Kugeln konstanter Energie $E(\vec{k})$ bzw. $E(\vec{k}) + dE$. Abbildung aus [16]. Mit freundlicher Genehmigung von Springer Nature, Copyright 2009.

Zustände, wobei die Fermi-Energie E_F als die Energie definiert ist, bei der die Besetzungswahrscheinlichkeit 50 % beträgt.

$$f(E, T) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_F}{k_B T}}} \quad (2.52)$$

Abbildung 2.11a zeigt den Verlauf der Fermi-Dirac-Verteilung bei 0 K. Durch Multiplikation der Zustandsdichte $D(E)$ aus Gleichung 2.51 mit der Fermi-Dirac-Verteilung lässt sich die Besetzung der Zustände bis zur Fermi-Energie E_F berechnen. Das Integral über die in Abbildung 2.11b schraffierte Fläche ergibt die Ladungsträgerdichte n in dem dargestellten Band. Befindet sich das Band unterhalb der Bandlücke und ist bei Raumtemperatur mit Elektronen besetzt, wird es als Valenzband bezeichnet. Liegt das Band oberhalb der Bandlücke, wird es als Leitungsband bezeichnet.

Für den Transport elektrischer Ladungsträger sind Elektronen im Leitungsband bzw. Löcher als das statistische Gegenereignis zu einem mit einem Elektron besetzten Zustand notwendig. Die elektrische Leitfähigkeit eines Materials ergibt sich in Gleichung 2.53 aus

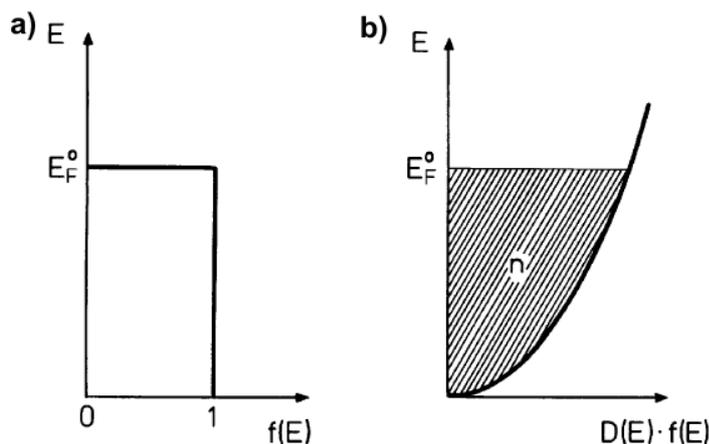


Abbildung 2.11: (a) Fermi-Dirac-Verteilung bei der Temperatur $T = 0$ K. (b) Durch Multiplikation mit der Zustandsdichte $D(E)$ ergibt sich die Konzentration der Elektronen als Fläche unterhalb der Zustandsdichte bis zur Fermi-Energie E_F . Abbildung aus [16]. Mit freundlicher Genehmigung von Springer Nature, Copyright 2009.

der Summe der Leitfähigkeiten für Löcher und für Elektronen, die anhand der Ladungsträgerdichte (n , p) und der Ladungsträgermobilität (μ_n , μ_p) bestimmt werden können.

$$\sigma = e n \mu_n + e p \mu_p \quad (2.53)$$

Die Einordnung eines Kristalls in Isolator, Halbleiter oder Metall hängt von der energetischen Lage der Valenz- und Leitungsbandkanten, sowie dem Wert der Fermi-Energie ab. Abbildung 2.12 verdeutlicht die Kategorisierung von Materialien in die eben eingeführten Klassen unter Vereinfachung des Bandverlaufs als Rechtecke. Der bisher hier betrachtete wurzelförmige Verlauf der Zustandsdichte stellt einen einfachen Fall dar. Kristalle aus komplexen Atomen wie z. B. Übergangsmetallen zeigen den in Abbildung 2.13 dargestellten Verlauf der Zustandsdichte. Es wird ersichtlich, wie unterschiedlich stark die s- und d-Orbitale der Atome die elektrischen Eigenschaften des Übergangsmetalls prägen.

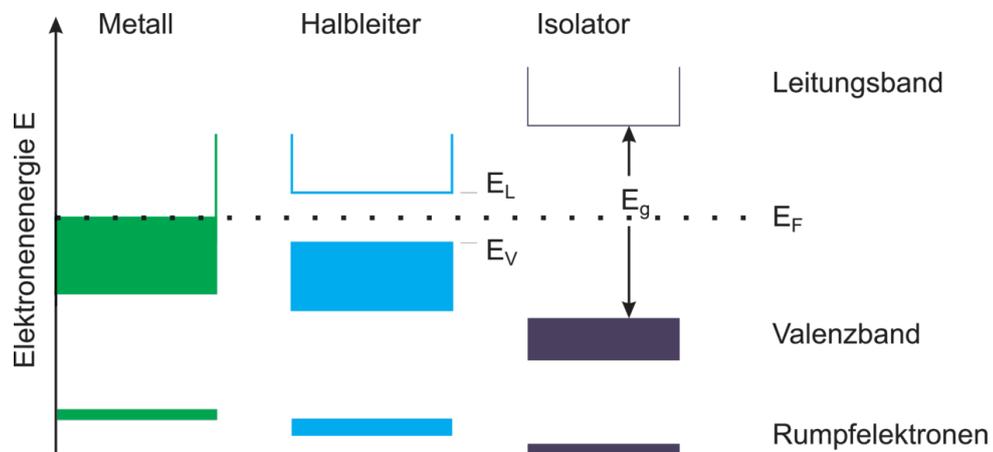


Abbildung 2.12: Vereinfachte schematische Darstellung der Bandstrukturen eines Metalls, Halbleiters und Isolators. Die farblich gefüllten Flächen bis zur Fermi-Energie E_F veranschaulichen mit Elektronen besetzte Zustände. Abbildung nach [16]. Mit freundlicher Genehmigung von Springer Nature, Copyright 2009.

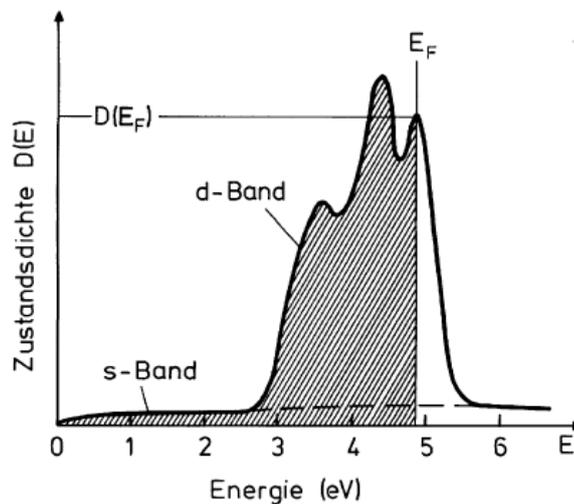


Abbildung 2.13: Typische Zustandsdichte des Leitungsbandes eines Übergangsmetalls. Die Maxima der Zustandsdichte zeigen die einzelnen Beiträge der Elektronenorbitale des Atoms. Abbildung aus [16]. Mit freundlicher Genehmigung von Springer Nature, Copyright 2009.

2.4 Kristallwachstum und Defekte

In diesem Kapitel wird auf die Triebkräfte des Kristallwachstums und die Ausbildung von Kristalldefekten eingegangen. Sämtliche Materialien streben aufgrund der dadurch minimierten Energie einen kristallinen Zustand an. Aus thermodynamischer Perspektive ergibt sich diese Minimierung durch frei werden der Kristallisationsenthalpie die als Änderung ΔH in Gleichung 2.54 zu einem Betrag freier Enthalpie ΔG führt.

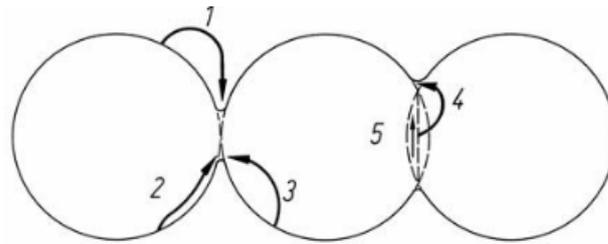
$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (2.54)$$

Die Entstehung von Kristallen beginnt mit der Keimbildung, bei der sich wenige Kristallbausteine der Kristallstruktur entsprechend anordnen. Durch weitere Anlagerung von Bausteinen wächst der Keim zu einem Kristall. Das Wachstum des Keims entspricht einer parallelen Verschiebung der Kristalloberflächen. Je nach Kristallstruktur können dabei bestimmte Netzebenen bevorzugt sein. Bei der Entstehung eines polykristallinen Materials kommt es zur gleichzeitigen Ausbildung von Kristallkeimen, die in ihrer Größe wachsen, bis sich ihre Grenzflächen berühren und ein Gefüge mehrerer Kristallite auch als Körner bezeichnet, entstanden ist. Die Triebkraft dieses Wachstumsprozesses ist eine Minimierung der Oberflächenenergie γ der Grenzflächen. Aus Gleichung 2.55 ist ersichtlich, dass diese von dem Dampfdruckunterschied Δp und dem Krümmungsradius der Grenzfläche r abhängig ist.

$$\gamma = \frac{\Delta p \cdot r}{2} \quad (2.55)$$

Der Prozess der Umlagerung von Material zur Reduktion der Oberfläche erfolgt über Verdampfung und Kondensation sowie mehrere Varianten von Diffusion und wird als Sintern bezeichnet. Während des Sinterns kommt es aufgrund der Materialtransportprozesse zur Ausbildung eines Partikelkontaktbereiches, dem Sinterhals. Abbildung 2.14 zeigt ein Schema dreier Partikel mit beginnender Ausbildung eines Sinterhalses (linke Kontaktfläche) und den fortgeschrittenen Zustand beginnender Schwindung (rechte Kontaktfläche). Der Begriff der Schwindung bezeichnet die Annäherung der Partikelmittelpunkte aufgrund des Materialtransports. Die mit Zahlen beschrifteten Pfeile illustrieren die Transportwege des Materials entsprechend der verschiedenen Transportmechanismen, die hier der Reihe nach beschrieben werden.

Der Mechanismus der Verdampfung und Kondensation ergibt sich aus unterschiedlichen Dampfdrücken des Materials aufgrund der konvexen Krümmung der Partikeloberfläche und der konkaven Krümmung des Sinterhalses. Gleichung 2.56 beschreibt diesen Dampf-



1. Verdampfung-Kondensation
 2. Oberflächendiffusion
 3. Volumendiffusion, von Oberfläche ausgehend
 4. Volumendiffusion, von Korngrenzen ausgehend
 5. Grenzflächendiffusion entlang der Korngrenze
- } Schwindung

Abbildung 2.14: Darstellung der Materialtransportwege zum Sinterhals. Abbildung aus [17]. Mit freundlicher Genehmigung von Springer Nature, Copyright 2007.

druckunterschied Δp in Abhängigkeit des Materialdampfdrucks p_0 einer geraden Oberfläche, dem Atomvolumen Ω_A , dem Krümmungsradius r , der Gaskonstante R , der Temperatur T sowie der Oberflächenenergie γ aus Gleichung 2.55.

$$\Delta p = p_0 \cdot \frac{\Omega}{RT} \cdot \left(\frac{2\gamma}{r} \right) \quad (2.56)$$

Die konvexe Krümmung der Partikeloberfläche sorgt für einen Dampfüberdruck, der zur Verdampfung des Materials führt. Am Sinterhals liegt aufgrund der konvexen Krümmung ein Dampfunderdruck vor, der die Kondensation des verdampften Materials verursacht. Aufgrund der Abhängigkeit des Dampfdruckes zu unterschiedlichen Oberflächenkrümmungen kommt es zum Materialtransport.

In Abhängigkeit von der Temperatur kommt es zusätzlich zunächst zur Diffusion von Material entlang der Partikeloberfläche und bei ausreichend hoher Temperatur auch zur Diffusion von Material der Oberfläche durch das Volumen zum Sinterhals. Diese Prozesse sind in Abbildung 2.14 als die Mechanismen zwei und drei aufgeführt, führen jedoch nicht zu Schwindung.

Neben einem Dampfunderdruck des Materials führt die konkave Krümmung des Sinterhalses zu einer erhöhten Kristalldefektkonzentration an der Oberfläche des Sinterhalses sowie zu einer nach außen gerichteten mechanischen Zugspannung. Der Grund für die erhöhte Anreicherung von Kristalldefekten am konkav gekrümmten Sinterhals liegt in einer Begünstigung der Defektbildung durch die damit verbundene Minimierung der Ober-

flächenenergie. Gleichung 2.57 beschreibt die Konzentrationsänderung der Leerstellen auf Kristallgitterplätzen in Abhängigkeit der Oberflächenkrümmung.[17]

$$\Delta c = c_0 \cdot \frac{V_{\text{Vacancies}}}{k_B T} \cdot \left(\frac{2\gamma}{r} \right) \quad (2.57)$$

Dieser sich von der Sinterhalsoberfläche zu dem Sinterhalszentrum ausbildende Leerstellenkonzentrationsgradient ist eine Triebkraft für Materialdiffusion mit der Folge einer Annäherung der Partikelmittelpunkte. Auch die vorliegende mechanische Zugspannung wird durch die Volumendiffusion des Materials vom Zentrum des Sinterhalses zu dessen Oberfläche abgebaut. Die als Mechanismus vier und fünf in Schema 2.14 aufgeführten Prozesse führen beide zu Schwindung. Die Krümmung der Partikel- oder Kornoberflächen ist maßgeblich für das Sinterverhalten. Wird ein Polykristall einer Kristallphase betrachtet, so besitzt unter der Annahme von Isotropie jedes Korn theoretisch die gleiche Korngrenzenergie, die nur durch die geometrische Form des Kornes um den theoretischen Wert verteilt sein kann. Wie bereits diskutiert, strebt der Kristall auch im Gefüge ein energetisches Minimum an, dass durch möglichst gerade Grenzflächen erreicht werden kann. Abbildung 2.15 zeigt beispielhaft ein Gefüge einer polykristallinen Mikrostruktur bei der ein sechseckiges Korn mit geraden Grenzflächen, Eckwinkeln von 120° und sechs Nachbarkörnern das Energieminimum darstellt. Für eine größere Anzahl von Nachbarkörnern kommt es zur Ausbildung von konkaven Grenzflächen, während es für eine geringere Anzahl von Nachbarkörnern zu konvexen Grenzflächen kommt. Durch die vom Gefüge angestrebte Gesamtenergieminimierung kommt es nach den beschriebenen Sintermechanismen zu Kornwachstum. In Abbildung 2.15 sind die Richtungen des Kornwachstums mit Pfeilen an den Korngrenzflächen markiert. Theoretisch entsteht nach langer Temperaturhaltezeit beim Sintern ein Einkristall, praktisch wird jedoch die Einstellung einer Endkorngröße beobachtet. Grund dafür sind Verunreinigungen und Fremdeinschlüsse, die die Wanderung der Korngrenzen behindern. Weiter nehmen mit dem Kornwachstum die Entropie und die Triebkräfte durch die geringer werdende Korngrenzenergie weiter ab.[17]

Das Wachstum von Kristallen ist in der Praxis mit der Ausbildung von Kristalldefekten behaftet. Um diese zu beschreiben hat sich die Notation von Kröger und Vink durchgesetzt.[18] Die Notation M_S^C beschreibt die Spezies M auf der Gitterposition S und der zur Ladung der Spezies auf dieser Position im idealen Gitter relativen Ladung C . Zur Kennzeichnung von positiven bzw. negativen Ladungen werden Punkte M_S^\bullet bzw. Striche M_S' verwendet. Besteht kein Ladungsunterschied wird dies mit \times im Exponent notiert.

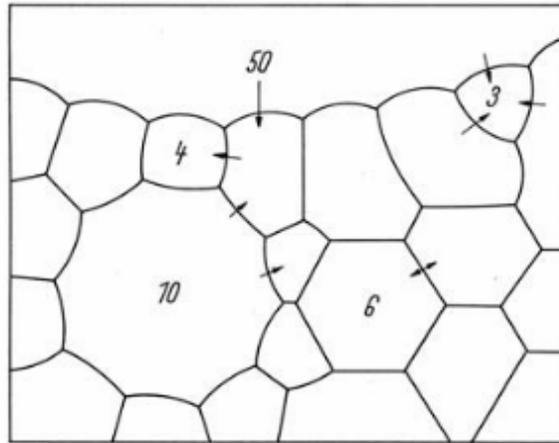


Abbildung 2.15: Zweidimensionale Darstellung einer polykristallinen Mikrostruktur mit unterschiedlichen Körnern. Abbildung aus [17]. Mit freundlicher Genehmigung von Springer Nature, Copyright 2007.

Tabelle 2.4 führt die Schreibweisen der Notation weiter aus und behandelt die Ausbildung von Leerstellen auf Kristallgitterplätzen sowie die Verunreinigung mit Fremdatomen.

Tabelle 2.4: Strukturelemente nach der Notation von Kröger-Vink zur Beschreibung von Defekten in einem Kristall mit den Spezies AB . Tabelle aus [19]. Mit freundlicher Genehmigung von Springer Nature, Copyright 2014.

Structural element	Notation
Regular occupied site	$A_A^\times B_B^\times$
Substitution defects	
Lattice site occupied by other ion or atom	$A_B^\times, A_B^\bullet, B_A^\times, B_A'$
Lattice site occupied by foreign ion or atom	$F_A^\times, F_A^\bullet, F_B^{\times\times}, F_B'$
Empty lattice site	$V_A^\times, V_A', V_B^\times, V_B^\bullet$
Interstitial sites	
Interstitial occupied by own ion or atom	$A_i^\times, A_i^\bullet, B_i^\times, B_i'$
Interstitial occupied by foreign ion or atom	$F_i^\times, F_i^\bullet, F_i'$
Interstitial Vacancy	V_i^\times
Electronic defects	
Excess electron	e'
Defect electrons (holes)	h^\bullet

Die Kröger-Vink-Notation erlaubt die Beschreibung der kristalldefektausbildenden Prozesse mit defektchemischen Reaktionsgleichungen. Mithilfe des Massenwirkungsgesetzes

können Beziehungen zu den Konzentrationen der einzelnen Spezies (wird mit eckigen Klammern um die entsprechende Spezies notiert) geknüpft und Reaktionskonstanten der Gleichgewichtsreaktionen berechnet werden.[19, 20]

Aus thermodynamischer Sicht ist der Ablauf einer Reaktion abhängig von der damit verbundenen Änderung der Enthalpie und der Entropie. Ergibt sich aus den Änderungen anhand von Gleichung 2.54 eine negative freie Energie, d.h. eine Energieverringeringung verglichen mit dem aktuellen Zustand, dann läuft die Reaktion in Richtung der Produkte ab. Für die Betrachtung von Gleichgewichtsreaktionen von Kristalldefekten in Oxidkeramiken ist es notwendig, die Entropiebeiträge zwischen Entropie durch Vibration ΔS_V (*engl. vibrational entropy*) und Entropie durch Ordnung ΔS_C (*engl. configurational entropy*) zu unterscheiden. Damit erweitert sich Gleichung 2.54 zu der in Gleichung 2.58 notierten Form.

$$\Delta G = \Delta H - T (\Delta S_V + \Delta S_C) \quad (2.58)$$

Damit sich in einem Kristall spontan Defekte ausbilden, muss $\Delta G < 0$ gelten. Die Reaktionen zur Ausbildung von Kristalldefekten benötigen generell Energie und besitzen damit positive Werte für ΔH . Der Energiegewinn, der zur Ausbildung von Defekten führt, ist in den Entropiebeiträgen lokalisiert. Abbildung 2.16 zeigt den qualitativen Verlauf der einzelnen Termbeiträge über die Defektkonzentration n_d bei zwei verschiedenen Temperaturen. Die dynamischen Gleichgewichte der Defektreaktionen besitzen unterschiedliche Minima für G in Abhängigkeit der Temperatur. Dies bedeutet, dass sich die vorherrschende De-

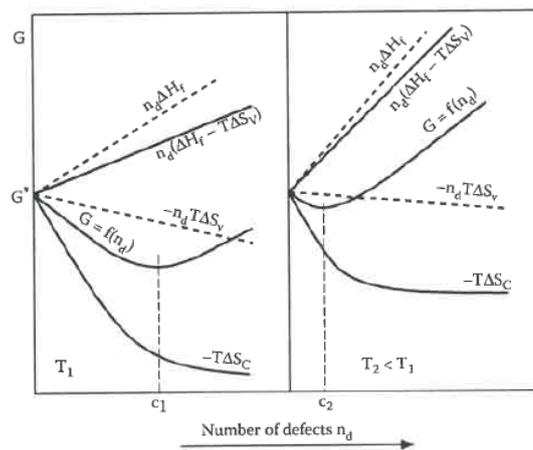


Abbildung 2.16: Zusammensetzung der Gibbs Energie G aus der Enthalpie H und Entropie S in Abhängigkeit der vorherrschenden Gleichgewichtskonzentrationen c_1 , c_2 der Kristalldefekte. Abbildung aus [21]. Mit freundlicher Genehmigung der Taylor and Francis Group LLC, Copyright 2012.

fektdichte und damit auch die Stöchiometrie der Oxidkeramiken in Abhängigkeit ihrer Umgebungsatmosphäre und der Temperatur ändern und die Keramiken typischerweise in unterstöchiometrischer Form vorliegen.[21] Im Fall des Wachstums von polykristallinen Dünnschichten auf einem kristallinen Substrat beeinflusst die Kristallstruktur des Substrates das Kristallwachstum der Dünnschicht. Kommt es durch den Einfluss des Substrates zu der Ausprägungen von bevorzugten Kristallrichtungen innerhalb der Dünnschicht, wird dies als Texturierung der Dünnschicht durch das Substrat bezeichnet. Entsprechen die Gitterparameter des Substrates den Gitterparametern des Materials der Dünnschicht, liegt epitaktisches Wachstum vor.[17]

2.5 Wechselwirkung von Strahlung mit Materie

Ausgehend von Kapitel 2.1, in dem die Ausbreitung von elektromagnetischer Strahlung in Wellenform sowie die Beschreibung von Beugungsphänomenen eingeführt wurde, geht es in diesem Kapitel um die für diese Arbeit relevanten grundlegenden Wechselwirkungen von Strahlung mit Materie. Liegt die Wellenlänge einfallender Strahlung im passenden Bereich, sodass die Beugungsbedingungen erfüllt sind, kann eine Kristallstruktur aus Kapitel 2.3 als ein Beugungsgitter fungieren. Dieser Effekt wird für die Röntgenbeugung zu Analyse von Kristallstrukturen genutzt (siehe Kapitel 3.4). Neben diesem Sonderfall finden in Abhängigkeit der Strahlungsenergie und Wellenlänge weitere Wechselwirkungen statt. Allgemein wird unterschieden zwischen einer Schwächung der Strahlungsintensität durch die Wechselwirkung, dies wird als Absorption bezeichnet und einer Änderung der Ausbreitungsrichtung ohne Intensitätsänderung, der Streuung.

2.5.1 Absorption und Streueffekte

Die Bandlücke als elementare Materialeigenschaft eines Halbleiters wurde in Kapitel 2.3.2 eingeführt. Befindet sich die Photonenenergie einfallender Strahlung unterhalb der Bandlückenenergie E_G des Halbleiters, ist das Material transparent. Für einfallende Strahlung mit Photonenenergien $E_{\text{ph}} \geq E_G$ werden Valenzelektronen in das Leitungsband angeregt und können innerhalb ihrer Lebensdauer für die Stromerzeugung zu Elektroden abgeführt werden. Geschieht dies nicht innerhalb der Lebensdauer, rekombinieren die Elektronen entweder strahlend unter der Aussendung eines Photons oder nicht-strahlend in ihren Ausgangszustand im Valenzband. Abbildung 2.17 stellt schematisch verschiedene Streuprozesse dar. In Schema 2.17a ist der Fall einfallender Strahlung mit einer Photonenenergie größer als die Austrittsarbeit abgebildet. In diesem Fall führt die Absorption der Strahlung zu der Energieübertragung auf ein Elektron der äußeren Schale

und der Ionisation des Atoms. Das austretende freie Elektron besitzt die nach Abzug der Austrittsarbeit restliche Energie in Form von kinetischer Energie. Der beschriebene Effekt wird als Photoeffekt bezeichnet. Abbildung 2.17b und c stellen die in diesem Abschnitt vor dem Photoeffekt beschriebenen Absorptionsprozesse in einem Gas bzw. in einem Festkörper dar. Im Gegensatz zu einem periodischen Potential eines Kristalles bilden Gase nur einzelne diskrete elektronische Zustände aus. Damit ist die Absorption und Emission eines Photons in einem Gas nur bei einer definierten Wellenlänge möglich, während ein Festkörper auch mit Photonenenergien größer als die Bandlückenenergie angeregt werden kann. Durch die Relaxation des angeregten Elektrons in Abbildung 2.17c zu dem Energieminimum der Leitungsbandkante, verringert sich die Energie des emittierten Photons. Spektral äußert sich dies in einer Rotverschiebung der Anregungswellenlänge. Bei hohen Strahlungsenergien mit Wellenlängen im Bereich der Atomdurchmesser, führt die einfallende Strahlung zu einer Wechselwirkung mit freien Elektronen im Leitungsband. Im Vergleich zu der Photonenenergie von Röntgenstrahlung ist hier die Elektronenbindungsenergie vernachlässigbar klein. Bei dem Vorgang der Compton-Streuung kommt es zum elastischen Stoß zwischen dem Röntgenquant und dem quasi-freien Elektron (siehe Abbildung 2.17d). Durch den elastischen Stoß kommt es zur Richtungsänderung der um einen geringen Energiebetrag reduzierten einfallenden Strahlung und der Ionisation des Atoms. Liegt die Strahlungsenergie unter der Ionisationsschwelle kommt es nur zur Richtungsänderung der einfallenden Strahlung. Dieser Prozess wird als Thompson-Streuung bezeichnet. Werden statt der einfallenden Strahlung beschleunigte Elektronen betrachtet, dann führt dies in den typischen Beschleunigungsenergiebereichen zu Ionisationsprozessen ähnlich dem in Abbildung 2.17a dargestellten Photoeffekt. Durch die gezielte Wahl der Beschleunigungsspannung können die Elektronen tiefer liegender Schalen emittiert

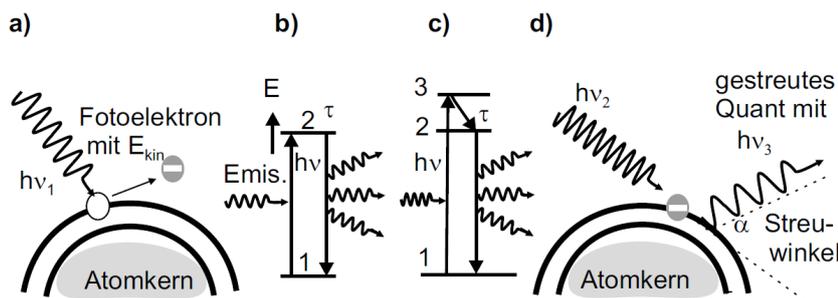


Abbildung 2.17: Schematische Darstellung der Streueffekte elektromagnetischer Strahlung an Materie. (a) Photoeffekt, (b) Fluoreszenz von Gasen, (c) Fluoreszenz von Festkörpern sowie (d) dem Compton-Effekt. Abbildung aus [14]. Mit freundlicher Genehmigung von Springer Nature, Copyright 2019.

werden. Durch die Rekombination der Elektronen in höheren Energieniveaus über diesen unbesetzten Zustand kommt es zur Emission elementcharakteristischer Röntgenstrahlung, die zur Identifikation des Elements verwendet werden kann.[14]

2.5.2 Halbleiter unter Beleuchtung

Die Anwendung von Halbleitern in der Photovoltaik benötigt Absorption des Materials im Photonenenergiebereich der Sonne. Weiter muss diese Absorption zu der Generation beweglicher Ladungsträger führen. Um daraus einen Stromfluss zu generieren, muss innerhalb des Absorbers ein unsymmetrischer Ladungstransport zu den Elektroden erfolgen. Je nach Dielektrizitätskonstante ϵ_r des Materials ist es nötig, dazu die elektrostatischen Anziehungskräfte des Exzitons zu überwinden. Aufgrund der großen Dielektrizitätskonstanten ϵ_r für anorganische Materialien bleibt die Bindung des Exzitons bei Raumtemperatur nicht bestehen und führt damit zu quasi-freien Elektronen im Leitungsband. Durch die Erzeugung von unterschiedlich dotierten Zonen innerhalb eines Materials, kommt es zur Ausbildung einer Raumladungszone, die durch ihr internes elektrisches Feld zu selektiven Stromrichtungen für Elektronen und Löchern führt. Solche elektronischen Strukturen werden als pn-Übergänge bezeichnet. Alternativ können Heterostrukturen zweier Halbleiter, einer mit n-Dotierung und der andere mit p-Dotierung, mit vergleichbarem Effekt verwendet werden. In für die Photovoltaik geeigneten Materialien ist die Ladungsträgerlebensdauer lang genug, sodass die Ladungsträger vor der Rekombination zu den Elektroden transportiert werden können. Wird ein pn-Übergang oder eine Heterostruktur beleuchtet, stellt dies eine Störung des thermodynamischen Gleichgewichtszustands dar. Die photogenerierten Ladungsträgerdichten übersteigen die im Gleichgewichtszustand vorhandenen Ladungsträgerdichten um ein Vielfaches. Die Besetzungswahrscheinlichkeit der Zustände wird deshalb in diesem Zustand nicht mehr mit der Fermi-Energie E_F , sondern mit Quasi-Fermi-Niveaus ($E_{F,p}$ und $E_{F,n}$) für Löcher und Elektronen beschrieben. Abbildung 2.18a zeigt die Aufspaltung der Quasi-Fermi-Niveaus in einem pn-Übergang unter Beleuchtung im Leerlauf ohne elektrische Last. Aus der Differenz Fermi-Energien für Löcher und Elektronen kann anhand von Gleichung 2.59 die theoretisch maximale Leerlaufspannung $V_{OC,max}$ bestimmt werden.

$$e V_{OC,max} = E_{F,n} - E_{F,p} \quad (2.59)$$

Befindet sich die Solarzelle unter Last, ist die Separation der Fermi-Niveaus für Elektronen und Löcher, wie in Abbildung 2.18b illustriert, deutlich reduziert. Die Ausgangsspannung der beleuchteten Diode befindet sich in dem Fall der Stromgeneration unterhalb der

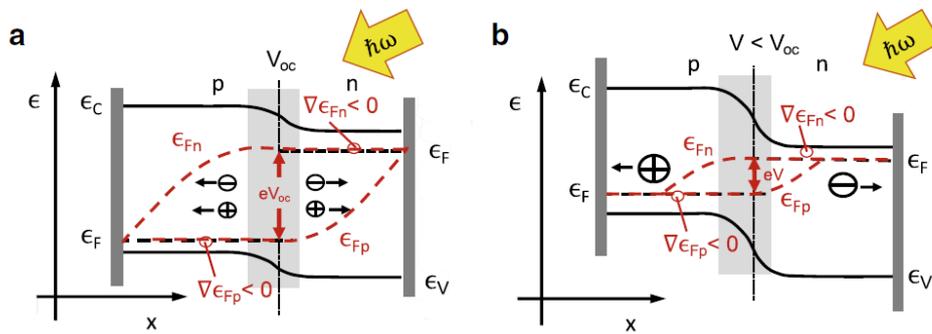


Abbildung 2.18: Schematische Darstellung von Bänderdiagrammen eines beleuchteten pn-Überganges im Leerlauf (a) und mit Ausgangsströmichte (b) für den Fall $V < V_{OC}$. Die Quasi-Fermi-Niveaus für Löcher und Elektronen sind mit $E_{F,p}$ und $E_{F,n}$ bezeichnet. An den in grau dargestellten Kontakten ist die Separation der Quasi-Fermi-Niveaus null. Abbildung nach [22]. Mit freundlicher Genehmigung von Springer Nature, Copyright 2023.

Leerlaufspannung. Die elektrische Charakterisierung eines in diesem Kapitel beschriebenen pn-Übergang oder einer Heterostruktur erfolgt durch die Aufnahme von Strom bzw. Stromdichte-Spannungs-Kennlinien (jV-Kennlinien).[22]

2.6 Kennzahlen von Solarzellen

Die Funktion einer Solarzelle wird anhand aus der jV-Kennlinie abgeleiteter Kennzahlen bewertet, die in diesem Abschnitt eingeführt werden. Die Beleuchtung eines Halbleiters führt zur Ausbildung von Quasi-Fermi-Niveaus für Elektronen ($E_{F,n}$) und Löcher ($E_{F,p}$) (siehe Kapitel 2.5.2). Die Differenz dieser Quasi-Fermi-Niveaus lässt sich anhand von Gleichung 2.60 in einer elektrischen Spannung, der theoretisch maximalen Leerlaufspannung V_{OC} , ausdrücken.

$$V_{OC, \max} = \frac{E_{F,n} - E_{F,p}}{e} \quad (2.60)$$

Gleichung 2.60 stellt das theoretisch erreichbare Maximum der Leerlaufspannung eines Solarzellenabsorbermaterials dar. Durch Kontaktierung des Absorbers mit einer Elektrode entsteht im Idealfall ein ohmscher Kontakt oder im anderen Fall ein Schottky-Kontakt inklusive Ladungsträgerextraktionsbarriere. Je nach Übereinstimmung der Austrittsarbeit der Elektrode mit den sich ausbildenden Quasi-Fermi-Niveaus, bilden sich aufgrund der Extraktionsbarrieren Rekombinationsverluste aus, die die erreichbare Leerlaufspannung verringern. Da die Auswahl an verwendbaren Metallen mit unterschiedlicher Austrittsarbeit wegen den Eigenschaften wie z.B. Stabilität und Reaktivität begrenzt ist, werden zusätzliche Materialien mit geeigneten Energieniveaus für den Ladungsträgertransport in die Bauteilarchitektur eingebaut, um so die Rekombinationsverluste zu verringern. Da-

durch lässt sich auch ein selektiver Ladungstransport von Elektronen und Löchern zu Anode und Kathode erreichen. Selektiv Elektronen transportierende Materialien werden in dieser Konfiguration als Elektronentransportschichten bezeichnet. Komplementär dazu werden Löcher transportierende Materialien als Lochtransportmaterialien und in der Architektur als -schichten bezeichnet. Wird nach der Kontaktierung des Absorbers eine Last verbunden und das Bauteil beleuchtet, fließt ein Strom und ein Arbeitspunkt stellt sich ein. Entsprechend Gleichung 2.61 lässt sich die dabei von der Solarzelle generierte Leistung berechnen.

$$P = V \cdot I \quad (2.61)$$

Das elektrische Verhalten einer Solarzelle wird durch ihre charakteristische Kennlinie beschrieben. Durch gezielte Variation der angelegten elektrischen Spannung an die Solarzelle können die Arbeitspunkte der Solarzelle durch Messung des jeweils fließenden Stroms charakterisiert werden. Abbildung 2.19 zeigt den Verlauf des auf die photoaktive Fläche der Solarzelle normierten Stroms über einen Spannungsbereich für die Fälle einer beleuchteten und einer unbeleuchteten Solarzelle. Der Verlauf der Kennlinie unter Beleuchtung entspricht der um die im Kurzschlussfall ($V_{SC} = 0 \text{ V}$) vorherrschende Stromdichte j_{SC} verschobene Dunkel-Kennlinie. Die in Abbildung 2.19 blau eingezeichnete Leistungsdichte weist ein Maximum an einem bestimmten Arbeitspunkt der Solarzelle auf und definiert damit den Arbeitspunkt maximaler elektrischer Leistung (engl. Maximum Power Point).

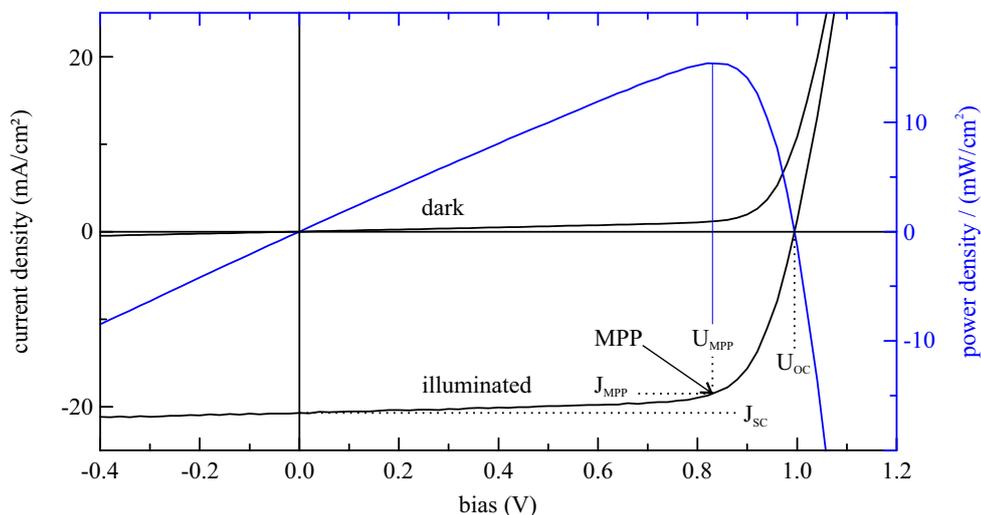


Abbildung 2.19: Charakteristische Hell- und Dunkelkennlinien einer Solarzelle im jV-Diagramm. Aus dem Produkt von Stromdichte und Spannung lässt sich der in blau dargestellte Verlauf der Leistungsdichte der Solarzelle für jeden Arbeitspunkt der Kennlinie berechnen. Abbildung nach H. Röhms veröffentlicht unter der Lizenz CC BY-SA 3.0 DE, 2019.[23]

Der Verlauf der charakteristischen Kennlinie kann durch das Ersatzschaltbild in Abbildung 2.20 modelliert werden. Der unter Beleuchtung generierte Photostrom I_{ph} wird durch eine zur Diode parallel geschaltete Stromquelle modelliert. Für den unbeleuchteten Fall gilt $I_{\text{ph}} = 0$. Die Summe der Rekombinationsverluste in Durchlass- und Sperrrichtung der Diode lassen sich ohne weitere Aufschlüsselung ihres Ursprungs durch den Serienwiderstand R_{S} und den Parallelwiderstand R_{P} abbilden.

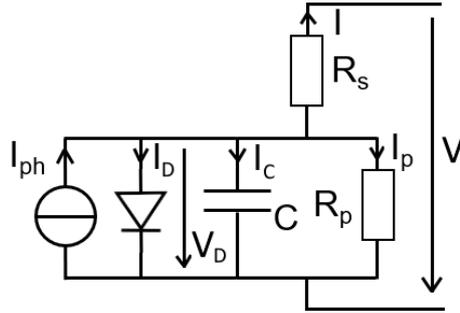


Abbildung 2.20: Kennlinienmodellierendes Ersatzschaltbild einer Solarzelle.

Der Zusammenhang zwischen dem Strom I und der Spannung V ergibt sich aus der Knodegleichung 2.62 mittels derer die modifizierte Kennliniengleichung einer realen Diode (siehe Gleichung 2.63) entwickelt werden kann. Dabei nimmt der Diodenidealitätsfaktor n typischerweise Werte zwischen eins und zwei an.[24]

$$I(t) = I_{\text{ph}} - I_{\text{D}}(t) - I_{\text{C}}(t) - I_{\text{P}}(t) \quad (2.62)$$

$$I(t) = I_{\text{ph}} - I_0 \cdot \left(e^{\frac{e(V(t) - I(t)R_{\text{S}})}{n k_{\text{B}} T}} - 1 \right) - C \frac{\delta}{\delta t} (V(t) + R_{\text{S}} I(t)) - \frac{V(t) - I(t) R_{\text{S}}}{R_{\text{P}}} \quad (2.63)$$

Wird die Solarzelle in einem konstanten Arbeitspunkt betrieben, kann die Diffusionskapazität C vernachlässigt werden. Die zeitliche Ableitung des die Kondensatorspannung beschreibenden Terms entspricht dabei der Ableitung einer Konstanten und verschwindet. Während der IV-Kennlinienmessung von neuartigen und nicht optimierten Absorbermaterialien wird die Diffusionskapazität auf Grund der Variation des Arbeitspunktes relevant. Um Solarzellen verschiedener Bauart miteinander vergleichen zu können wird der Strom I auf die photoaktive Fläche der Solarzelle normiert und die Stromdichte j angegeben. Neben den charakteristischen Kenngrößen der Leerlaufspannung V_{OC} und der Kurzschlussstromdichte j_{SC} lassen sich aus der Kennlinie noch zwei weitere Parameter ableiten. Der Füllfaktor FF stellt das Verhältnis der erbrachten elektrischen Leistung im Maximum Power Point (MPP) im Bezug zu der Leistung aus V_{OC} und I_{SC} dar. Anhand

von Gleichung 2.64 wird dieser Parameter aus dem Produkt aus Strom und Spannung im MPP bezogen auf das Produkt des Kurzschlussstroms mit der Leerlaufspannung definiert.

$$FF = \frac{V_{\text{MPP}} I_{\text{MPP}}}{V_{\text{OC}} I_{\text{SC}}} \quad (2.64)$$

Der eigentliche Gütefaktor der Solarzelle, der Wirkungsgrad η , bildet das Verhältnis aus elektrisch entnehmbarer Leistung P_{MPP} zu der eingestrahlten Leistung P_{solar} (siehe Gleichung 2.65).

$$\eta = \frac{V_{\text{OC}} I_{\text{SC}} FF}{P_{\text{input}}} \quad (2.65)$$

3 Methoden und Charakterisierung

Die Bewertung von neuen keramischen Absorbermaterialien erfordert eine ausführliche Charakterisierung der optischen und elektrischen Eigenschaften sowie der vorliegenden Kristallstruktur und Phasenreinheit.

3.1 UV-Vis-NIR Spektroskopie

Zur Charakterisierung neuer Absorber für Solarzellen ist das spektrale Absorptionsverhalten von großer Bedeutung. Die UV-Vis-NIR Spektroskopie erlaubt eine hochaufgelöste Charakterisierung der Absorption in einem breiten spektralen Bereich. Die Abkürzung UV-Vis-NIR stammt von dem verwendeten Energiebereich der elektromagnetischen Wellen. Dieser reicht ausgehend von der UV-Strahlung über den Bereich sichtbaren Lichts bis hin zu nahem Infrarot. Der grundlegende Aufbau eines Spektroskopie-Experiments besteht aus zwei optischen Pfaden, einem Mess- und einem Referenzstrahl. Dieser Aufbau erlaubt die Detektion und Elimination von spektralen Schwankungen der Strahlungsquelle.

Das Prinzip der Absorptionsmessung beruht auf der Energieerhaltung. Sie besagt, dass die Summe der Transmission T , Absorption A und der Reflexion R der gesamten vorhandenen Energie entspricht. In Gleichung 3.1 ist diese Energie auf eins normiert. Die Absorption der Probe ist eine indirekte Messgröße und wird über die Transmission bzw. Reflexion bestimmt.

$$T + A + R = 1 \quad (3.1)$$

Um eine präzise Messung der Absorption der Probe vorzunehmen, ist der Aufbau für die Absorptionsmessung in Abhängigkeit der Eigenschaften der zu vermessenden Materialprobe anzupassen. Im einfachsten Fall ist die Probe optisch homogen und verändert den Strahlengang des senkrecht einfallenden Messstrahls nur minimal. In diesem Fall kann eine Transmissionsmessung unter Vernachlässigung der Reflexion vorgenommen werden. Streut die Probe stark, wie dies bei polykristallinen Proben der Fall ist, sind die Transmission und die Reflexion diffus. Eine Transmissionsmessung würde demnach die Absorption der Probe

stark überschätzen. Abhilfe für dieses Problem schafft eine Ulbricht-Kugel. Die Ulbricht-Kugel ist eine Hohlkugel, die in ihrem Inneren mit in einem weiten Wellenlängenbereich diffus reflektierenden Material wie BaSO_4 oder gesintertem Polytetrafluorethylen (PTFE) beschichtet ist. Durch die Positionierung des Detektors und der zu vermessenden Probe innerhalb der Hohlkugel, können die Anteile der diffusen Transmission und Reflexion integriert und detektiert werden. Die Absorption der Probe lässt sich dann aus dem Zusammenhang in Gleichung 3.2 bestimmen.

$$A = 1 - (T + R) \quad (3.2)$$

Abbildung 3.1 zeigt ein Schema des Spektrometers zur Bestimmung der Absorption. Ausgehend von der Strahlungsquelle, die je nach Messbereich aus einer Deuteriumlampe für den UV-Bereich oder einer Halogen-Niedervoltlampe für den Bereich sichtbaren Lichts besteht, trifft die polychromatische Strahlung auf ein optisches Gitter. Anhand des Gitterdrehwinkels und einer Blende lässt sich somit ein monochromatischer Strahl selektieren. Über Spiegel wird dieser auf einen rotierenden Halbspiegel gelenkt, der im Wechsel einen Referenz- und einen Messstrahl erzeugt. Der Referenzstrahl wird in die Ulbricht-Kugel gelenkt und dessen Intensität I_0 von dem Detektor detektiert. Der Messstrahl wird durch eine plankonvexe Linse auf den Mittelpunkt der Ulbricht-Kugel fokussiert, an dem sich die zu vermessende Probe befindet. Die Probe ist um den Winkel α verdreht, um die Reflexionsanteile des Messstrahls in die Ulbricht-Kugel zu reflektieren. Der diffuse Transmissionsanteil wird abzüglich der Absorption der Probe ebenfalls innerhalb der Ulbricht-Kugel reflektiert und als Intensität I detektiert. Aus den Intensitäten I_0 und I lässt sich anhand Gleichung 3.3 die Absorption A_{lin} berechnen. Ebenso lässt sich der Absorptionsgrad A_{log} (engl. *Absorptance*) bestimmen, der die Absorption logarithmisch darstellt (siehe Gleichung 3.4).

$$A_{\text{lin}} = 1 - \frac{I}{I_0} \quad (3.3)$$

$$A_{\text{log}} = -\lg\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (3.4)$$

Diese Absorptionsgrößen werden für jede Wellenlänge bestimmt und ergeben in Summe das Absorptionsspektrum der vermessenen Probe. In dieser Arbeit wurde ein Cary 5000 UV-Vis-NIR Spektrophotometer von Agilent mit einem externen Modul für diffuse Reflektometrie (External Diffuse Reflectance Accessory, Agilent) verwendet.

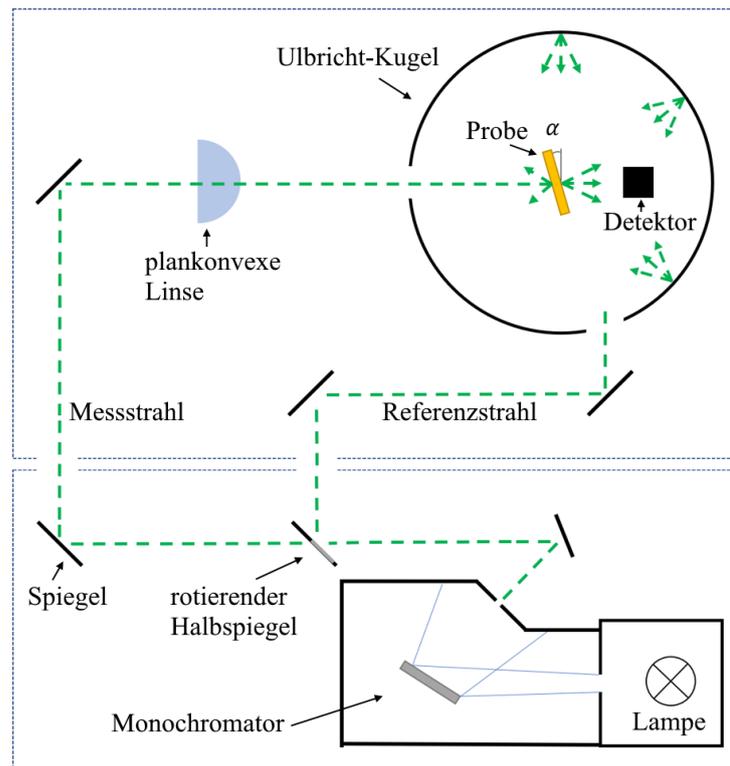


Abbildung 3.1: Schematische Abbildung eines UV-Vis-NIR Spektrometers mit Monochromator und Ulbricht-Kugel.

3.2 Externe Quanteneffizienz Messung

Die externe Quanteneffizienz (EQE) stellt eine wichtige Kenngröße der Solarzellen dar, da sie die Ausbeute der photogenerierten Ladungsträger in Abhängigkeit der Wellenlänge λ und damit deren Beitrag zum Stromfluss beschreibt. Aus diesem Grund eignet sich diese Methode zur Evaluation neuartiger Absorber für die Photovoltaik. Mathematisch ist die externe Quanteneffizienz entsprechend Gleichung 3.5 definiert als das Verhältnis der Anzahl generierter Ladungsträger N_{gcc} zu der Anzahl einfallender Photonen N_{Ph} .

$$EQE(\lambda) = \frac{N_{gcc}}{N_{Ph}} \quad (3.5)$$

Die Anzahl einfallender Photonen lässt sich anhand Gleichung 3.6 aus dem Verhältnis der wellenlängenabhängigen Bestrahlungsstärke $P(\lambda)$ zu der Photonenenergie E_{Ph} der jeweiligen Wellenlänge in einem Zeitintervall Δt bestimmen. Ein Anteil der Photonen wird in der Solarzelle absorbiert und erzeugt freie Ladungsträger, die zu einem Stromfluss innerhalb des Bauteils führen. Dieser Stromfluss wird zur Bestimmung der EQE gemessen und

mittels Gleichung 3.7 kann die Anzahl der extrahierten Ladungsträger aus dem Bauteil bestimmt werden.

$$N_{\text{Ph}} = \frac{P(\lambda)}{E_{\text{Ph}}(\lambda) \Delta t} \quad (3.6)$$

$$N_{\text{gcc}} = \frac{I}{e \Delta t} \quad (3.7)$$

Das Einsetzen dieser Zusammenhänge in Gleichung 3.5 unter Berücksichtigung der Definition der Photonenenergie (Gl. 3.8) durch das Plank'sche Wirkungsquantum h , die Frequenz f , die Lichtgeschwindigkeit c_0 , die Wellenlänge λ sowie die Einführung der spektralen Antwort $\text{SR}(\lambda)$ eines Bauteils ermöglicht das Vereinfachen der Formel zu dem dargestellten Ausdruck in Gleichung 3.10. Die spektrale Antwort eines Bauteils ist dabei durch Gleichung 3.9 als das Verhältnis des generierten Stroms I bezogen auf die spektrale Bestrahlungsstärke definiert.

$$E_{\text{Ph}}(\lambda) = hf = \frac{h c_0}{\lambda} \quad (3.8)$$

$$\text{SR}(\lambda) = \frac{I}{P(\lambda)} \quad (3.9)$$

$$\text{EQE}(\lambda) = \frac{I}{P(\lambda)} \frac{1}{\frac{e}{E_{\text{Ph}}(\lambda)}} = \text{SR}(\lambda) \frac{h c_0}{\lambda e} \quad (3.10)$$

Abbildung 3.2 zeigt ein Schema des Aufbaus, der für die Bestimmung der spektralen Antwort $\text{SR}(\lambda)$ eines Bauteils nötig ist. Ausgehend von einer Xenon Lampe (450W LSH601, LOT Oriol) wird Licht in einem Czerny-Turner-Monochromator (Omni-300, LOT Oriol) in seine spektralen Anteile zerlegt. Durch anschließende Filterung mit einem Filterrads (MSZ3122, LOT Oriol) werden die Anteile höherer Beugungsordnungen entfernt, nach Austritt durch die Ausgangsblende des Monochromators wird der Strahl nach Passieren eines optischen Choppers (C-995, Terahertz Technologies) moduliert und durch einen Strahlteiler hindurch über eine Glasfaseroptik auf die Probe abgebildet. Der zweite optische Pfad des Strahlteilers bildet mit einer Linse den Strahl auf eine Referenzphotodiode ab. Sowohl der Photostrom des zu testenden Bauteils, als auch der Referenzphotodiode werden mittels Transimpedanzverstärker (DLPCA-S, Sonderanfertigung auf Basis des DLPCA-200, Femto Messtechnik) mit einstellbarem Verstärkungsfaktor in ein Spannungssignal umgewandelt. Mit einem 2-Kanal Lock-In-Verstärker wird das durch den optischen Chopper modulierte elektrische Spannungssignal mit der Chopperfrequenz nach der Verstärkung wieder demoduliert und ausgewertet. Durch die damit mögliche Reduktion der Vorverstärkung kleiner Messsignale lassen sich hohe Verstärkungen des modulierten

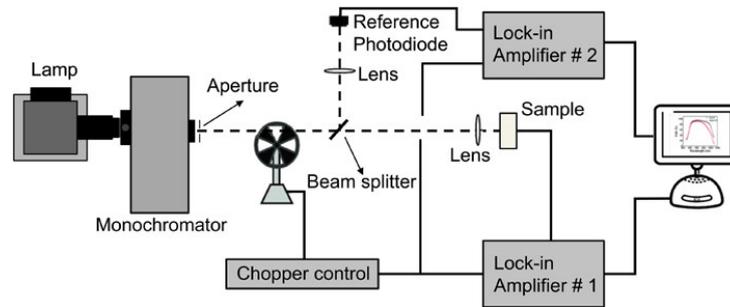


Abbildung 3.2: Aufbau zur Messung der externen Quanteneffizienz. Abbildung nach Hierrezuelo-Cardet et al. [25]. Mit freundlicher Genehmigung von AIP Publishing, Copyright 2020.

Signals mit ausgezeichneten Signal-zu-Rausch-Verhältnissen (engl. *signal-to-noise ratio*, SNR) realisieren.

Um mit dem beschriebenen Aufbau eine spektrale Antwort eines zu testenden Bauteils bestimmen zu können, muss zunächst die Systemübertragungsfunktion mittels Kalibrationsmessung einer Diode mit bekannter spektraler Antwort (SM1PD2A-CAL, Thorlabs) bestimmt werden. Nach der Kalibrationsmessung kann die Messung des zu charakterisierenden Bauteils durchgeführt und die EQE anhand Gleichung 3.11 aus dem Verhältnis des Bauteil-Kurzschlussstroms zu dem Kurzschlussstrom der Kalibrationsdiode, unter Berücksichtigung der EQE der Kalibrationsdiode, bestimmt werden.

$$\text{EQE}(\lambda) = \text{EQE}_{\text{cal}}(\lambda) \frac{I_{\text{mess}}(\lambda)}{I_{\text{cal}}(\lambda)} \quad (3.11)$$

Das elektrische Verhalten einer Solarzelle ist abhängig von ihrem Arbeitspunkt. Um die EQE für einen bestimmten Arbeitspunkt aufnehmen zu können, erlaubt der verwendete Transimpedanzverstärker, eine Vorspannung an das zu charakterisierende Bauteil anzulegen. Zusätzlich zu der Messung im Kurzschlussfall ist es somit möglich, ein Bauteil mit elektrischen Vorspannungen im Intervall von -2.5 V bis $+2.5 \text{ V}$ zu charakterisieren.

3.3 Messungen unter dem Solarsimulator

Zur Charakterisierung des elektrischen Verhaltens einer Solarzelle unter Sonneneinstrahlung im Labormaßstab, muss die Intensität und die spektrale Wellenlängenverteilung des auf der Erdoberfläche einfallenden Sonnenlichts nachgebildet werden. Die entsprechenden technischen Rahmenbedingungen sind in der Norm ASTM E 927 hinsichtlich der erlaubten spektralen Abweichung im Hinblick auf das Sonnenspektrum, der räumlichen Homogenität des Spektrums auf der bestrahlten Fläche und der zeitlichen Stabilität der Be-

leuchtungsintensität definiert. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die normerfüllenden und AAA-zertifizierten Solarsimulatoren VeraSol2 (Newport) und AX LightLine (SCIENCE-TECH) zur Nachbildung des Sonnenspektrums verwendet. Der Unterschied dieser beiden Solarsimulatoren liegt in der verwendeten Beleuchtungsquelle. Das Modell VeraSol2 nutzt LEDs als Lichtquellen und besitzt damit keinen UV-Anteil innerhalb des nachgebildeten Sonnenspektrums. Die Hochdruck-Xenon-Lampe des AX LightLine besitzt spektrale UV-Anteile, die über eine Filteranpassung eine verbesserte Nachbildung des Sonnenspektrums im Bereich von 400 bis 800 nm erlauben. Abbildung 3.3 stellt die Beleuchtungsspektren der einzelnen Solarsimulatoren dar und erlaubt den Vergleich zu dem Normsonnenspektrum AM1.5G. Vor der Aufnahme von jV-Kennlinien wird die Bestrahlungsintensität mit einer kalibrierten Silizium-Referenzsolarzelle (M91150V, Newport) überprüft und gegebenenfalls auf den Wert 100 mW/cm^2 angepasst. Bei der Nutzung des Solarsimulators AX LightLine mit der Xenon-Hochdruck-Lampe, wird die Überprüfung und Anpassung innerhalb der ersten 20 Minuten nach Zündung regelmäßig durchgeführt.

Da die neuartigen keramischen Absorber zum Teil auf Grund ihrer Bandlücke nur einen geringen Anteil des Sonnenspektrums absorbieren, wurde zur Charakterisierung zusätzlich zu den Solarsimulatoren auch eine UV-Strahlungsquelle verwendet. Die DELOLUX 20/400 Lampe (DELO-UNIPRO Light) zeigt die in Abbildung 3.4 um $\lambda = 400 \text{ nm}$ zentrierte spektrale Charakteristik und kann in der Bestrahlungsintensität variiert werden. Durch die

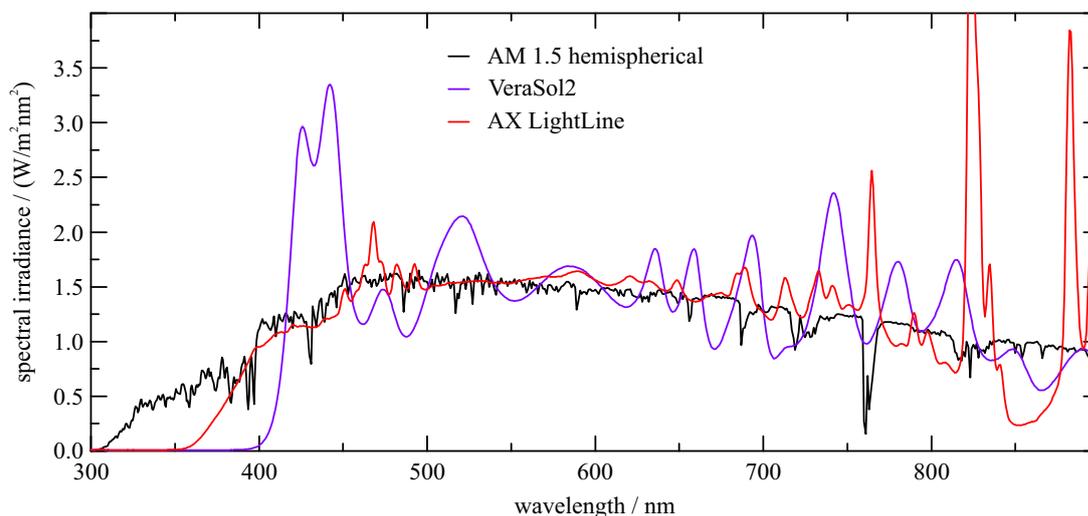


Abbildung 3.3: Vergleich der Beleuchtungsspektren der Solarsimulatoren VeraSol2 und AX LightLine mit dem Normsonnenspektrum ASTM G 173 AM 1.5. Die Aufzeichnung der Daten sowie die Entwicklung der Solarsimulatorsoftware wurde im Rahmen der Dissertation von Felix Manger durchgeführt. Die Abbildung wurde unter der Lizenz CC BY-SA 3.0 DE veröffentlicht.[26]

Wahl von einer Pulsweitenmodulation der Amplitude von 18 % kann eine Intensität von näherungsweise 100 mW/cm^2 erreicht werden. Dies entspricht der Bestrahlungsstärke von einer Sonne bei $\lambda = 400 \text{ nm}$.

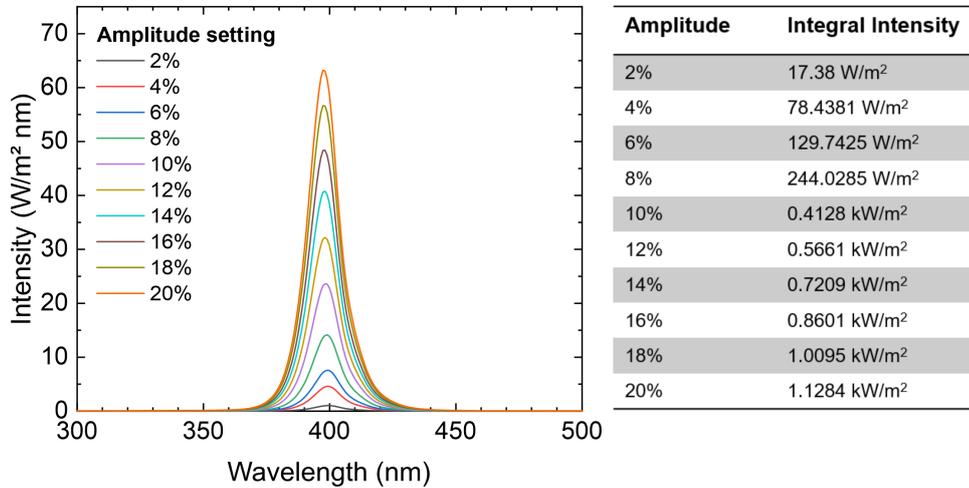


Abbildung 3.4: Die Grafik zeigt das Emissionsspektrum der DELOLUX 20 / 400 Lampe. Die Lampe wurde mit einer Amplitudeneinstellung von 18% betrieben und erreicht dabei eine integrale Intensität von 100.95 mW/cm^2 .

Die Aufnahme der Kennlinien erfolgt mit einer SMU 2420 (Keithley) in der Konfiguration einer 4-Punkt-Messung. Die Messunsicherheiten der Messeinheit betragen $\pm 0.057\%$ für Strommessungen und $\pm 0.02\%$ für Spannungsmessungen. Dies führt zu einer Gesamtunsicherheit von 0.077% . Im Vergleich zu den Messunsicherheiten der zeitlichen Stabilität und räumlichen Homogenität von jeweils 1% ist die Unsicherheit der Messeinheit vernachlässigbar. Damit lässt sich die Messunsicherheit der jV-Kennliniencharakterisierung zu 2% abschätzen. Um eine systematische Einordnung der in dieser Arbeit aufgebauten Bauteilarchitekturen vornehmen zu können, wurde ein Charakterisierungsprotokoll bestehend aus einer Abfolge von jV-Kennlinienmessung unterschiedlicher Spannungsvariationsgeschwindigkeiten und Beleuchtungsbedingungen entwickelt (siehe Abbildung 3.5). Die Aufnahme einer jV-Kennlinie besitzt folgende Parameter: Spannungsbereich der Messung, Anzahl der Messpunkte, Stabilisations- und Integrationszeit für den individuellen Messpunkt, aufsteigende oder absteigende Messrichtung der Spannung und den Wert der Strombegrenzung. Die Messrichtung der jV-Kennlinie definiert den initialen Spannungswert der Messung. Anhand des Spannungsbereichs, der Anzahl der Messpunkte und der Stabilisations- und Integrationszeit ergibt sich die Messgeschwindigkeit. In dieser Arbeit werden jV-Kennlinien mit zwei Parameterkombinationen aufgezeichnet, die sich in eine schnelle Messung (engl. *fast*) mit einer Spannungsänderung von 625 mV/s und eine langsame Messung (engl. *slow*) mit 107 mV/s einteilen lassen. Im Anschluss an

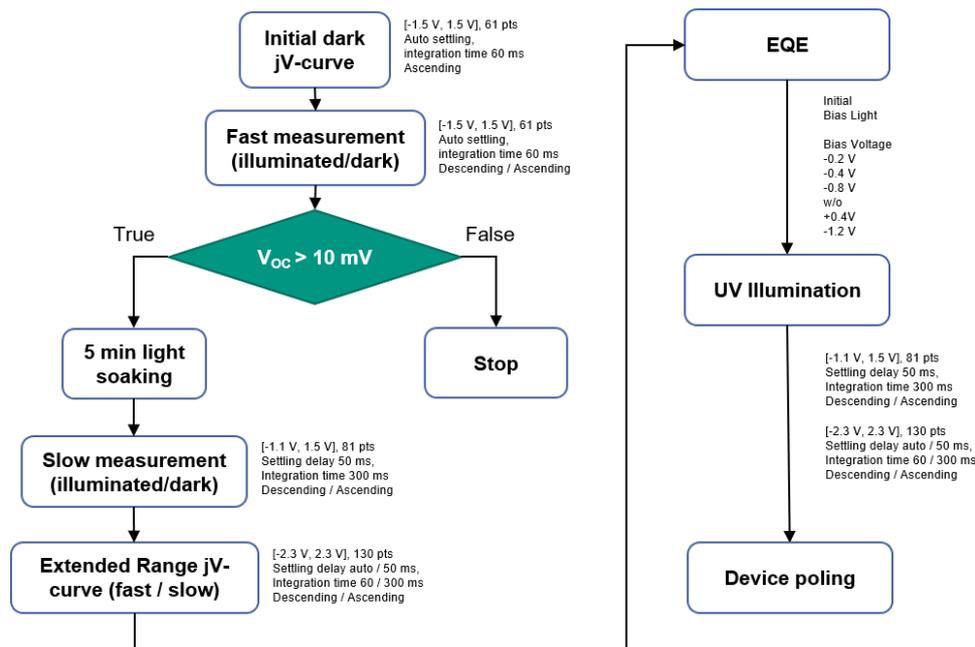


Abbildung 3.5: Flussdiagramm des Charakterisierungsprozesses für keramische Bauteilarchitekturen. Die charakteristischen Kennlinien der Bauteile werden zunächst ohne Beleuchtung, unter Beleuchtung und wieder im Dunkeln mit einer Messgeschwindigkeit von 625 mV/s aufgezeichnet. Liegt die V_{OC} über 10 mV werden Kennlinienmessungen in zwei unterschiedlichen Spannungsbereichen mit reduzierter Messgeschwindigkeit (107 mV/s) durchgeführt. EQE-Messungen und Kennlinienaufnahme mit UV-Beleuchtung werden im Anschluss der initialen Abfolge schneller und langsamer Messgeschwindigkeit ohne und unter AM1.5G-Beleuchtung durchgeführt.

die jV-Kennlinienaufnahme ohne und mit AM1.5G-Beleuchtung werden externe Quanteneffizienzmessungen (siehe Kapitel 3.2) vorgenommen, bevor jV-Kennlinien unter UV-Beleuchtung aufgenommen werden.

3.4 Röntgendiffraktometrie

Zur Bewertung und Einordnung des Produkts einer neuartigen Keramiksynthese sind die Strukturaufklärung des Materials und weiterführende Analysen des Zusammenhangs von Struktur, Gefüge und die daraus resultierenden Materialeigenschaften relevant. Die Röntgendiffraktometrie (engl. *x-ray diffraction*, XRD) ist eine zerstörungsfreie Methode, bei unter Beugung der Röntgenstrahlung am Kristallgitter ein materialtypisches Beugungsmuster aufgezeichnet wird. Aus diesem Beugungsmuster können weiterführende Informationen wie die Atomverteilung in der Elementarzelle, Kristallsymmetrie, Gitterkonstanten, mittlere Korngröße sowie elastische Spannungen im Werkstoff gewonnen werden.

Für Beugungsexperimente an polykristallinen Materialien wird monochromatische Strahlung mit möglichst geringem Bremsstrahlungsanteil verwendet. Typischerweise wird Kupfer K- α -Strahlung durch Beschleunigung von Elektronen auf eine Drehanode aus Kupfer erzeugt und der Bremsstrahlungsanteil durch entsprechende Monochromatoren herausgefiltert. Trifft Röntgenstrahlung auf ein Material, tritt diese in Wechselwirkung mit den Elektronen der Atome und wird gestreut. Die genaue Betrachtung dieses Phänomens wurde in Kapitel 2.5.1 behandelt. Kapitel 2.3.1 führt die Darstellung des reziproken Kristallgitters ein. Damit lässt sich ein Kristall durch Streuzentren an den reziproken Gitterpunkten beschreiben, an denen die Beugung der einfallenden Röntgenstrahlung stattfindet. Anhand dieser Darstellung lassen sich die Entstehung und die Einflüsse auf die Form des gemessenen Diffraktogramms zunächst vereinfacht erklären. Abbildung 3.6 zeigt schematisch reziproke Gitter und dazu passende Formausprägungen von Beugungsmaxima. Das

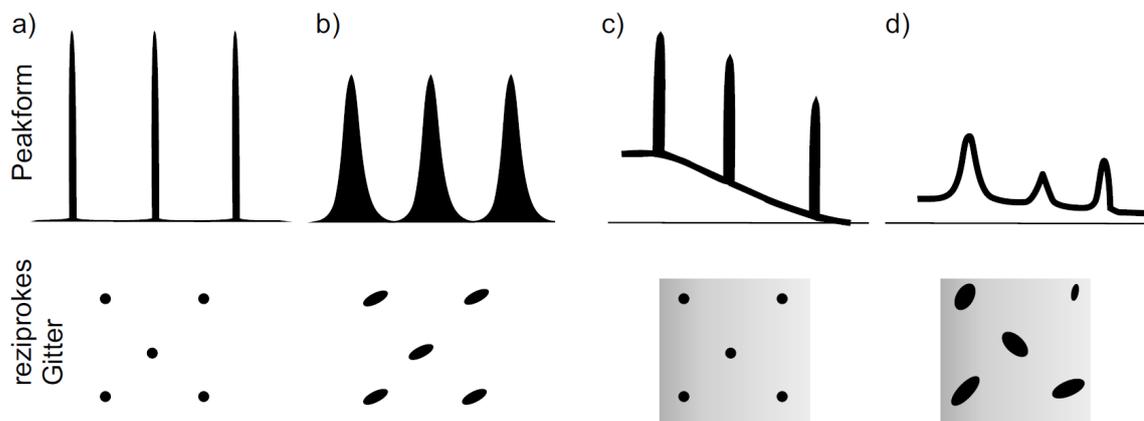


Abbildung 3.6: Schema möglicher Beugungsmaxima mit dazugehörigem reziprokem Gitter. Abbildung aus [14]. Mit freundlicher Genehmigung von Springer Nature, Copyright 2019.

reziproke Gitter eines unendlich ausgedehnten Kristalls in Abb. 3.6a, verursacht nur an den Positionen der Gitterpunkte eine Streuintensität. Mathematisch lässt sich dies durch Dirac-Impulse beschreiben. Bei einem endlich ausgedehnten Kristall tragen die Gitterpunkte in der Umgebung des betrachteten Gitterpunktes zu seiner Streuintensität bei. In diesem Fall führt das zu einer Verbreiterung der diskreten Dirac-Impulse, die sich zum Beispiel mit einer Gauss-Funktion beschreiben lassen. In der Realität trägt auch der Untergrund der zu charakterisierenden Probe mit einem diffusen Streubeitrag zur Messung bei. Der Einfluss des Untergrunds wird in Abb. 3.6c und d für einen unendlich und endlich ausgedehnten Kristall dargestellt. Zusätzlich hat das genutzte Röntgendiffraktometer durch die verwendete Geometrie des Aufbaus auch einen Einfluss auf das gemessene Diffraktogramm. Systemtheoretisch betrachtet ergibt sich das Messprofil $Y(2\Theta)$ anhand

Gleichung 3.12 durch die Faltung des physikalischen Profils des Materials $S(2\Theta)$ mit der Übertragungsfunktion des Gerätes $G(2\Theta)$ auch Geräteprofil genannt.

$$Y(2\Theta) = S(2\Theta) * G(2\Theta) \quad (3.12)$$

Die bisherige Betrachtung der diskreten Streuimpulse an reziproken Gitterpunkten ist stark vereinfacht. Zur Erklärung der Entstehung von Beugungsreflexen wird im folgenden ein Kristall mit primitiver Symmetrie betrachtet. In Kapitel 2.3.1 wurde eingeführt, dass sich Gitterpunkte im Raumgitter durch Geraden zu Netzebenen verbinden lassen. Abbildung 3.7 zeigt einen primitiven Kristall mit Netzebenen im Abstand d_{hkl} parallel zur Oberfläche und zwei einfallende Röntgenstrahlen. Röntgenteilstrahl 1 wird an der

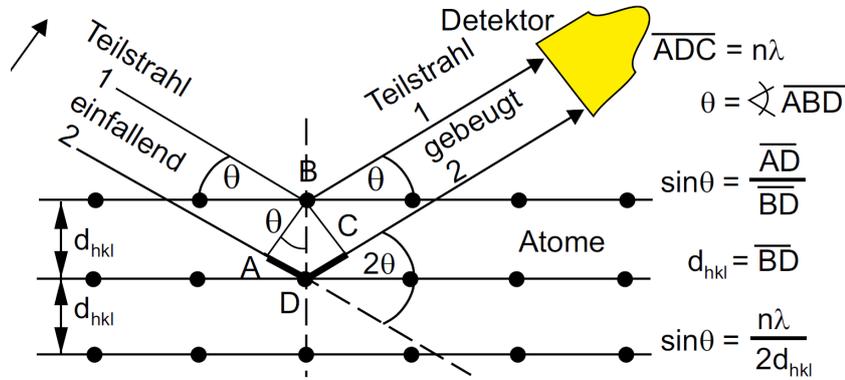


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der Reflexion von Röntgenstrahlung an einem Kristall mit Netzebenen parallel zur Oberfläche. Abbildung aus [14]. Mit freundlicher Genehmigung von Springer Nature, Copyright 2019.

Kristalloberfläche an dem Gitterpunkt B reflektiert. Nach dem Reflexionsgesetz ist der Einfallswinkel Θ gleich dem Ausfallswinkel. Teilstrahl 2 dringt tiefer in den Kristall ein und wird an einer tieferen Netzebene im Punkt D reflektiert. Durch die Eindringtiefe in den Kristall entsteht dabei ein Gangunterschied Δ . Dieser entspricht den Längen der Katheten der im Schema eingezeichneten rechtwinkligen Dreiecke (siehe Gleichung 3.13).

$$\Delta = \overline{AD} + \overline{DC} = \overline{ADC} \quad (3.13)$$

Der Gangunterschied verursacht einen Phasenversatz zwischen den Teilstrahlen. Ist die Bedingung für konstruktive Interferenz in Gleichung 3.14 erfüllt, also der Gangunterschied Δ ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ , entsteht ein Interferenzmaximum.

$$\Delta \stackrel{!}{=} n \lambda, \quad n \in \mathbb{N} \quad (3.14)$$

Durch die trigonometrischen Zusammenhänge in Abbildung 3.7 und den Äquivalenzen $\overline{AD} = \frac{\Delta}{2}$ und $\overline{BD} = d_{hkl}$ lässt sich der Winkel Θ wie in Gleichung 3.15 mit dem Netzebenenabstand d_{hkl} und der Wellenlänge λ verknüpfen.

$$\sin(\Theta) = \frac{\overline{AD}}{\overline{BD}} = \frac{\frac{\Delta}{2}}{d_{hkl}} = \frac{n \lambda}{2 d_{hkl}} \quad (3.15)$$

Durch Äquivalenzumformung ergibt sich die Bragg-Gleichung (siehe Gleichung 3.16), welche die Einfallswinkel Θ für konstruktive Interferenz der Teilstrahlen durch Beugung einer bestimmten Netzebenenschar beschreibt.

$$2 d_{hkl} \sin(\Theta) = n \lambda \quad (3.16)$$

Für die Herleitung der Bragg-Gleichung wurde die Annahme idealer Teilstrahlen getroffen. In Realität ist die Strahlung divergent und kann durch die Betrachtung der Randstrahlen und eines Mittelpunktstrahls beschrieben werden. Für den Messaufbau in Bragg-Brentano-Anordnung werden Strahlungsquelle und Detektor auf einem Fokussierungskreis positioniert und gleichermaßen, von kleinen Winkeln Θ aus, entlang der Kreisbahn aufeinander zu bewegt, um den Einfallswinkel Θ zu verändern. Diese fokussierende Geometrie nutzt den Satz des Thales aus um den Divergenzwinkel von Strahlungsquelle und Detektor an jeder Position entlang des Fokussierungskreises konstant zu halten. Dies ermöglicht, dass sich die Einfalls- und Ausfallswinkel der Randstrahlen gegenüberliegender Seiten um die gleiche Differenz unterscheiden und in Summe, wie der Mittelpunktstrahl, unter dem Winkel 2Θ reflektiert werden. Durch diesen Zusammenhang trägt die gesamte bestrahlte Fläche zu dem Diffraktogramm bei.

Polykristalline Proben unterscheiden sich von den bisher betrachteten idealen Kristallen dadurch, dass sie aus vielen einzelnen Einkristallen (Körnern) bestehen. Diese Einkristalle zeichnen sich durch eine gewisse Orientierung zur Probenoberfläche und -kante aus, welche durch eine Netzebenennormale dargestellt werden kann. Abbildung 3.8a zeigt eine solche polykristalline Probe, die in der Bragg-Brentano-Anordnung mit Röntgenstrahlung beleuchtet wird. Die Netzebenennormalen der einzelnen Körner sind dabei als kleiner Pfeil dargestellt. Es fällt auf, dass nur ein kleiner Teil der Netzebenen parallel zur Oberfläche orientiert ist und zu dem Diffraktogramm beiträgt. Für einen Winkel Θ_1 erfüllen alle Körner gleichen Netzebenenabstands, markiert mit 1, die Bragg-Gleichung und es entsteht das Interferenzmaximum 1 in Diffraktogramm 3.8b. Körner deren Netzebene nicht parallel zur Oberfläche orientiert sind, tragen auch bei gleichem Netzebenenabstand der

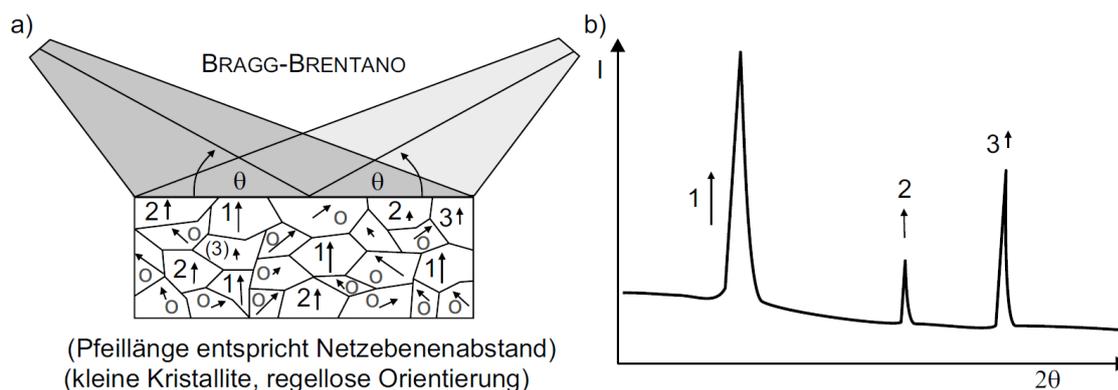


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung einer Polykristallinen Probe in Bragg-Brentano-Anordnung mit Strahlung beleuchtet (a). Ein mögliches Diffraktogramm ist in (b) abgebildet. Abbildung aus [14]. Mit freundlicher Genehmigung von Springer Nature, Copyright 2019.

mit 1 markierten Körner nicht zur Beugung bei und sind entsprechend mit o markiert. Wird der Winkel Θ auf Θ_2 vergrößert, erfüllen die Körner mit der Kennzeichnung 2 die Beugungsbedingung. Der dazugehörige Peak in dem Diffraktogramm zeigt jedoch eine niedrigere Intensität, die in anderen Verhältnissen des Strukturformfaktors, Flächenhäufigkeit, etc. begründet sein kann. Im Fall von Θ_3 ist nur ein Korn mit paralleler Netzebene vorhanden und führt zu dem Beugungspeak 3. Eine geringe Fehlorientierung der Netzebene, wie in dem Fall des mit (3) markierten Korns, führt zu einem verringerten Beitrag zu dem Beugungspeak. Die aufgenommenen Diffraktogramme werden nach der Lage, Zahl, Intensität, Form und Schärfe der Beugungspeaks ausgewertet. Abgleiche mit Einträgen in Kristalldatenbanken erlauben eine Identifizierung eines bekannten Materials. Weitere quantitativen Analysen können durch Rietveld-Verfeinerungen durchgeführt werden. In dieser Arbeit wurde ein Diffraktometer (D8 Advance, Bruker) unter der Verwendung von Kupfer K- α -Strahlung ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) betrieben und für die Charakterisierung polykristalliner Proben verwendet. Die Bezeichnung der Röntgenstrahlung entstammt der Notation des Bohr'schen Atommodells aus Kapitel 2.2, wobei K die innerste Elektronenschale und der Index α einen Übergang der Hauptquantenzahl n mit der Bedingung $\Delta n = 1$ bezeichnet.[14]

3.5 Elektronenstrahlmikroskopie

Im Gegensatz zur Röntgendiffraktometrie ermöglicht die Rasterelektronenmikroskopie eine optische Identifizierung unterschiedlicher Kristallphasen und die detaillierte Abbildung der Mikrostruktur von kristallinen Proben. Ein Rasterelektronenmikroskop (REM) erlaubt die Aufnahme von vergrößerten Abbildungen keramischer Dünnschichten, die

Information über Größe, Form, Zusammensetzung, Kristallinität, sowie weitere physikalische und chemische Eigenschaften enthalten.

Das bildgebende Verfahren basiert auf der Wechselwirkung eines stark fokussierten Elektronenstrahls, mit dem die Probe abgerastert wird. Technisch wird dies durch das in Abbildung 3.9 dargestellte Schema einer Elektronenquelle in Kombination mit diversen elektromagnetischen oder elektrostatischen Linsen im Vakuum umgesetzt, die zur Fokussierung und Positionierung des Elektronenstrahls dienen. Typischerweise werden beschleunigte Elektronen im Energiebereich von 0.1 bis 30 keV für die Bildgebung verwendet.[27] In Abhängigkeit der kinetischen Energie der Elektronen werden an jeder Position des Elektronenstrahls durch die Wechselwirkung des Strahls mit der Probe mehrere Messsignale erzeugt. Abbildung 3.10 gibt einen Überblick über die Messsignale, von denen die zurückgestreuten Elektronen (*engl. backscattered electrons, BSE*), die Sekundärelektronen (*engl. secondary electrons, SE*), sowie die Erzeugung von charakteristischer Röntgenstrahlung für diese Arbeit relevant sind. Für das Verständnis der Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit der Probe, wird auf den grundlegenden Aufbau von Atomen aus Kapitel 2.2 und die in Kapitel 2.5.1 zurück gegriffen. Die zurückgestreuten Elektronen sind Elektronen des Ursprungsstrahls, die mit einem großen Restanteil ihrer

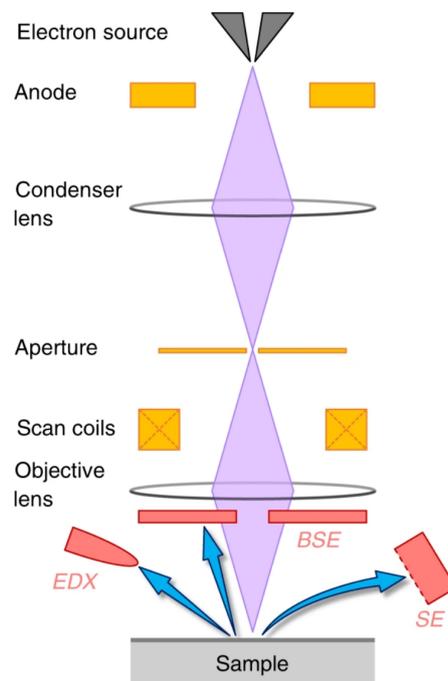


Abbildung 3.9: Skizze des Aufbaus eines Rasterelektronenmikroskops mit Detektoren für Sekundär- und zurückgestreute Elektronen sowie charakteristische Röntgenstrahlung. Abbildung aus [27]

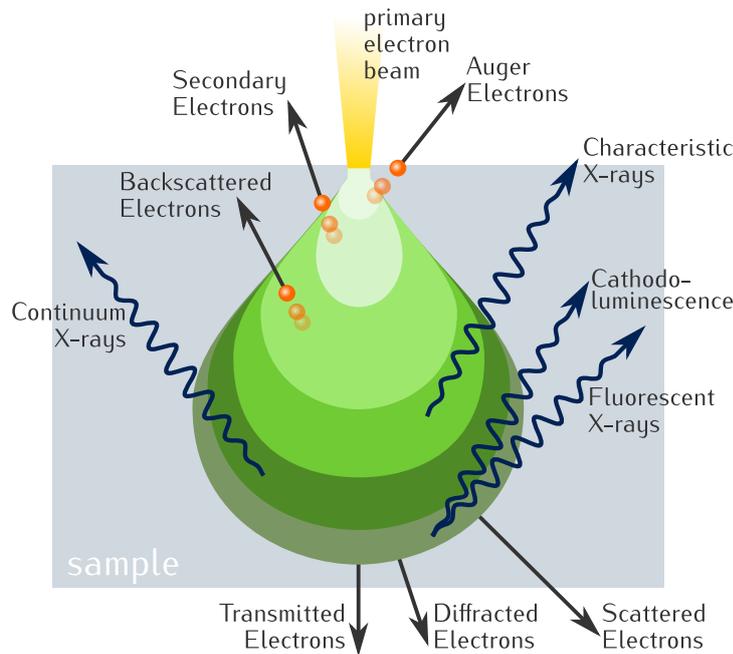


Abbildung 3.10: Wechselwirkungen eines Elektronenstrahls mit einer Probe in Abhängigkeit der Energie der auftreffenden Elektronen. Abbildung aus [29].

kinetischen Energie nach Streuprozessen und Ablenkung ihrer Bahn durch das Potential der Atome innerhalb der Probe zurückgestreut werden. Dadurch enthält ein vorwiegend aus dem Signal von zurückgestreuten Elektronen erzeugtes REM-Bild Materialkontraste. Die Sekundärelektronen entstammen den äußersten Atomschalen der Probenoberfläche, deren Elektronen durch inelastische Stöße mit Elektronen des Strahls die Austrittsarbeit des Materials überwinden. Durch die Wechselwirkung mit oberflächennahen Atomen können Sekundärelektronen die Topographie der Probe auflösen. Die verbleibende kinetische Energie dieser Elektronen liegt meistens unter 5 eV.[28]

In dem verwendeten Rasterelektronenmikroskop FEI Nova NanoSEM 450 erfolgt die Detektion der Signal-Elektronen entweder mit einem Everhard-Thornley-Detektor (ETD), der sowohl zurückgestreute als auch Sekundärelektronen detektiert, einem Through-the-Lens-Detektor (TLD) und einem selektiv die Rückstreuerelektronen detektierenden Circular Backscattered Electron Detector (CBS). Das für jeden Pixel des Bildes in Grauwerte quantisierte Detektorsignal ergibt das REM-Bild. Durch gezielte Wahl der Beschleunigungsspannung kann durch das Ionisieren der dem Atomkern nahen Elektronenschalen elementcharakteristische Röntgenstrahlung erzeugt werden (siehe Kapitel 2.5.1). Unter Verwendung eines energie-dispersiven Röntgenspektrometers (engl. *energy dispersive x-ray spectroscopy*, EDX) können anhand dieser Strahlung die Identifizierung und Quan-

tifizierung einzelner Elemente vorgenommen werden. Diese Methode erlaubt die lokale Messung der stöchiometrischen Zusammensetzung und damit die Identifikation vorliegender Kristallphasen. Die lokale Auflösung steht, wie aus der Anregungskeule in Abbildung 3.10 ersichtlich, im Zusammenhang mit der Beschleunigungsspannung. Durch die Präparation von Lamellen per Focused-Ion-Beam (FIB) kann die Genauigkeit der EDX-Messung in mehrphasigen Kristallsystemen mit Kornstrukturen unter 100 nm drastisch gesteigert werden.[28]

3.6 Bildverarbeitung

Moderne Bildverarbeitungsmethoden ermöglichen die Extraktion quantitativer Information aus Bilddaten, die von dem Betrachter nur als Trend wahrgenommen werden können. In dieser Arbeit wurden Licht- und Rasterelektronenmikroskopie verwendet.

Die Prozesskette der Extraktion quantitativer Information aus Bilddaten besteht aus den in Abbildung 3.11 gezeigten Schritten der Bildakquisition, Vorverarbeitung, Segmentierung, Modellierung, Registrierung und Visualisierung. Die Bildakquisition mit einem Rasterelektronenmikroskop ist in Kapitel 3.5 bereits beschrieben. Aufgrund der Funktion des individuellen bildgebenden Verfahrens und der Art der Signalquantifizierung sowie dem präsenten Rauschen ergeben sich für jede Methode spezifische Anforderungen an die Bildvorverarbeitung. Die Vorverarbeitung besteht aus der Anwendung verschiedener Operationen auf die Bilddaten. Es wird im allgemeinen zwischen Punktoperatoren, lokalen Operatoren und globalen Operatoren unterschieden. Die Operationen unterscheiden sich in dem Bereich der Pixelumgebung, der die Transformation eines Pixels beeinflusst. Für Punktoperatoren spielt nur der Wert des aktuell betrachteten Pixels eine Rolle, während bei lokalen Operatoren eine definierte Umgebung des Pixels in die Transformation des aktuellen Pixels mit einbezogen wird. Globale Operatoren beziehen die Pixelwerte des gesamten Bildes in die Transformation mit ein. Für die in dieser Arbeit angewendeten Bildverarbeitungsmethoden wurden globale Operatoren zur Binärisierung der Bilddaten

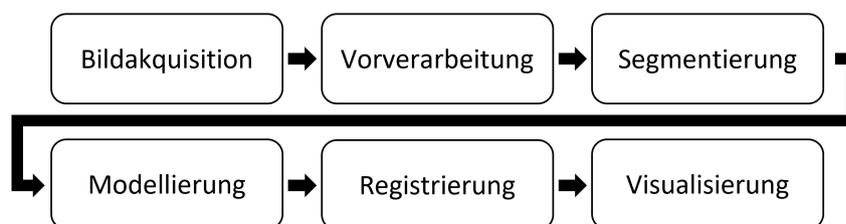


Abbildung 3.11: Schema der Prozesskette für computergestützte Bildverarbeitung.

über Schwellwerte, sowie morphologische Operatoren als Unterart der lokalen Operatoren verwendet. Lokale Operatoren entsprechen einer Maske beliebiger geometrischer Form, die über eine Transformationsrechenvorschrift für einen Pixel innerhalb dieser Maske verfügt. Die Maske wird Pixel für Pixel über das ganze Bild bewegt, bis alle Pixel transformiert sind. Die beiden grundlegenden Operationen der morphologischen Operatoren lauten Erosion und Dilatation. Beide Operatoren bestehen aus einer Maske zweier nebeneinander liegender Pixel, die beide Pixelwerte auf Bestand der gleichen Teilmenge prüft und im Fall der Erosion einen Pixel der fremden Teilmenge hinzufügt und bei der Dilatation zur bisherigen Teilmenge addiert (siehe Abbildung 3.12a und b). Durch Erosion und Dilatation werden die Bilddaten verändert. Bei der Quantifizierung von Objektgrößen verfälscht dieses Vorgehen die Ergebnisse und ist damit nicht geeignet. Ergebnisse in stark verbesserter Qualität lassen sich durch kombinierte Anwendung von Erosion und Dilatation erzielen. Die Abfolge von Erosion und Dilatation ist in dem Open-Operator zusammengefasst. Der umgekehrte Fall wird als Close-Operator bezeichnet (siehe Abbildung 3.12b und c).[30]

In dieser Arbeit wurden vor allem REM-Bilder auf ihre Korn- und Porengröße untersucht. Mit Ausnahme der Bildakquisition wurde die gesamte Prozesskette der Bildverarbeitung mit der Image Processing Toolbox von MATLAB vorgenommen. Zur Vorverarbeitung werden die erzeugten REM-Bilder automatisiert zugeschnitten und der Kontrast maximiert. Bei der Generierung eines Binärbildes ist die menschliche Unterstützung zur Segmentierung von Körnern notwendig. Poren innerhalb der abgebildeten Schichtoberfläche können automatisiert durch das Multi-Level-Otsu-Verfahren segmentiert werden.

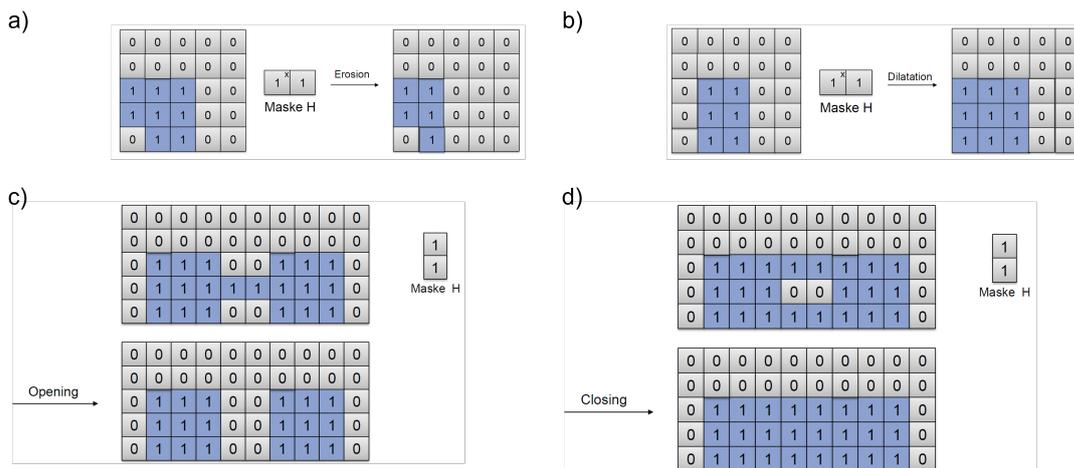


Abbildung 3.12: Wirkungsweise und Anwendung der Operatoren (a) Erosion, (b) Dilatation, (c) Opening-Operator und (d) Closing-Operator. Die Masken werden auf eine Binärbildmatrix angewandt.

Das Multi-Level-Otsu-Verfahren teilt die vorhandenen Pixel unter der Vorgabe einer Anzahl erwarteter Segmente in unterschiedliche Klassen ein und optimiert die Schwellwerte zur Trennung der Klassen auf Basis des Bildhistogramms hinsichtlich maximaler Interklassenvarianz und minimaler Intra-Klassenvarianz.[31, 32] Die Pixel der Porenfläche können durch Generation eines Binärbildes mittels Extraktion der Pixel in der Klasse niedrigster Intensität weiter untersucht werden. Die Funktion *regionprops()* der Image Processing Toolbox ist in der Lage, kreis-äquivalente Durchmesser für erkannte Regionen auf Basis der detektierten Pixelfläche zu berechnen. Entsprechend der Prozesskette der Bildverarbeitung entsprechen diese Schritte der Modellierung und Registrierung. Körner sowie Poren werden somit als annähernd rund angenommen und als Kreisfläche modelliert. Um die Qualität der Ergebnisse zu verbessern und die Menge fehlerhaft als Region erkannte einzelne Pixel zu reduzieren, wird das Binärbild vor der Registrierung mit dem Open-Operator morphologisch transformiert. Dabei wird eine kreisförmige Maske mit Radius $r = 2$ verwendet. Das Ergebnisarray mit den Durchmessern der einzelnen Regionen wird anschließend zur Berechnung von statistischen Kenngrößen, wie z. B. Median und Standardabweichung, verwendet sowie visualisiert. Da die zugrunde liegende Verteilung der einzelnen Datenpunkte unbekannt ist, wird für die Histogrammdarstellung die von Scott et al. entwickelte Rechenvorschrift aus Gleichung 3.17 zur Berechnung der optimalen Klassen-Breite verwendet.[33]

$$h_n = 3.49 \cdot \sigma \cdot n^{-\frac{1}{3}} \quad (3.17)$$

Bei Histogrammen ist die Klassen-Breite ausschlaggebend für die Qualität der Darstellung der wiederzugebenden Verteilung. Die von Scott et al. 1979 entwickelte Rechenvorschrift der optimalen Klassen-Breite h_n ist abhängig von der Anzahl Datenpunkte n und einer Abschätzung der Standardabweichung σ und eignet sich für die Darstellung unbekannter Verteilungen, mit geringster Verfälschung der unbekannteren Verteilung. Zusätzlich zu der Histogrammdarstellung und der Berechnung der statistischen Kenngrößen werden die Kreise der detektierten äquivalenten Durchmesser mit Mittelpunkt bei dem geometrischen Zentrum der erkannten Region in das Binärbild eingezeichnet. Die Farbe der Kreise wurde entsprechend der Durchmessergröße gewählt (Grün: < 200 nm, Gelb: $200 - 900$ nm und Rot: > 900 nm). Durch die große Zahl der detektierten Regionen innerhalb eines Bildes kann die automatisierte Bildverarbeitung genauso präzise Informationen extrahieren wie das manuelle Linienschnittverfahren nach DIN EN ISO 13383-1. Die hier beschriebene Methode wurde gegen diverse gängige Methoden zur Bestimmung von Korngrößen getestet und die Ergebnisse veröffentlicht.[34]

3.7 Methoden optischer und elektrischer Bandlückenbestimmung

Die für die optische Bandlückenbestimmung maßgebliche Messgröße ist der Absorptionskoeffizient α . Typischerweise kann dieser anhand des Lambert-Beer-Gesetzes in Abhängigkeit der optischen Weglänge z durch die Probe aus einer Transmissionsmessung bestimmt werden (siehe Gleichung 3.18 und 3.19).

$$\frac{I(z)}{I_0} = 10^{-\alpha z} = T \quad (3.18)$$

$$\alpha = -\frac{\log(T)}{z} \quad (3.19)$$

Für Photonenenergien E_{Ph} unterhalb der Bandlücke E_{G} ist das Material transparent, d.h. $\alpha(E_{\text{Ph}} < E_{\text{G}}) = 0$. Halbleiter werden anhand der Lage des lokalen Minimum des Leitungsbandes und des lokalen Maximum des Valenzbandes in der Bandstruktur in direkte und indirekte Halbleiter klassifiziert. Die Art des Halbleiters hat Einfluss auf den spektralen Verlauf des Absorptionskoeffizienten und dieser kann durch die Gleichungen 3.20 und 3.21 beschrieben werden.[35]

$$\alpha_{\text{direct}}(E_{\text{Ph}} \geq E_{\text{G}}) \propto (E_{\text{Ph}} - E_{\text{G}})^{\frac{1}{2}} \quad (3.20)$$

$$\alpha_{\text{indirect}}(E_{\text{Ph}} \geq E_{\text{G}}) \propto (E_{\text{Ph}} \pm \hbar\Omega - E_{\text{G}})^2 \quad (3.21)$$

Beim indirekten Halbleiter beschreibt $\hbar\Omega$ die Phononenenergie, die bei positivem Vorzeichen emittiert und bei negativem Vorzeichen absorbiert wird. Im Allgemeinen kann der Beitrag der Phononenenergie als vernachlässigbar angenommen werden.

Typische keramische Proben der Pulversynthese, hergestellt über die Mischoxidroute, sind gepresste Pellets kalzinierten Pulvers, die einem Sinterprozess unterzogen wurden. In der Regel ist eine Transmissionsmessung in diesem Fall nicht möglich. Um den Farbeindruck dennoch spektral zu beschreiben, haben Kubelka und Munk die nach ihnen benannte Funktion in Gleichung 3.22 entwickelt.[36] Die Funktion, ursprünglich entwickelt um den Farbeindruck von Farben zu charakterisieren, bildet das Verhältnis der Absorptionsfunktion K und der Streufunktion S . Dieses Verhältnis kann auch über den diffusen Reflexionsgrad R_{∞} definiert werden, der gegen einen Reflexionsstandard normiert wird (siehe Gleichung 3.23).

$$F(R_{\infty}) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})}{2 R_{\infty}} \quad (3.22)$$

$$R_{\infty} = \frac{R_{\text{Sample}}}{R_{\text{Standard}}} \quad (3.23)$$

Die Theorie von Kubelka und Munk beschreibt in der hier dargestellten Form den Farbeindruck einer unendlich dicken Farbbeschichtung. Weiter wird perfektes diffuses Streuverhalten vorausgesetzt, damit die Streufunktion K als konstant über alle Wellenlängen angenommen werden kann. Für die Bewertung des Farbeindrucks von Pulverproben homogener Partikelgröße und zufälliger Kristallorientierung sind diese Näherungen akzeptabel. Im Fall von Dünnschichten sind diese aber nicht mehr gültig. Für die Bestimmung der Bandlücke kann mit der Tauc-Methode durch Ausnutzen der Zusammenhänge in Gleichung 3.24 der für Pellets nicht bestimmbare Absorptionskoeffizient α durch $F(R_{\infty})$ ersetzt werden, sofern die Näherungen gültig sind. Das Vorwissen über die Wellenlängenabhängigkeit der Absorptionsfunktion, je nach Art der Bandlücke des Materials, ist für die Anwendung der Methode vorausgesetzt. Entsprechend der Art der Bandlücke ändert sich der Exponent n in Gleichung 3.24 zu $n = 2$ für direkte und $n = \frac{1}{2}$ für indirekte Halbleiter.[37]

$$F(R_{\infty}) \propto \alpha \propto \frac{(h f - E_G)^{\frac{1}{n}}}{h f} \quad (3.24)$$

Bei der ursprünglichen Tauc-Methode wird der Absorptionskoeffizient α mittels Transmissionsmessung und dem Lambert-Beer-Gesetz aus Gleichung 3.18 bestimmt.[38] Die grafische Methode nutzt die aus Gleichung 3.24 bekannte Proportionalität, die durch Äquivalenzumformungen zu der in Gleichung 3.25 umgeformt werden kann. Durch eine lineare Kurvenanpassung kann die Bandlückenenergie E_G als Achsenabschnitt abgelesen werden. Auch hier ist das Vorwissen, ob es sich um einen direkten oder indirekten Halbleiter handelt, zusätzlich zu genauer Kenntnis der Länge des optischen Pfads z durch das Material essenziell.

$$(\alpha h f)^n \propto h f - E_G \quad (3.25)$$

In polykristallinen Dünnschichten ergibt sich durch die auftretende diffuse Reflexion, die bei einer Transmissionsmessung nicht mit berücksichtigt wird, eine Überschätzung des Absorptionskoeffizienten. Optische Bandlücken bestimmt über die Tauc-Methode müssen hinsichtlich der Fehlerquellen und der manuellen Auswahl des Bereiches für die Kurvenanpassung kritisch betrachtet werden.

Um das Absorptionsverhalten des Halbleiters möglichst genau zu charakterisieren wird der Absorptionsgrad aus einer kombinierten Messung der Transmission und der Reflexion innerhalb einer Ulbricht-Kugel berechnet (vgl. Kapitel 3.1). Zanatta et al. beschreiben die

Kurvenanpassung einer Boltzmann-Funktion auf das Absorptionsspektrum eines Halbleiters als Methode zur optischen Bandlückenbestimmung.[35] Mathematisch kann damit der Absorptionskoeffizient $\alpha(E)$ als Funktion der Photonenenergie E beschrieben werden (siehe Gleichung 3.26).

$$\alpha(E) = \alpha_{\max} + \frac{\alpha_{\min} - \alpha_{\max}}{1 + e^{\frac{E-E_0}{\delta E}}} \quad (3.26)$$

Die Variablen α_{\max} und α_{\min} entsprechen dabei dem Maximum bzw. dem Minimum des Absorptionskoeffizienten. Die Energie E_0 bezeichnet die Energie, bei der der Wert des Absorptionskoeffizienten genau in der Mitte zwischen α_{\max} und α_{\min} liegt. Die Steigung der Boltzmannfunktion wird durch δE beschrieben. Zanatta et al. zeigen die Gültigkeit ihrer Methode, bei der die Bandlücke mit Gleichung 3.27 aus den per Kurvenanpassung bestimmten Variablen berechnet wird, anhand der optischen Charakterisierung von kristallinem Germanium, Silizium und Galliumarsenid.

$$E_G = E_0 - \eta \cdot \delta E \quad (3.27)$$

Je nach Klasse des Halbleiters ergibt sich der Korrekturfaktor η zu $\eta_{\text{dir}} = 0.3$ und $\eta_{\text{indir}} = 4.3$. Die Methode zur optischen Bandlückenbestimmung nach Zanatta et al. ist robust in der Hinsicht, dass die Wahl des Bereiches für die Kurvenanpassung weniger Einfluss auf den Wert der optischen Bandlücke hat als bei der grafischen Bestimmung über einen Tauc-Plot. Innerhalb dieser Dissertation werden die Bismutferrite als direkte Halbleiter angenommen. Mit der Methode von Zanatta et al. können für die verschiedenen Keramiken vergleichbare optische Bandlücken bestimmt werden. Erlaubte quantenmechanische Zustände innerhalb der Bandlücke oder Kristalldefekte können zu Absorption unterhalb der Bandlücke führen. Das von Zanatta et al. verwendete Boltzmann-Fit-Modell ist nicht in der Lage, die in Experimenten dieser Dissertation vorgefundenen Absorptionsverläufe vollständig zu beschreiben. Abhilfe schafft die automatisierte Bestimmung der Photonenenergie, ab der die Absorption signifikant von Null abweicht. Im Rahmen der Bachelorarbeit von Linus Brauer wurde die automatisierte Photonenenergiebestimmung per Schwellwert als Python-Programm umgesetzt.[39] Experimentell hat sich nach individueller manueller Datenüberprüfung ein Schwellwert für den Absorptionsgrad von 0.03 als annehmbare Repräsentation der Datenlage ausgezeichnet. Durch die automatisierte Bestimmung zeichnet sich die Photonenenergie am Schwellwert, im folgenden als Onset bezeichnet, durch hohe Vergleichbarkeit unter den verschiedenen Materialsystemen aus.

Die Beurteilung der Eignung eines Materials als Absorber für die Photovoltaik lässt sich nicht verlässlich anhand der optischen Bandlücke durchführen. Aus der externen Quanteneffizienz (EQE) aus Kapitel 3.2 kann eine elektrische Bandlücke bestimmt werden. Für einen realen Halbleiter gilt, dass sowohl die EQE als auch der Absorptionskoeffizient nach Urbach et al. unterhalb der Bandlücke einem exponentiellen Abfall in Abhängigkeit der Photonenenergie folgen.[40] Der Ursprung dieses Verlaufs liegt in Kristalldefekten, Gitterschwingungen und strukturellen Unordnungen. Unter Voraussetzung einer ausreichenden Diffusionslänge der photogenerierten Ladungsträger sättigt die EQE für Photonenenergien oberhalb der Bandlücke. Helmers et al. beschreiben ein Verfahren zur Bestimmung der Bandlücke auf der Basis von EQE-Messungen.[41] Wird die EQE logarithmisch über die Photonenenergie dargestellt, entspricht der Signalabfall einem Verlauf, der durch eine lineare Kurvenanpassung dargestellt werden kann. Gleiches gilt auch für den gesättigten Bereich der EQE bei Photonenenergien oberhalb der Bandlücke. Der Photonenenergiewert des Schnittpunktes beider Geraden entspricht nach Helmers et al. der Bandlücke. In dieser Arbeit werden die eben beschriebenen Methoden als niederschwellige Analysemethoden zur Auswahl vielversprechender Materialien für neuartige Solarzellenabsorber genutzt. In Kapitel 6.3 und 6.4 werden die synthetisierten Materialsysteme anhand der beschriebenen Methoden eingeordnet und sichtbare Trends diskutiert. Detailliertere Informationen über Zustandsdichten und Bandlücken lassen sich durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) oder anhand Simulationen der Dichtefunktionaltheorie (DFT) gewinnen.[42, 43]

4 Materialien und Synthese

Nachdem in Kapitel 3 verschiedene Methoden zur Charakterisierung keramischer Materialien vorgestellt wurden, wird im folgenden Kapitel die Synthese dieser Materialien und deren Eigenschaften behandelt. In ihrer Herstellung unterscheiden sich Funktionskeramiken von Töpferware in den verwendeten Rohstoffen, die zwischen bildsamen und unbildsamen Rohstoffen unterschieden werden. Tone und Kaoline zählen zu den bildsamen Rohstoffen, während Sande und Feldspäte zu den unbildsamen Rohstoffen zählen. Moderne Funktionskeramiken bestehen heute nur noch aus reinen unbildsamen Anteilen.[44, Kap. 3] Oxid-Keramiken wie z. B. BiFeO_3 werden klassischerweise über die Mischung der einzelnen Metalloxide (Bi_2O_3 und Fe_2O_3) in stöchiometrischem Verhältnis der Zielverbindung, anschließendem Vermahlen der Pulvermischung und darauf folgendem Kalzinieren und Sintern hergestellt. Der Begriff der Kalzination beschreibt hierbei das Erhitzen der gemischten Oxid-Pulver bis zu der Ausbildung der gewünschten Kristallstruktur. Da die Festkörperreaktion ein diffusionsbestimmter Prozess ist, definiert das Vermahlen der Ausgangskomponenten auf eine möglichst homogene Partikelgröße maßgeblich die Kalzinationstemperatur. Typische Temperaturen für die Kalzination liegen für die Mischoxid-Route um $1000\text{ }^\circ\text{C}$. [45, 46] Zusätzlich zu den hohen Kalzinationstemperaturen, die einen hohen Energiebedarf der Synthese verursachen, stellt die abrasive Kontamination des Oxid-Pulvergemisches während des Mahlprozesses eine Limitierung in der Reinheit des Endproduktes dar. Um die Energieintensivität der Keramikherstellung zu verringern und die Reinheit zu verbessern, wurden Präkursor basierte Sol-Gel-Prozesse für die Keramiksynthese entwickelt.

Der Sol-Gel-Prozessierung liegt die Idee zugrunde, die Ausgangskomponenten (Präkursoren) der Zielkeramik in Lösung zu mischen und anschließend durch Entziehung des Lösemittels in einer organischen Matrix zu stabilisieren. Die International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) definiert ein Sol als stabile Suspension kolloidaler Partikel in einer Flüssigkeit. [47, 48] Im Fall der Keramiksynthese handelt es sich bei den kolloidalen Partikeln um gelöste Metall-Präkursoren. Ein Vorteil der Sol-Gel-Synthese ist die Flexibilität bei der Wahl der Präkursoren. Typischerweise werden anorganische und orga-

nische Metallsalze wie z. B. Chloride, Nitrate, Acetate sowie Alkoxide verwendet. Damit es durch die spätere Extraktion des Lösemittels zu einer Gelbildung kommt, wird ein Chelator hinzugegeben. Das Chelatormolekül, z. B. Zitronensäure, lagert sich um ein Metallkation herum an und komplexiert dieses über Wasserstoffbrückenbindungen. Das komplexierte Metallkation verändert sich durch die Komplexbildung selbst nicht und bleibt weiterhin in Lösung. Nicht alle Sol-Gel-Prozesse benötigen solche Chelatoren. Wird auf eine solche Komponente verzichtet, handelt es sich um einen Fällungs- oder Co-Fällungsprozess, der im allgemeinen auch als ein Sol-Gel-Prozess klassifiziert wird. Beide Varianten der Sol-Gel-Prozesse haben gemeinsam, dass das entstehende Gel oder ausgefallene Material getrocknet und dann thermisch zersetzt wird. Damit lassen sich Sol-Gel-Prozesse unter dem Begriff der Verbrennungssynthese einordnen. Die während der Verbrennung ablaufende Redoxreaktion wird durch die Minimierung der Gibbs-Energie (auch freie Enthalpie) angetrieben. Dabei wird das vorhandene chemische Potential in Wärme umgewandelt. Der Verlauf der Redoxreaktion kann, unter Annahme eines isolierten Systems und adiabatischen Bedingungen, mit drei Phasen beschrieben werden. Zusätzlich wird angenommen, dass der Austausch von Energie und Masse mit der Umgebung vernachlässigbar ist. Die erste Reaktionsphase beschreibt das Gel bei ausreichend niedriger Temperatur, sodass die Aktivierungsenergie der Reaktion unterschritten ist. Das chemische Potential befindet sich zu diesem Zeitpunkt in einem quasi-stationärem Zustand des Ungleichgewichts. Das Gel erfährt keine Änderung seiner chemischen Zusammensetzung. Die zweite Phase entspricht dem Reaktionsstart. Hier wird die Aktivierungsenergie überschritten und die exotherme Reaktion initiiert. Die Temperatur des gesamten Gels erhöht sich während des sich selbst beschleunigenden Prozesses. Ist die Reaktion vollständig abgelaufen, wird die dritte Phase, ein neuer stationärer Zustand, erreicht. Wird das Reaktionsprodukt kontrolliert und langsam abgekühlt, erlaubt dies Reaktionsprodukte mit verringerten Anteilen metastabiler Phasen, da eine optimale Einstellung des Gleichgewichts der chemischen Potentiale im Vergleich zu einem abrupten Reaktionsende gefördert wird. Für den Fall polykristalliner und mehrphasiger Reaktionsprodukte gilt, dass die Korn- oder Kristallphasengrenzen im Vergleich zu einem Einkristall des selben Materials noch einen Überschuss freier Enthalpie besitzen. Bei hohen Temperaturen führt dies zu Kornwachstum. Dieser Sinterprozess wurde in Kapitel 2.4 eingeführt. Die Größenordnung der Änderung der Gibbs-Energie durch die Veränderung der Mikrostruktur des Materials ist signifikant kleiner als die Änderung durch die ablaufende Redoxreaktion.

Zur Kontrolle der Temperatur des sich selbst beschleunigenden Verbrennungsprozesses sowie der Ausbildung einer möglichst dichten Mikrostruktur des Reaktionsproduktes ist

es von Bedeutung, die Reaktionskinetik der ablaufenden Redoxreaktion zu steuern. Aus chemischer Sicht ist dies zusätzlich zu den Reaktionsbedingungen der Temperatur, des Umgebungsdrucks und der Atmosphäre durch die Wahl der Präkursoren, des Chelators und des Lösemittels möglich. Nach Varma et al. lassen sich die Reaktionskomponenten in Metall, Oxidationsmittel und Treibstoff klassifizieren.[49] Metall und Oxidationsmittel sind nach dieser Definition durch die verwendete Präkursorklasse festgelegt. Der Treibstoff für die Verbrennung entspricht dem Chelator und optionalen Zusätzen wie beispielsweise Ethylenglykol, die zusammen mit dem Chelator eine verstärkte organische Matrix zur Stabilisation des Metallkationkomplexes ausbilden können. Die Verwendung dieser Additive wurde von Pechini et al. zur Synthese von Blei- und Alkalimetalltitanaten und -niobaten patentiert.[50] Für Verbrennungsreaktionen der Sol-Gel-Synthese gilt im Allgemeinen, dass neben dem gewünschten Metalloxid auch weitere gasförmige Reaktionsprodukte wie CO_2 , N_2 und H_2O bei der thermischen Zersetzung der Präkursoren, des Chelators und der Additive entstehen. Zusätzlich kann vor der Initiation der Redoxreaktion Lösemittel aus dem Gel entweichen. Generell gilt, dass bei der vollständigen Verbrennung der meisten organischen Substanzen Temperaturen im Bereich von 400 bis 500 °C nötig sind.[51, Kap. 14]

Die Zielsetzung dieser Arbeit, Keramiken hinsichtlich ihrer optischen und elektrischen Eigenschaften sowie der Eignung zur Anwendung in der Photovoltaik zu untersuchen, ergibt Anforderungen an den Syntheseprozess und die Qualität des Syntheseproduktes. Anstatt Sol-Gel-Prozesse zur Herstellung von Pulvern zu verwenden, werden in dieser Arbeit Dünnschichten direkt auf leitfähigen transparenten Oxiden abgeschieden. Um die keramischen Dünnschichten elektrisch zu kontaktieren ist eine geschlossene, möglichst dichte Schicht nötig. Die Ausbildung der gewünschten Kristallphase ist temperaturabhängig und erfordert eine akkurate Kontrolle der vorherrschenden Temperaturen während der Verbrennungssynthese. In den folgenden Kapiteln werden die bisher herausgearbeiteten Stellgrößen zur Kontrolle der Reaktionskinetik einzeln betrachtet und den Anforderungen gerechte Syntheseprozesse definiert.

4.1 Präkursoren

Die Wahl der Präkursorklasse bietet einen primären Baustein der Synthese einer phasenreinen und kompakten keramischen Dünnschicht. In diesem Kapitel werden zwei verschiedene Präkursorklassen vorgestellt und hinsichtlich ihrer Eigenschaften diskutiert. Beide Präkursorklassen sind metallorganische Salze, die sich in ihrer Metall-Organik-Bindungsstärke und dementsprechend auch in ihrer Zersetzungstemperatur unterscheiden.

Metall-Nitrat-Hydrate bieten aufgrund ihrer hohen Wasserlöslichkeit den Vorteil einer flexiblen Variation der Stöchiometrie innerhalb der Synthese neuer chemischer Verbindungen. Die Metall-Nitrat-Hydrate sind günstig am Markt verfügbar, da sie als Produkte bei der Aufbereitung von bergbaulich gewonnenen Erzen anfallen. Zusätzlich liegen die Zersetzungstemperaturen unterhalb derer von Acetat- und Chlorid-Präkursoren. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass alle Zersetzungsprodukte der Metall-Nitrat-Hydrate gasförmig sind. Im Vergleich zu Chlorid-Präkursoren wird das Kontaminationsrisiko durch in der Dünnschicht verbleibende anorganische Zersetzungsprodukte eliminiert.

Für möglichst kompakte keramische Dünnschichten ist die hohe Gasentwicklung während der Zersetzung des Präkursors nicht optimal. Metall-Isopropoxide bieten mit ihrer Ähnlichkeit zu typischen organischen Lösemitteln (z.B. Ethanol, Isopropanol) und ihren niedrigen Zersetzungstemperaturen das Potential der zur Extraktion des Lösemittels parallelen Umsetzung der Präkursoren. Die schwächere Bindung des organischen Anions an das Metallkation geht einher mit einer höheren Reaktivität der Präkursorklasse der Metall-Isopropoxide. Im Vergleich zu Metall-Nitrat-Hydraten ist die Prozessierung an Umgebungsluft aufgrund der Reaktivität mit Wasser nicht mehr möglich und es muss auf eine inerte Prozessatmosphäre zurück gegriffen werden. Die Verfügbarkeit von Metall-Isopropoxiden ist für manche Metalle wie z. B. Titan-Isopropoxid hoch, da dies ein viel verwendeter Katalysator für Prozesse der chemischen Industrie ist. Die Auswahl an Isopropoxiden weiterer Metalle des Periodensystems ist aktuell am Markt beschränkt.

4.1.1 Metall-Nitrat-Hydrate

Die Metallsalze der Salpetersäure (HNO_3) neigen zu dem Einbau von Kristallwasser während der Kristallisation. Abhängig von dem Valenzzustand des Metallkations M ergeben sich die in Abbildung 4.1a und 4.1b dargestellten Verbindungen. Die Stärke der ionischen Bindung des Metall-Kations und der Nitrat-Anionen ist abhängig von der Ladungsträgerdichte ρ_{CD} des Metall-Kations, die in Gleichung 4.1 durch die Ladungszahl z und dem Atomradius r definiert ist. Metall-Kationen mit einem niedrigen Wert von ρ_{CD} beeinflussen die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der delokalisierten Elektronen des Nitrat-Anions nicht und haben daher keinen Einfluss auf die elektronische Bindung zwischen Metall-Kation und Nitrat-Anion. Für Metall-Kationen mit hohem ρ_{CD} liegt eine Polarisierung der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit des Nitrat-Anions mit der Folge einer verringerten thermischen Zersetzungstemperatur vor.

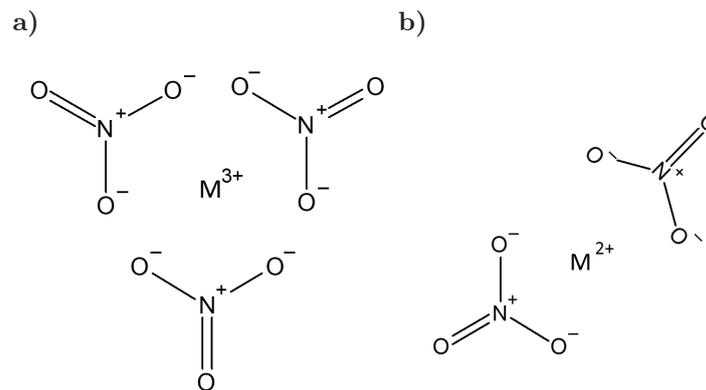


Abbildung 4.1: Generische Strukturformeln der Metall-Nitrat-Präkursoren.

$$\rho_{CD} = \frac{3z}{4\pi r^3} \quad (4.1)$$

Cochran et al. haben in Abbildung 4.2 den Zusammenhang zwischen der Zersetzungstemperatur und ρ_{CD} für eine große Auswahl von Metall-Nitrat Hydraten untersucht.[52] Es wird ersichtlich, dass Metall-Kationen die Beeinflussung der Kation-Anion-Bindung für Metall-Kationen mit hohen ρ_{CD} -Werten zu niedrigeren Zersetzungstemperaturen führt. Die Zersetzung der Metall-Nitrat-Hydrate lässt sich in drei Stufen unterteilen. Laut Cochran et al. beginnt die thermische Zersetzung der Metall-Nitrat-Hydrate mit dem Schmelzen des Salzes und der Abgabe von leicht gebundenem Wasser. Die Abspaltung von Nitrat-Anionen erfolgt in zwei unterschiedlichen Prozessen, die in Schritt 1 bei 120 °C und in Schritt 2 je nach Bindungsstärke zwischen Metall-Kation und Nitrat-Anion in dem

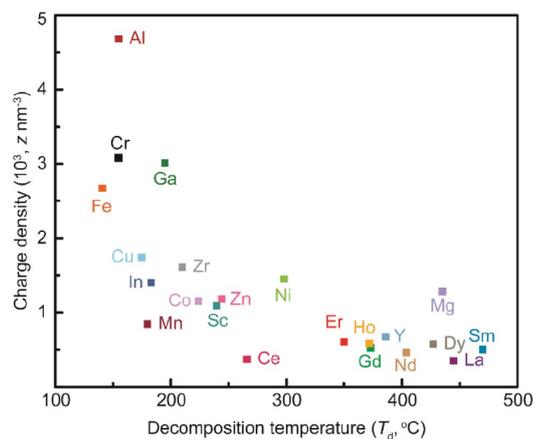
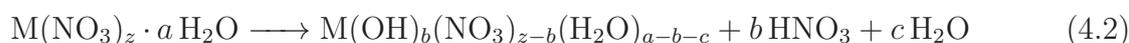
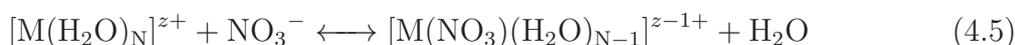


Abbildung 4.2: Ladungsträgerdichte der Metall-Nitrat-Bindung über der Zersetzungstemperatur verschiedener Metall-Nitrat-Hydrate. Abbildung nach Cochran et al.[52]. Mit freundlicher Genehmigung der Royal Society of Chemistry, Copyright 2019.

Temperaturbereich zwischen 200 bis 500 °C ablaufen. In Schritt 1 bildet sich unter Abspaltung eines Nitrat-Anions HNO_3 und es kommt zu der Ausbildung eines Wasser-Säure-Azeotrops, das sich bei 120 °C verflüchtigt (siehe Gleichung 4.2). Mit weiterer Erhöhung der Temperatur kommt es zur Abgabe von Wasser, bis die Aktivierungsenergie zur Bildung von Metallhydroxiden ausreicht. Die Reaktionsgleichung ist in Gleichung 4.3 dargestellt und führt neben der Ausbildung des Metallhydroxids auch zu den gasförmigen Produkten NO_x , O_2 und H_2O . Der detaillierte Reaktionspfad der Nitrat-Zersetzung ist kompliziert und beinhaltet die Bildung verschiedener Komponenten (NO , NO_2 , N_2O , N_2O_2 , ...) die hier mit NO_x zusammengefasst werden. In einem letzten Schritt erfolgt ausgehend von dem Metallhydroxid unter der Abspaltung von Wasser die Bildung des Metalloxids (siehe Gleichung 4.4).



Die wässrigen Lösungen von Metall-Nitrat-Hydraten sind sauer und weisen somit einen pH-Wert kleiner als 7 auf. In Lösung kommt es in einer Gleichgewichtsreaktion zu der Ausbildung eines Wasser-Metall-Nitrat-Komplexes, beschrieben in Gleichung 4.5. Die Lösungsenthalpie ΔG_{hyd} in Abbildung 4.3a beschreibt die thermodynamische Stabilität gelöster Metall-Kationen und der ausgebildeten Komplexe. Die Geschwindigkeit der Einstellung des Gleichgewichtes ist durch die Reaktionskonstante $k_{\text{H}_2\text{O}}$, die das Verhältnis von Produkt- zu Edukt-Konzentration beschreibt, charakterisiert. Für die meisten Metall-Nitrat-Hydrate in Abbildung 4.3b stellt sich dieses Gleichgewicht innerhalb weniger Sekunden ein. Eine Ausnahme davon stellt Cr-Nitrat dar. In diesem Fall stellt sich das Gleichgewicht aufgrund der niedrigen Reaktionskonstante erst innerhalb von Tagen ein.[52]



Der Verlauf der Lösungsenthalpie über den Atomradius verschiedener Metall-Kationen zeigt zwei Gruppen von Metall-Nitrat-Hydraten. Die erste Gruppe folgt einem näherungsweise linearen Trend der Betragsabnahme der Lösungsenthalpie mit zunehmender Größe des Atomradius. Diese Abnahme der Enthalpie entspricht instabiler Wasser-Nitrat-Komplexierung für Metall-Kationen großer Radien. Eine zweite Gruppe, bestehend aus Mg-, Mn-, Co-, Ni-, Cu- und Zn-Nitrat-Hydrat, weist eine instabile Wasser-Nitrat-Hydrat-Komplexierung schon bei geringen Atom-Radien auf. Dieses Verhalten, das zur Fest-

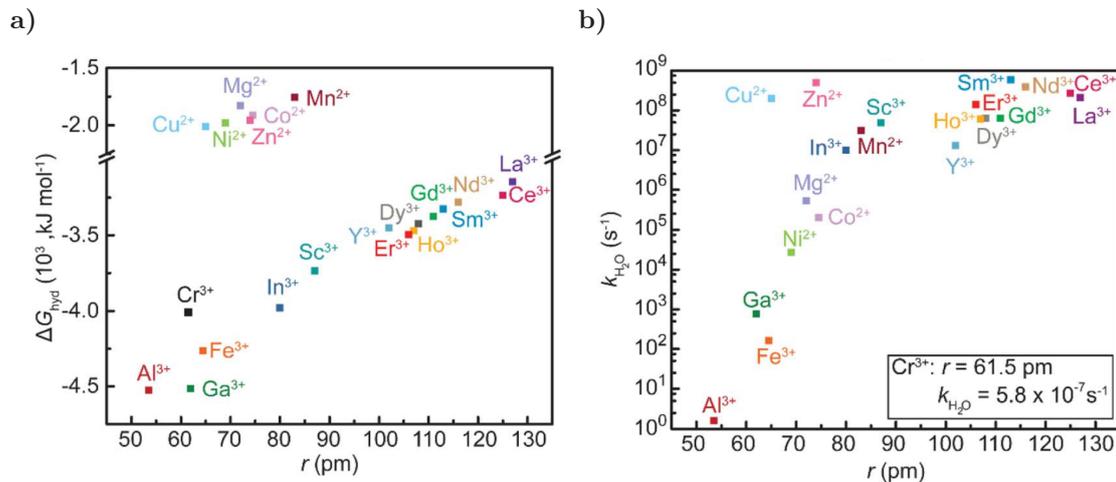


Abbildung 4.3: (a) Freie Entropie der einzelnen Nitrat-Präkursoren. (b) Gleichgewichtsreaktionskonstanten der Wasser-Nitrat-Komplexierung aus Reaktionsgleichung 4.5. Abbildungen nach Cochran et al. [52]. Mit freundlicher Genehmigung von der Royal Society of Chemistry, Copyright 2019.

stoffällung von Metallhydroxiden führt, muss bei der Entwicklung von Sol-Gel-Synthesen beachtet werden und kann durch die Zugabe von Chelatoren, wie z. B. Zitronensäure stabilisiert werden (siehe Kapitel 4.2.1). Die thermische Zersetzung der Metall-Nitrat-Hydrate, die schon in Gleichung 4.3 formuliert wurde, erfolgt in mehreren Schritten der Dehydratation und Nitrat-Zersetzung. Im Allgemeinen beginnt die thermische Zersetzung mit Dehydratation und nachfolgender Nitrat-Zersetzung. Größtenteils laufen diese Reaktionsschritte parallel ab und lassen sich nicht explizit von einander trennen. Eine Ausnahme ist Ni-Nitrat-Hydrat, das ein vollständig dehydriertes Salz bildet, bevor die Nitrat-Zersetzung beginnt. Um die Bildung gasförmiger Reaktionsprodukte hinsichtlich der Synthese von Dünnschichten zu kontrollieren, ist die Kenntnis der relevanten Temperaturen der einzelnen Reaktionsschritte notwendig. Tabelle 4.1 listet den Valenzzustand der Metall-Kationen der in dieser Arbeit verwendeten Metall-Nitrat-Präkursoren, ihren Kristallwasseranteil, die Ladungsträgerdichte ρ_{CD} sowie Temperaturen und Anzahl der Zersetzungsschritte auf. Die gelisteten Werte wurden aus Veröffentlichungen thermogravimetrischer und differentieller thermischer Analyse in Kombination mit Massenspektroskopie der Reaktionsprodukte der entsprechenden Metall-Nitrat-Hydrate entnommen.[53–55] Für den Erfolg einer neuen Solarzellentechnologie ist die Verfügbarkeit der benötigten Rohstoffe sowie deren Toxizität und Wirtschaftlichkeit von großer Bedeutung. Deshalb wird im folgenden Kapitel die Gewinnung der Präkursoren für Bismutferrit diskutiert.

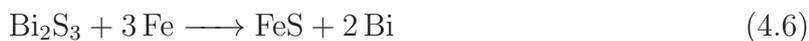
Tabelle 4.1: Wichtige Eigenschaften, Temperaturen und Anzahl der identifizierbaren Schritte des Zersetzungsverhaltens verschiedener Metall-Nitrat Hydrate. Die Werte wurden aus Veröffentlichungen von Maeka et al., Mu et al. und Cseri et al. zusammen getragen.[53–55]

Metal-Ion	Bi	Fe	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn
Valence state	3+	3+	3+	2+	2+	2+	2+	2+
Crystal H ₂ O	5	9	9	x	6	6	2.5	6
T_{decomp} (°C)	380	280	300	220	250	310	250	265
$T_{\text{dominant, H}_2\text{O}}$ (°C)	-	-	-	175	80	150	100	70
$T_{\text{dehydration}}$ (°C)	170	140	260	135	175	210	225	120
$T_{\text{dominant, NO}_2}$ (°C)	-	-	-	175	230	285	130/180/240	250
Dehydration steps	4	3	3	3	5	4	3	1
ρ_{CD} ($z \text{ nm}^{-3}$)	0.3	2.7	3.1	0.8	1.1	1.4	1.7	1.2

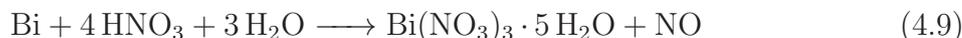
Die Herstellung der Präkursoren weiterer Elemente des Periodensystems läuft entsprechend ähnlich ab.

4.1.2 Aufbereitung von Bergbauprodukten zu Metall-Nitrat-Hydraten für die Synthese von Bismutferrit (BFO)

Bismut kommt natürlich in hydrothermalen Kanälen zusammen mit Erzen von Cobalt (Co), Nickel (Ni), Silber (Ag), Blei (Pb) und Zinn (Sn) vor. Darüber hinaus kann Bismut in Pegmatiten und Topas-haltigen Zinn-Wolframquartz-Adern gefunden werden.[56] Die geförderten Vorkommen von Bismut sind meist ein Nebenprodukt der Förderung anderer Minerale. Laut dem US Geological Survey von 2021 sind die drei größten Bismut fördernden Länder China, Laos und Japan.[57] Die sulfidischen oder oxidischen Bismuterze können unter Beteiligung von Eisen (Fe), Sauerstoff oder Kohlenstoff zu metallischem Bismut aufgereinigt werden (siehe Gleichung 4.6 bis 4.8).



Die Metall-Nitrat-Hydrat-Präkursoren werden durch das Ätzen der Metalle oder der oxidischen Erze des Metalls mit Salpetersäure (HNO_3) gewonnen. Für Bismut sind die Reaktionen in Gleichung 4.9 und 4.10 angegeben.[58]



Die kommerzielle Eisengewinnung fördert und verarbeitet vorwiegend Magnetit (Fe_3O_4) und Hämatit (Fe_2O_3). Diese beiden Eisenerze sind ein Produkt vulkanischer Aktivität.[56] Die Vorkommen dieser Erze werden in großer Menge in Australien, Brasilien und China gefördert.[57] Durch Hochofenprozesse wird Eisenoxid zu metallischem Eisen reduziert. Eisen-Nitrat wird wie Bismut-Nitrat durch Ätzen mit Salpetersäure gewonnen (siehe Gleichung 4.11).



Das Eisen-Nitrat-Nonahydrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$) kristallisiert aus wässrigen Lösungen des Eisennitrats.[59]

4.1.3 Metall-Isopropoxide

Wie zu Beginn des Kapitels 4.1 vorgestellt, können Metallorganiksalze in mehrere Präkursorklassen unterteilt werden. Prinzipiell lässt sich zwischen primären und sekundären Präkursoren unterscheiden. Primäre Präkursoren, wie z. B. Chloride und Nitrate fallen während der Aufbereitung von Erzen an und müssen zur Verwendung in der Synthese nur noch weiter gereinigt werden. Sekundäre Präkursoren wie Metall-Isopropoxide sind gezielt aus primären Präkursoren synthetisierte Verbindungen, um z. B. die Reaktivität und die Zersetzungstemperatur des Präkursors einzustellen. In Gleichung 4.12 ist beispielhaft die Synthese von Titanisopropoxid (TTIP, Abb. 4.4) nach Bradley et al. notiert.[60]



Metall-Isopropoxide sind stark reaktiv in der Gegenwart von Wasser, da die elektronegativen Alkoxygruppen eine Ladung δ^+ auf den Metallatomen verursachen. Diese polarisierte Bindung bietet einen energetisch attraktiven Ansatzpunkt für die Reaktionsmechanismen der nukleophilen Addition und Substitution. Die detaillierte Betrachtung der Hydrolyse-Reaktion und der thermischen Zersetzung von den in dieser Dissertation verwendeten Präkursoren wird in Kapitel 4.2.2 diskutiert. Der Vorteil der Metall-Isopropoxide liegt

in ihrer niedrigen Zersetzungstemperatur und der verringerten Gasbildung während der Zersetzung. In dieser Arbeit wird die Synthese von TiO_2 und BiFeO_3 anhand von Metall-

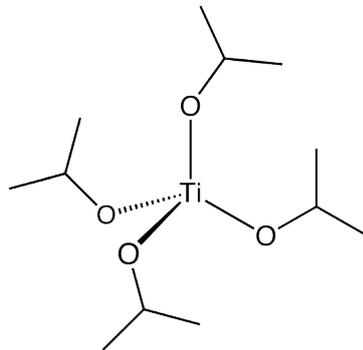


Abbildung 4.4: Strukturformel von Titanisopropoxid (TTIP).

Isopropoxid-Präkursoren untersucht. Das Zersetzungsverhalten und die relevanten Temperaturen der Umsetzung von TTIP und Bi- sowie Fe-Isopropoxid zu den vorhin genannten Zielmaterialien sind Gegenstand dieser Arbeit.

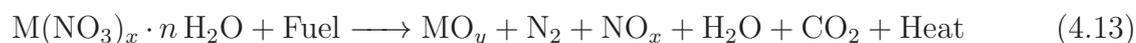
4.2 Synthese

Ausgehend von den in Kapitel 4.1.1 und 4.1.3 beschriebenen Eigenschaften der Präkursoren werden in den folgenden Abschnitten die Parameter zur Kontrolle der jeweiligen Syntheseprozesse vorgestellt.

4.2.1 Wässrige Nitrat-Route zur Synthese keramischer Materialien

Zu Beginn von Kapitel 4 wurde bereits die Klassifizierung der beteiligten Edukte der Verbrennungssynthese in Oxidationsmittel, Treibstoff und Lösemittel von Varma et al. eingeführt. Da für die erfolgreiche Synthese einer keramischen Dünnschicht mit ausreichend hoher Mikrostrukturqualität nicht nur die Kontrolle der chemischen Prozesse während der Verbrennung und die Reinheit des Produktes eine Rolle spielen, wird das eingeführte Konzept um zwei weitere Phasen erweitert. Ausgehend von einer aus Lösung per Rotationsbeschichtung abgeschiedenen Gel-Dünnschicht werden die drei Phasen der Trocknung, Verbrennung und Kristallisation des Gels bzw. Produkts über die Zeit und steigende Temperatur betrachtet. Da aus Kapitel 4.1.1 die hygroskopische Natur und die Eigenschaft der Metall-Nitrat-Hydrate, hohe Anteile von Kristallwasser einzulagern, bekannt ist, zeigt dies die Relevanz der Trocknungsphase für die Dünnschichtsynthese. Je mehr Lösemittel bereits vor der Initiation der Verbrennung aus dem Gel extrahiert werden kann, desto geringer ist das verdampfende Lösemittelvolumen. Dies wirkt sich positiv auf die Dichte

der Dünnschicht aus. Mit Erhöhung der Temperatur nach der Trocknungsphase, greift das Konzept von Varma et al. zur Kontrolle der chemischen Reaktion. Diese ist allgemein in Gleichung 4.13 formuliert.



Hierbei liefert das oxidierende Nitrat während seiner Zersetzung Sauerstoff zur Bildung des Metalloxids (siehe Gleichung 4.3). Als Treibstoff der Reaktion dienen der verwendete Chelator und mögliche Additive zur Polymerisation einer Metall-Kationen stabilisierenden organischen Matrix. Zitronensäure mit einer Zersetzungstemperatur unter 400 °C und der Eigenschaft, rückstandsfrei zu verbrennen, eignet sich aufgrund der Ausbildung von Metall-Zitrat-Komplexen hervorragend zur Stabilisation von Metall-Kationen. Da sowohl Metall-Nitrat-Hydrate als auch Zitronensäure hygroskopisch sind und zum Einbau von Kristallwasser neigen, weisen diese Komponenten auch eine hohe Wasserlöslichkeit auf. Innerhalb der wässrigen Nitrat-Route wird deshalb Wasser als Lösemittel verwendet. Mit Wasser und Zitronensäure baut diese Syntheseroute auf umweltfreundliche Chemikalien und bietet die Chance einer ungiftigen Materialsynthese.

Die Art der Komplexierung von d-Übergangsmetallen mittels Zitronensäure wurde von Zabizak et al. detailliert untersucht und führte zu den in Abbildung 4.5 dargestellten vermuteten Koordinationen. Ein Metall-Kation kann von Zitronensäure sowohl als Monomer als auch als Dimer komplexiert werden und ist dabei nicht auf Komplexierung in einer Dimension beschränkt, sondern kann auch ein drei-dimensionales Netzwerk ausbilden.[61] Neben der Zersetzung der Metall-Nitrat-Hydrate wird dabei auch die thermische Zersetzung der Zitronensäure zur Synthese und Kalzination einer Keramik relevant. Abbildung 4.6 zeigt den Reaktionspfad der Zersetzung von Zitronensäure mit seinen Zwischenprodukten nach Barbooti et al..[62] Zitronensäure (I) schmilzt bei 153 °C und reagiert unter der Abspaltung von Wasser zu Aconitsäure (II), die unter weiterer Erhöhung der Temperatur zu Maleinsäureanhydrid (III) zerfällt. Zur Synthese einer Dünnschicht mit hochqualitativer Mikrostruktur wurde in dieser Arbeit zur Verringerung der Porosität mit gesättigten Metall-Nitrat-Hydrat-Lösungen, minimierter Menge des Chelators und ohne den Zusatz organischer Additive gearbeitet. In Kapitel 5.3 ist die Herstellung der Sol-Lösungen, bei denen Bismut-Nitrat in Zitronensäure (1 M) gelöst wird, bevor die individuellen Metall-Nitrat-Lösungen zusammen gemischt werden, dokumentiert.

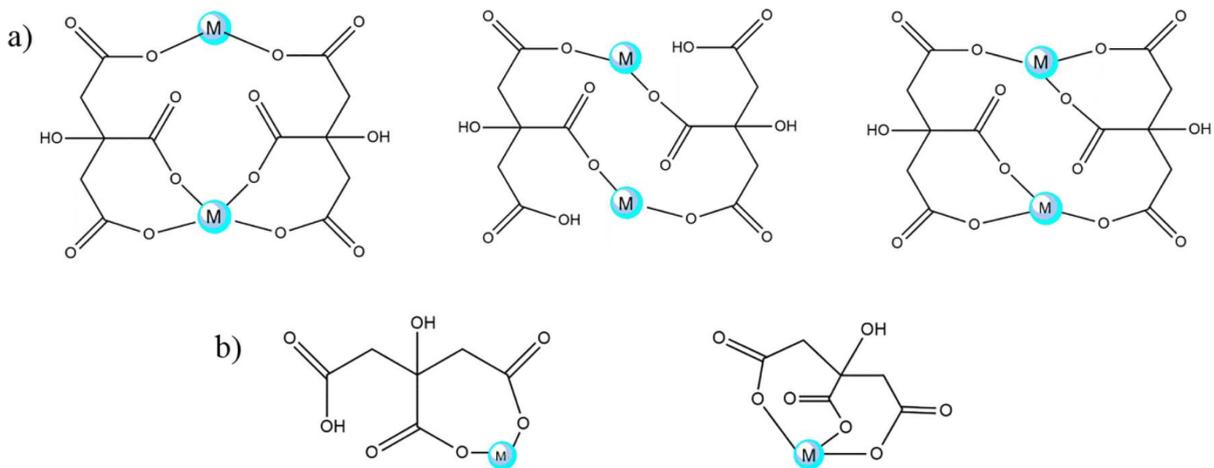


Abbildung 4.5: Koordinationen des Metall-Zitrat-Komplexes für d-Übergangsmetalle. (a) Strukturformeln von Dimeren und (b) Monomeren der Komplexbildungen. Abbildung nach Zabizsak et al. [61]. Mit freundlicher Genehmigung von Elsevier, Copyright 2018.

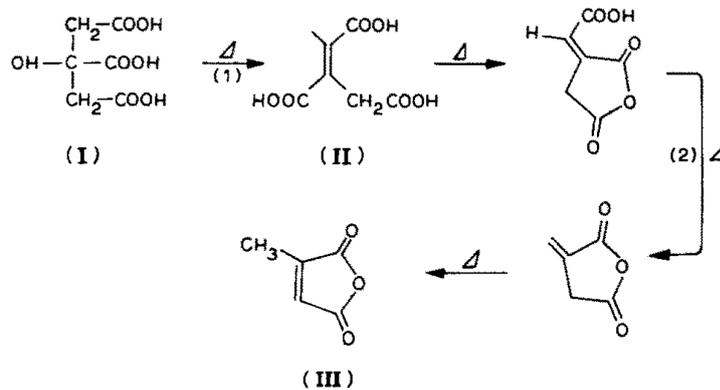
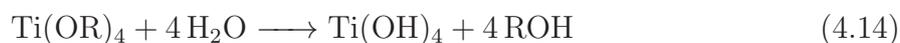


Abbildung 4.6: Thermische Zersetzung von Zitronensäure in die verschiedenen Zwischenprodukte. Abbildung nach Barbooti et al. [62]. Mit freundlicher Genehmigung von Elsevier, Copyright 1986.

4.2.2 Isopropoxid-Route

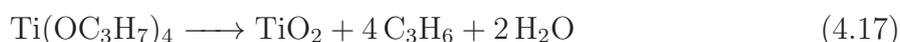
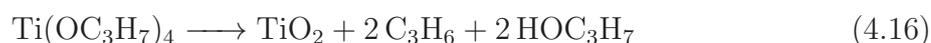
Metall-Isopropoxid-Präkursoren weisen in der Gegenwart von Wasser eine hohe Reaktivität auf (vgl. Kapitel 4.1.3). Durch die nukleophile Substitution von der Alkoxy-Gruppe mit Wasser bilden sich durch die Hydrolyse Metallhydroxide aus. Durch schnelle und unkontrollierte Hydrolyse kommt es zu Kondensaten von Metall-Oxo- ($M=O$) und Metall-Hydroxo-Spezies ($M-OH$). Diese können zu $M-O-M$ Netzwerken polymerisieren, welche als unlöslicher Feststoff ausfallen. Durch thermische Behandlung bildet sich unter der Abspaltung von Wasser das entsprechende Metalloxid. Je nach Höhe der Temperatur kann das Oxid auch in hydratisierter Form vorliegen.[63, 64] Der einfachste Fall der Oxidbildung durch Hydrolyse ist am Beispiel von TiO_2 in Reaktionsgleichung 4.14 und 4.15 beschrie-

ben. In der Literatur herrscht Einigkeit darüber, dass für die Synthese von Oxiden über die Hydrolyse von Metall-Isopropoxiden der pH-Wert des Mediums, der Wasseranteil und die Temperatur maßgebliche und kontrollierbare Syntheseparameter darstellen.



Da die Kontrolle der Hydrolyse auf Grund der hohen Reaktivität der Präkursoren eine große Herausforderung darstellt, ist diese Art der Umsetzung für die Synthese von Dünnschichten aufgrund der Agglomerat-Bildung in der Lösung nur bedingt geeignet. Aus diesem Grund wird der Reaktionsmechanismus der thermischen Präkursorzersetzung weiter betrachtet. Da während der thermischen Zersetzung Wasser entsteht, ist anzunehmen, dass hierbei eine Kombination aus Hydrolyse und thermischer Zersetzung vorliegt.[65] Aufgrund der ähnlichen Struktur und der Bindungsenergien zu Isopropanol zersetzen sich Metall-Isopropoxide in ähnlicher Weise. Buerger et al. haben für die thermische Zersetzung von Titanisopropoxid Simulationen möglicher Reaktionspfade vorgenommen.[66] Im Hauptreaktionspfad zersetzt sich Titanisopropoxid durch schrittweise Abspaltung von Propen zu Ti(OH)_4 . Die weitere Vielzahl von möglichen Zwischenprodukten endet letztendlich auch als Ti(OH)_4 und wird durch die bereits in Gleichung 4.15 beschriebene Dehydratisierung zu TiO_2 umgesetzt.

In Abhängigkeit der Temperatur variieren die Reaktionspfade und die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte. Laut Fictorie et al. bilden sich bei thermischer Zersetzung unter 400°C Isopropanol und Propen, während über 400°C Propen und Wasser entstehen (siehe Gleichung 4.16 und 4.17).[67]



Es kann angenommen werden, dass der strukturell identische Aufbau von Bismut- und Eisenisopropoxid zu einem vergleichbaren Reaktionsmechanismus der thermischen Zersetzung von TTIP führt. Wie bei den Nitrat-Präkursoren könnte sich die Zersetzungstemperatur in Abhängigkeit der Polarisierung der Metall-Isopropoxid-Bindung befinden. Da nur wenige Daten über diese Präkursorklasse bekannt sind, ist dieses Verhalten Gegenstand dieser Arbeit.

4.3 Eigenschaften von Titandioxid

Titandioxid (TiO_2) wird in verschiedenen Anwendungsbereichen aufgrund seiner chemischen und Temperaturbeständigkeit gegenüber hohen Temperaturen sowie seiner elektrischen Eigenschaften eingesetzt. Beispielsweise kommt TiO_2 in Pigmenten, Bio- und Gasensoren, als Photokatalysator sowie als Elektronentransportschicht in Solarzellen zum Einsatz.[68–70] Die Anforderungen der jeweiligen Anwendung an das Material und dessen Eigenschaften sind im Einzelfall unterschiedlich, sogar einschließlich der benötigten physischen Form als Pulver, möglichst kompaktes Material oder Material hoher Porosität.[71, 72] Kristallines TiO_2 kann in drei verschiedenen polymorphen Kristallphasen vorliegen: Brookit, Anatas und Rutil. Tabelle 4.2 listet die Dichte, das Kristallsystem, die Punktgruppe und den Schmelzpunkt des Materials nach Kristallphase auf. Die Einheitszellen der drei Polymorphe sind in Abbildung 4.7 dargestellt.

Tabelle 4.2: Eigenschaften der unterschiedlichen Kristallphasen des Titandioxids (vgl. [73])

	Dichte	Kristallsystem	Punktgruppe	Schmelzpunkt
Anatas	3.8 - 3.9 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	tetragonal	4mm	-
Brookit	3.9 - 4.1 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	tetragonal	4mm	-
Rutil	4.2 - 4.3 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	orthorhombisch	mmm	1830°C

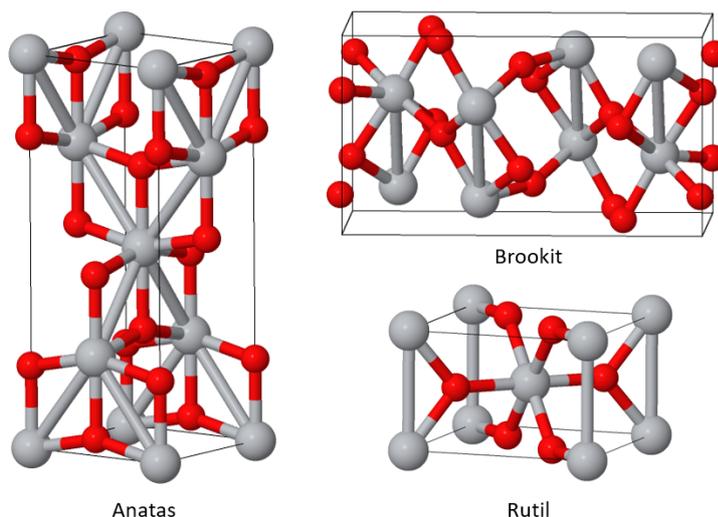


Abbildung 4.7: Elementarzellen der drei Polymorphe des Titandioxids. Abbildung nach [74–76]

Im Allgemeinen wird TiO_2 bei einem auf der Zersetzung von Präkursoren basierenden Syntheseverfahren zunächst in einem amorphen Zustand gebildet. In Abhängigkeit der Kalzinationstemperatur kristallisiert es in eines der drei Polymorphe.[77] Dabei liegt im Allgemeinen der Sauerstoff in TiO_2 defizitär vor. Die Notation TiO_{2-x} würde das Material in den meisten Fällen genauer beschreiben, der Einfachheit halber wird allerdings oft darauf verzichtet. Es gibt mehrere Berichte über Kalzinationstemperaturen zwischen 450°C - 500°C für Anatase und über 600°C für Rutil.[78, 79] Je nach der bevorzugten physikalischen Form (Pulver, Nanopartikel oder Dünnschicht) kann die Kristallphase bei einer bestimmten Kalzinationstemperatur variieren. Mit erhöhter Temperatur ändern sich die Eigenschaften des TiO_2 erheblich. Die Defektchemie und das elektronische sowie ionische Leitung wurde von Nowotny et al. in dem Temperaturbereich von 800 bis 1050°C eingehend untersucht.[80] In diesem Temperaturbereich zeigen Kristalldefekte wie Sauerstoff- und Titanleerstellen eine Mobilität innerhalb des Materials. Bei Temperaturen in der Nähe der Raumtemperatur ist eine solche Defektmobilität deutlich geringer. Da das Fermi-Niveau des TiO_2 über dem Energieniveau des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (LUMO) von Gasmolekülen wie O_2 , CO und H_2 liegt, kommt es in diesem Temperaturbereich zu Chemisorption. In diesem Fall ist das Gasmolekül an die Oberfläche gebunden und kann nicht ohne zusätzliche Energiezufuhr desorbieren, wie es bei hohen Temperaturen möglich wäre. Die hohe Fermi-Energie des TiO_2 im Vergleich zum LUMO der Gas- und Farbstoffmoleküle ist der Ursprung der photokatalytischen Wirkung des TiO_2 und ermöglicht auch dessen Verwendung in Gassensoren.[81] Eine weitere Besonderheit des TiO_2 ist, dass Wärme (100°C) und UV-Beleuchtung zu dem temporären Ausbau von Sauerstoff aus dem Kristallgitter der Grenzfläche führen. Dies verursacht einen reversiblen Valenzwechsel von Ti^{4+} zu Ti^{3+} und damit zu einem sichtbaren photochromen Effekt des ursprünglich weißen TiO_2 -Pulvers.[73, 82]

Zur Anwendung des TiO_2 als Elektronentransportschicht sind die elektrischen Eigenschaften des Materials relevant. Aus Kapitel 2.4 ist bekannt, dass die Defektkonzentrationen in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks variieren. Nach Nowotny et al. können drei verschiedene Defekte in TiO_2 vorliegen.[80] Den dominantesten Kristalldefekt stellen dabei Sauerstoffleerstellen ($\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$) dar. Sauerstoffleerstellen sind dem Gitter gegenüber zweifach positiv geladen und agieren als Elektronen-Donatoren (siehe Gleichung 4.18). Ein weiterer als Donator fungierender Defekt sind Titanatome auf Zwischengitterplätzen ($\text{Ti}_i^{\bullet\bullet\bullet}$). Gleichung 4.19 zeigt, dass Titan auf einem Zwischengitterplatz dreifach positiv gegenüber dem Gitter geladen ist. In vollständiger Ionisation des Titans liegt eine vierfach positive Ladung vor. Sind diese beiden Defektarten die dominanten Spezies, führt dies zu

quasi-freien Elektronen, die die Eigenschaften des somit n-leitenden Halbleiters definieren. Titan-Leerstellen (V_{Ti}'''') sind dem Gitter gegenüber negativ geladen und agieren als Akzeptoren (siehe Gleichung 4.20). Die durch Donator-Defekte generierten Elektronen können die Akzeptor-Zustände durch Titan-Leerstellen füllen. Die Rekombination der Ladungsträger ist in Gleichung 4.21 notiert.



Abbildung 4.8 zeigt die vorliegende Konzentration der verschiedenen Defekt-Spezies in undotiertem TiO_2 bei 850°C (Rutil) in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks. Der Vergleich der Konzentration von Titanatomen auf Zwischengitterplätzen mit der von Sauerstoffleerstellen sagt aus, dass Titanatome auf Zwischengitterplätzen nicht die dominante Defekt-Spezies sind. Liegt der Exponent des Sauerstoffpartialdrucks im Bereich von Minus fünf bis fünf, sind Konzentrationen von Sauerstoff- und Titanleerstellen in vergleichbaren Größenordnungen vorhanden. Typischerweise überwiegen jedoch die Sauerstoffleerstellen. Da Donator- und Akzeptor-Defekte parallel vorliegen, wird zur Bestimmung der resultierenden elektrischen Eigenschaften die Ladungsneutralitätsgleichung aufgestellt. In ihrer allgemeinen Form in Gleichung 4.22 werden die Konzentrationen der einzelnen Defekt-Spezies entsprechend dem Faktor ihrer Generation von Elektronen und Löchern multipliziert und danach summiert. Hierbei stehen D und A für nicht vollständig ionisierte Defekte und mögliche Verunreinigungen.

$$2[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] + 3[\text{Ti}_i^{\bullet\bullet\bullet}] + [D^{\bullet}] + p = n + 4[\text{V}_{\text{Ti}}''''] + [A'] \quad (4.22)$$

In Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks ändern sich die elektrischen Eigenschaften des TiO_2 auf Grund der vorliegenden Defektkonzentrationen und deren Gewichtung gegeneinander. Diese Veränderungen beeinflussen die Leitfähigkeit σ des Materials. Gleichung 4.23 beschreibt den Zusammenhang zwischen σ und dem Sauerstoffpartialdruck sowie einer allgemeinen Konstante m_σ .

$$\sigma = \sigma_n^0 p(\text{O}_2)^{\frac{1}{m_\sigma}} \quad (4.23)$$

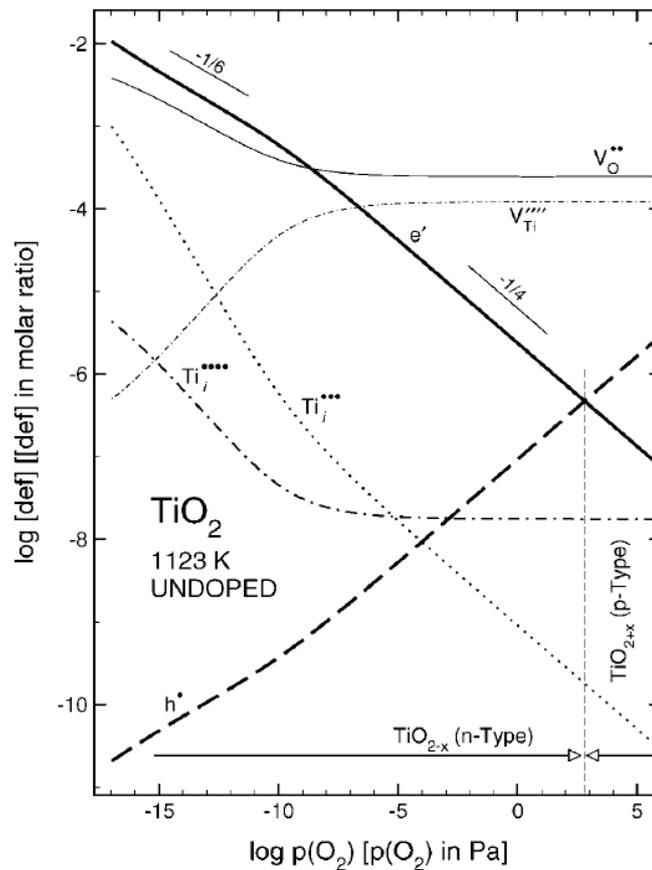


Abbildung 4.8: Der Graph zeigt den Verlauf von Defektkonzentrationen in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdruckes bei 850 °C. Abbildung nach Bak et al. [83]. Mit freundlicher Genehmigung der Taylor and Francis Group LLC, Copyright 2012.

Aus der Verknüpfung der Gleichgewichtskonstanten des Massenwirkungsgesetzes für die Defektreaktionsgleichungen (Gleichung 4.18 bis 4.21) und der Ladungsträgerneutralitätsgleichung (Gleichung 4.22) lässt sich der Effekt des Sauerstoffpartialdruckes auf die Ladungsträgerdichte n mathematisch beschreiben. Der experimentell bestimmte Verlauf der Leitfähigkeit über dem Sauerstoffpartialdruck lässt sich in logarithmischer Darstellung in vier Bereiche unterschiedlich starker Reduktion und Oxidation des TiO_2 unterteilen.[80] Abbildung 4.9 zeigt den Verlauf der Leitfähigkeit über dem Sauerstoffpartialdruck. Anhand der Steigung der Kurve in logarithmischer Darstellung, die der in Gleichung 4.23 eingeführten Konstante m_σ entspricht, lassen sich Bereiche extremer ($p(\text{O}_2) < 10^{-6}$ Pa), starker (10^{-6} Pa $< p(\text{O}_2) < 10^{-1}$ Pa) und einfacher Reduktion (10^{-1} Pa $< p(\text{O}_2) < n$ -p-Übergang) sowie Oxidation identifizieren. Mit der aus Abbildung 4.8 vorliegenden dominanten Defekt-Spezies lässt sich die Ladungsträgerneutralitätsgleichung für die entsprechenden Fälle vereinfachen und erlaubt die Beschreibung der Leitfähigkeit durch Gleichung 4.23 mit dem Fall entsprechendem m_σ . In dieser Arbeit werden n-leitende Eigen-

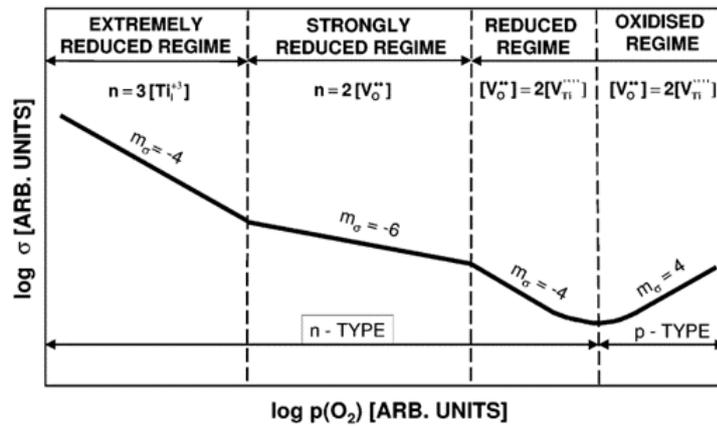


Abbildung 4.9: Qualitativer Verlauf der Leitfähigkeit des TiO_2 über dem Sauerstoffpartialdruck. Abbildung nach Nowotny et al. [80]

schaften des TiO_2 anvisiert und Prozessumgebungen mit den Sauerstoffpartialdrücken $p(\text{O}_2) = 2 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ (Umgebungsluft), $2 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$ (N_2 -Atmosphäre in einer Glovebox) sowie $4 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ (O_2 -Atmosphäre in einem Rohrofen) verfügbar. Typischerweise werden für sauerstoffpartialdruckabhängige Experimente Sauerstoffpumpen zur Einstellung des Partialdrucks verwendet. Die dabei zum Einsatz kommenden Festkörperelektrolyte leiten Sauerstoff allerdings erst ab $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Damit lässt sich die Defektchemie von TiO_2 nur für hohe Temperaturen charakterisieren. Aus diesem Grund muss in dieser Arbeit das Wissen über die Defektchemie von TiO_2 mit einfließen und deren Einflüsse experimentell gezeigt werden. Nach Nowotny et al. treten erste oxidationsbedingte Leitfähigkeitsänderungen an TiO_2 -Einkristallen innerhalb der ersten Stunde bei $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ und dominante Änderungen erst nach 20 Tagen weiterer Oxidation unter extremen Bedingungen auf.[84]

4.4 Bismutferrit (BFO)

Die multiferroischen Eigenschaften des Bismutferrits (BFO) wurden schon vermehrt untersucht. Aktuell steigt das Interesse an dieser Verbindung aufgrund des vorhandenen photovoltaischen Effektes unter Beleuchtung. BFO zeichnet sich durch eine niedrig energetische Bandlücke im Vergleich zu anderen keramischen Materialien aus und ist deshalb besonders interessant für diese Anwendung.[85] In der Literatur finden sich optische Bandlücken in einem Photonenenergiebereich zwischen 2.3 und 2.8 eV .[86–90] Die Gründe dafür sowie die Diskussion dieser Werte und eine exakte Bestimmung der Bandlücke von BFO sind Gegenstand dieser Arbeit. Zusätzlich erlaubt das Konzept der B-Platz-Substitution innerhalb der in Abbildung 4.10 dargestellten BFO-Perowskitstruktur eine gezielte Anpassung des Absorptionsspektrums des Materials. Multiferroizität bedeutet das BFO

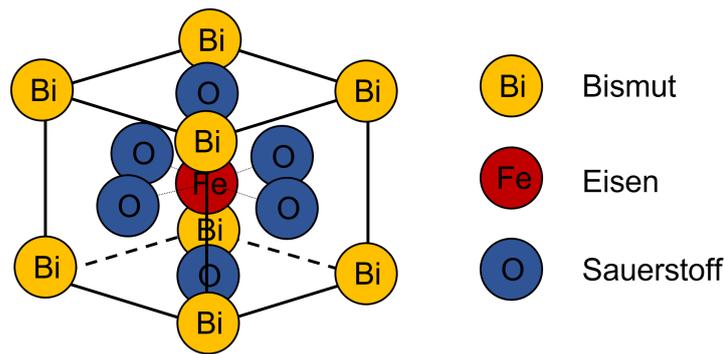


Abbildung 4.10: Schematische Abbildung der Perowskit-Einheitszelle von Bismutferrit.

sowohl ferroelektrisch ist und eine Polarisation zeigt, als auch ferromagnetisch ist und ein schwaches ferromagnetisches Moment aufweist. Die Neel-Temperatur T_N beschreibt die Temperatur des Übergangs in ein paramagnetisches Material und liegt bei 643 K (370 °C). Der Übergang des Materials von ferroelektrischen Eigenschaften zu paraelektrischen Eigenschaften findet bei 1103 K (830 °C) statt und wird durch die Curie-Temperatur T_C beschrieben.[91, 92]

Wie zu Beginn von Kapitel 4 bereits beschrieben, wird BFO typischerweise über die Mischoxidroute ausgehend von Bi_2O_3 - und Fe_2O_3 -Pulvern synthetisiert. Dabei werden die Pulver in einem stöchiometrischen Pulveransatz vermahlen und anschließend kalziniert. BFO bildet sich bei 800 °C.[46, 93] Neben der Kalzinationstemperatur ist die Gasatmosphäre während der Kalzination und des Sinterns ein relevanter Syntheseparameter. In der Literatur finden sich widersprüchliche Veröffentlichungen zu dem Einfluss der Atmosphäre und möglicher Unterdrückung sekundärer Kristallphasen durch die Wahl von Stickstoff- oder Argon-Atmosphäre.[94] Nach Untersuchungen von Valant et al. sind stöchiometrische Abweichungen und die Reinheit der Edukte die initialen Ursprünge der sekundären Kristallphasen.[45] BFO kann in mehreren Kristallsystemen vorliegen. Es existieren monoklinische und rhomboedrische Phasen bei niedrigen Temperaturen sowie orthorhombische und bei hohen Temperaturen kubische Phasen von BFO. Palai et al. haben BFO-Pellets und mittels Pulsed-Laser-Deposition abgeschiedene Dünnschichten untersucht und dabei einen Unterschied in der initialen BFO-Phase zwischen Dünnschichten und Bulk-Proben festgestellt. Im Gegensatz zu Bulk-Proben liegt bei den Dünnschichten BFO in monokliner Phase anstatt rhomboedrischer Phase vor bevor durch erhöhte Temperatur ein Phasenübergang zu orthorhombischer Phase stattfindet.[95] Abbildung 4.11 zeigt das von Palai et al. erweiterte Phasendiagramm für mittels Mischoxidroute synthetisiertes Bismutferrit. Abhängig von der stöchiometrischen Zusammensetzung des Pulveransatzes

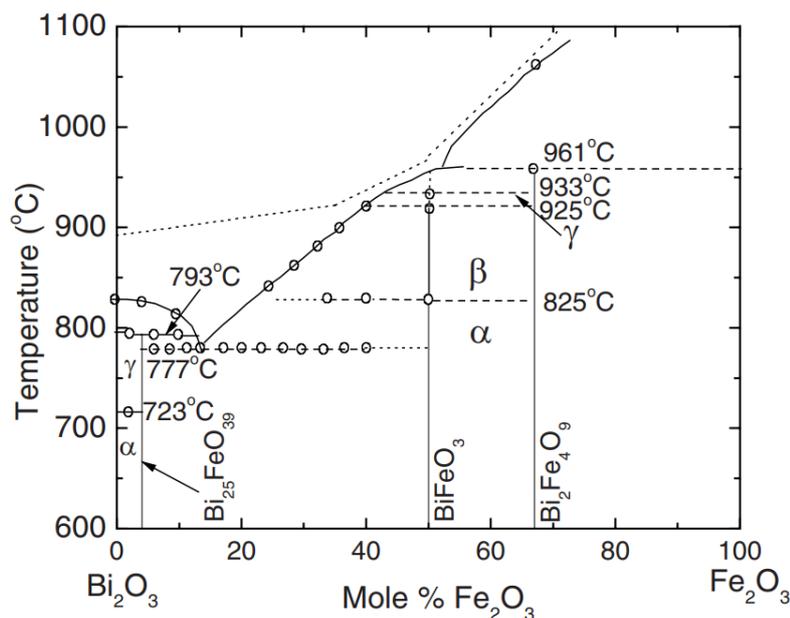


Abbildung 4.11: Phasendiagramm von BiFeO₃ ausgehend von der Pulversynthese mit Bismut- und Eisenoxid. Abbildung nach Palai et al. [95]. Mit freundlicher Genehmigung der American Physical Society, Copyright 2008.

bilden sich die Fremdphasen Bi₂₅FeO₃₉ bei Bi₂O₃-Überschuss und Bi₂Fe₄O₉ bei Fe₂O₃-Überschuss. Innerhalb des Phasendiagramms stehen die offenen Kreise für Datenpunkte die mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) überprüft wurden. Die gepunktete Linie oberhalb der Liquidus-Linie stellt eine Abschätzung von Palai et al. der nicht zu überschreitenden maximalen Temperatur dar, oberhalb der eine Zersetzung der Materialien zu einer Verfälschung der TGA-Daten führt. Die Bezeichnungen der α-, β- und γ-Phasen von BiFeO₃ entsprechen in der genannten Reihenfolge der rhomboedrischen, orthorhombischen und kubischen Phasen in Tabelle 4.3. Bei hohen Temperaturen, die auch während der Verbrennungsreaktion der Sol-Gel-Synthese auftreten können, kann sich die stöchiometrische Zusammensetzung der Edukte innerhalb des Prozesses aufgrund der Volatilität von Bismut ändern. Laut Milch et al. zersetzt sich Bi₂O₃ in Bismut und Sauerstoff bei Temperaturen über 950 °C und ermöglicht dadurch die Diffusion von metallischem Bismut. Auch BFO zersetzt sich nach dem Übergang von orthorhombischer zu kubischer Phase durch die Diffusion von Bismut durch den dadurch vorliegenden Eisenüberschuss in Bi₂Fe₄O₉ (siehe Abbildung 4.11). Im Fall der Sol-Gel-Synthese von BFO können die Temperaturen dieser Phasenübergänge und der relevanten Volatilität von Bismut aufgrund der molekularen Clustergröße verglichen mit Partikeln eines Pulvers deutlich niedriger liegen.

Tabelle 4.3: Zusammenfassung der Kristallsysteme, Raumgruppen, Gitterparameter a, b und c der Einheitszelle sowie der Winkel α , β und γ innerhalb der Einheitszelle. Die Werte wurden der anorganischen Kristallstrukturdatenbank (ICSD) des Leibnitz Institutes in Karlsruhe entnommen und mit dem entsprechenden Collection Code gelistet.[96]

Material	Kristallsystem	Raumgruppe	a	b	c	α	β	γ	ICSD Coll. Code
BiFeO ₃	Rhomboedrisch	R3cH	5.581	5.581	13.876	90	90	120	97591
BiFeO ₃	Orthorhombisch	Pbnm	5.613	5.647	7.971	90	90	90	162895
BiFeO ₃	Kubisch	R3mR	3.962	3.962	3.962	89.4	89.4	89.4	28027
Bi ₂ Fe ₄ O ₉	Orthorhombisch	Pbam	7.971	8.439	6.000	90	90	90	186440
Bi ₂₅ FeO ₃₉	Kubisch	I23	10.191	10.191	10.191	90	90	90	257493

4.5 Fluor-dotierte SnO₂ Kalk-Natron-Silikatglas-Substrate

Die in Kapitel 4.2 vorgestellten Syntheserouten benötigen hohe Prozesstemperaturen in der Größenordnung von 500 °C. Diese Prozesstemperaturen führen zu Anforderungen an das Substrat, welches gegenüber den verwendeten Temperaturen beständig sein muss und dabei seine elektrischen Eigenschaften möglichst wenig verändern sollte. Fluor-dotierte SnO₂-Dünnschichten (FTO), ein transparentes leitfähiges Oxid, besitzen eine hohe Temperaturstabilität bis 800 °C.[97, 98] Zusätzlich ist FTO chemisch beständig gegenüber gängigen Säuren und Lösemitteln sowie günstiger erhältlich als Indium-dotiertes SnO₂. Als Trägermaterial wird bei kommerziellen FTO-Substraten häufig Kalk-Natron-Silikatglas (engl. *soda-lime glass*, SLG) verwendet. Die thermische Beständigkeit von SLG ist abhängig von der stöchiometrischen Zusammensetzung. Typischerweise beträgt der Anteil Na in SLG 16 wt%. Für vergleichbare Zusammensetzungen von SLG befinden sich die Glasübergangstemperatur T_G bei 550 °C und der Erweichungspunkt T_{EW} bei 620 °C.[99] Die thermische Beständigkeit des Substrats wird folglich durch SLG limitiert. Bei Verwendung der FTO-Substrate in Temperaturbereichen oberhalb von T_G kommt es zur Diffusion von Na in die FTO-Schicht mit der Folge einer Erhöhung des Flächenwiderstands. Zur Steigerung des Temperaturbereiches von FTO-Substraten, wird eine SiO₂ Diffusionsbarriere an der Grenzfläche zwischen SLG und FTO abgeschieden. Abbildung 4.12 zeigt den Querschnitt eines kommerziellen FTO-Substrates. Das SLG besitzt an der Grenzfläche zu der 370 nm-dicken FTO-Schicht eine sehr dünne FTO-Schicht, gefolgt von einer dünnen Schicht SiO₂. Yan et al. haben die Effektivität der Diffusionsbarriere für Auslagerungstemperaturen bei 550 und 650 °C untersucht.[100] Oberhalb des Erweichungspunktes findet Na-Diffusion auch durch die SiO₂-Barriere statt, während dem bei T_G die Diffusion von Na effektiv verhindert wird.

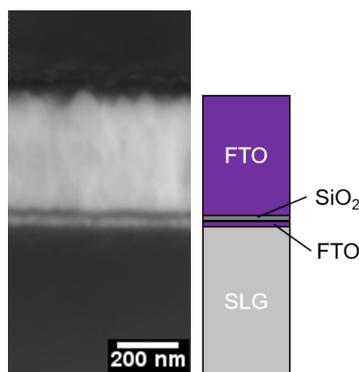


Abbildung 4.12: REM-Aufnahme des Querschnitts eines kommerziellen FTO-Substrates. Die sichtbaren Schichten sind schematisch neben der Aufnahme abgebildet und bezeichnet.

Für die Verwendung des FTO-Glases als Substrat und transparente Elektrode in einer Solarzellenarchitektur muss die Veränderung des Flächenwiderstands in Abhängigkeit der Prozesstemperaturen bekannt sein. Mittels einer Vierpunkt-Messung wurde der Flächenwiderstand von FTO an einer durch Wischen freigelegten Fläche von FTO/TiO₂-Proben nach vier Stunden thermischer Auslagerung an Luft bei Temperaturen im Bereich von 200 bis 650 °C bestimmt. Abbildung 4.13a zeigt den Flächenwiderstand über der Temperatur. Ohne thermische Behandlung liegt der Flächenwiderstand des FTO bei 13,5 Ω/□. Dieser erhöht sich bei Temperaturen von 200 bis 400 °C auf 17 Ω/□ und von 400 bis 500 °C auf 20 Ω/□. Mit Erreichen der Glasübergangstemperatur T_G bei 550 °C nimmt der Flächenwiderstand signifikant zu. In dem Temperaturbereich um den Erweichungspunkt T_{EW} bei 620 °C findet Na-Diffusion in das FTO statt, da die SiO₂-Diffusionsbarriere versagt. Um hohe Sintertemperaturen innerhalb der Prozesse ohne die Überlagerung von Substrat-Zersetzungseffekten zu ermöglichen, sind Prozesstemperaturen von 500 °C unterhalb von T_G geeignet. Abbildung 4.13b zeigt die Zunahme des Flächenwiderstands des FTO über Temperaturhaltezeiten bei 500 °C. Auch bei zweimaliger thermischer Aussetzung des FTO-Substrates wird maximal eine Vergrößerung des Flächenwiderstands um 3,1 Ω/□ auf 16,6 Ω/□ im Vergleich zu thermisch unbehandeltem FTO-Substrat verursacht. Für die erwarteten Stromdichten von Solarzellen mit keramischer Absorberschicht liegt dies in einem annehmbaren Bereich. Da keine signifikante Erhöhung des Flächenwiderstands des FTO für Haltezeiten von bis zu 8 h vorliegt, kann das Substrat in diesem Bereich als temperaturstabil angenommen werden.

Das eine strukturelle Veränderung des Substrates stattfindet, ist auch in den Absorptionsspektren von unterschiedlich lang thermisch behandeltem FTO-Substrat in Abbildung 4.14 sichtbar. Bei Photonenergien unterhalb von 1,6 eV nimmt der Absorptionsgrad mit Zu-

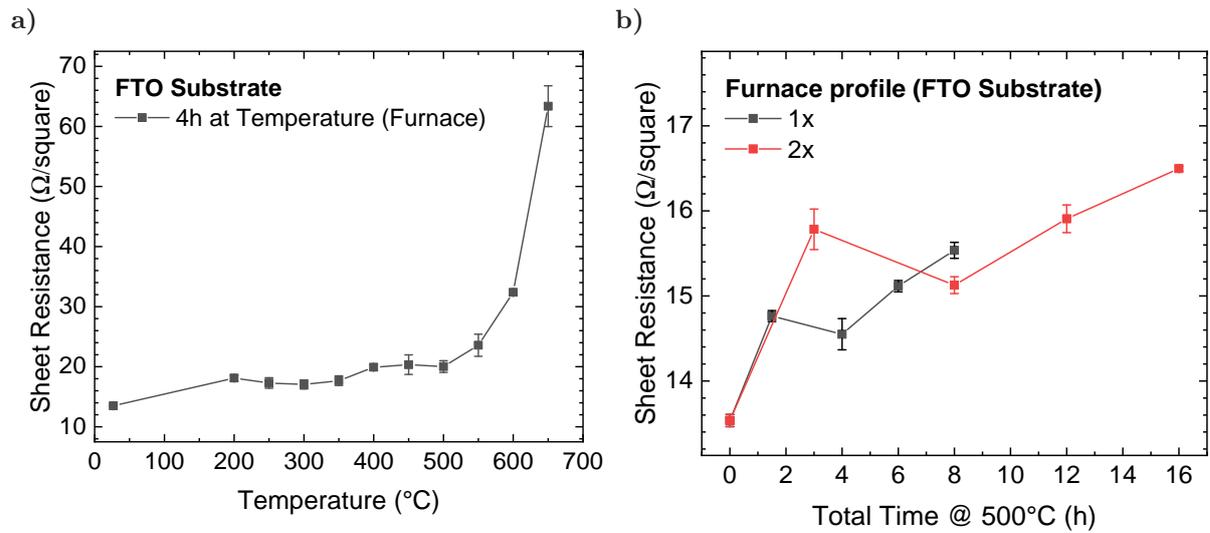


Abbildung 4.13: (a) Flächenwiderstand des FTO-Substrats über verschiedene Sintertemperaturen. (b) Einfluss verschiedener Haltezeiten des Substrats bei einer Erhitzung auf 500 °C mit einer Heizrate von 3 K/min und je 30 min Haltezeit bei 350 und 400 °C.

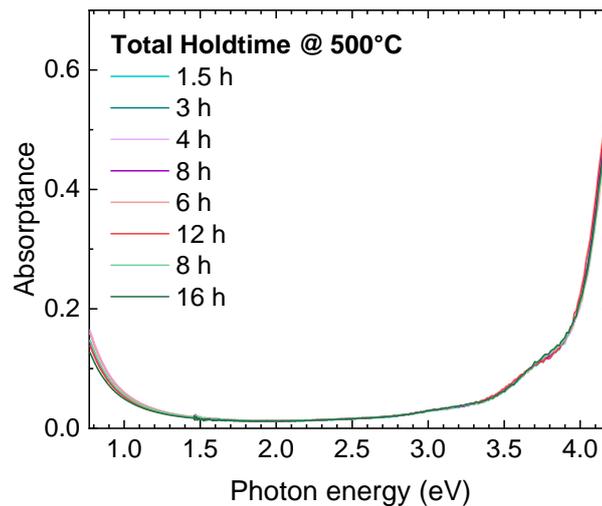


Abbildung 4.14: Absorptionsspektren von FTO-Substraten variiert Haltezeiten bei 500 °C in Umgebungsluft.

nahme der Haltezeit leicht ab. Schwind et al. konnten zeigen, dass die Bruchzähigkeit von gezielt beschädigtem FTO-Substrat bei Temperaturen um 550 °C von 55.2 MPa auf 63.0 MPa zunimmt. Als Ursache dieser Zunahme wurden Selbstheilungsprozesse des SLG angenommen.[101]

5 Herstellung keramischer Schichtstapel

Das chemische und thermische Prozessfenster der Verbrennungssynthese keramischer Materialien ist definiert durch die Zersetzung der Präkursoren und der thermischen Beständigkeit des Substrates. In diesem Kapitel werden die entwickelten Prozesse dieser Arbeit dokumentiert. Die Entwicklung der Prozesse wird in Kapitel 6 diskutiert. Abbildung 5.1 zeigt ein Schema der fünf Herstellungsschritte eines keramischen Bauteils in einer Solarzellenarchitektur. Die Herstellung beginnt im ersten Schritt mit der Reinigung von dem in Kapitel 4.5 beschriebenen und auf 64x64 mm zugeschnittenen FTO-Substraten TCO-13-15 der Firma Solaronix. Die FTO-Substrate werden mit einem mit Glasreiniger (green care professional Glass cleaner, tana-Chemie GmbH) befeuchtetem Reinraumtuch gereinigt, anschließend mit deionisiertem Wasser abgespült und mit einem weiteren Tuch abgetrocknet. In Schritt zwei folgt die Laserstrukturierung des Substrates, um die FTO-Elektrodenfläche in einzelne Elektroden zu vereinzeln und den Aufbau eines Multi-Solarzellenlayouts auf dem Substrat zu ermöglichen. Auf die Prozessparameter der Laserstrukturierung wird in Kapitel 5.1 eingegangen. Nach der erfolgten Strukturierung werden die 64x64mm Substrate erneut mit Glasreiniger und Tuch gereinigt und mit deionisiertem Wasser abgespült, um möglichen Debris des Laserstrukturierungsprozesses zu entfernen. Anschließend werden die Substrate mit einem Glasschneider auf der Glasrückseite angeritzt, zu 16 x 16 mm Substraten vereinzelt und danach mit einem mit Isopropanol befeuchtetem Tuch gereinigt, um mögliche Glassplitter und -nadeln zu entfernen. Bevor mit Schritt drei, der TiO₂-Schichtprozessierung, oder Schritt vier, der Keramikprozessierung, in Abbildung 5.1 begonnen wird, werden die 16 x 16 mm FTO-Substrate zunächst je für 10 min in Aceton und danach in Isopropanol in einem Ultraschallbad gereinigt. Dabei wird die unkontrollierte Trocknung von Lösemittel auf den Substraten bei dem Wechsel der Lösemittel möglichst vermieden. Nach dem Reinigungsschritt in Isopropanol werden die FTO-Substrate kontrolliert unter N₂ Fluss mittels einer N₂-Pistole getrocknet. Ausgehend von diesem Zustand wird, je nachdem, ob die Fertigung einer Bauteilarchitektur oder einer keramischen Dünnschicht zur Mikrostrukturanalyse angestrebt wird, mit der Abscheidung einer TiO₂-Dünnschicht (Schritt 3) oder der Keramikprozessierung (Schritt 4) fortgefahren. Beide Prozesse werden in Kapitel 5.2 und Kapitel 5.3

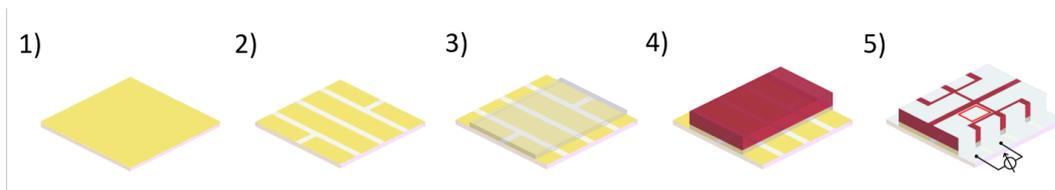


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der einzelnen Fabrikationsschritte keramischer Schichtstapel.

dokumentiert. Im Fall der Herstellung einer Probe zur Mikrostrukturanalyse kann die Laserstrukturierung übersprungen und die Abscheidung der keramischen Dünnschicht auf unstrukturiertem FTO-Substrat vorgenommen werden. Auf Grund der Benetzungseigenschaften des wässrigen Sols auf der FTO-Oberfläche ist eine vorhergehende Sauerstoffplasmabehandlung notwendig. Hierbei wurde ein Atto low vacuum plasma system von Diener electronics mit Sauerstofffluss von 0.5 NL/h bei einem Druck von 0.6 mbar und einer Energieeinkopplung von 200 W mit einer Frequenz von 40 kHz verwendet. Der Aufbau einer Bauteilarchitektur wird mit der Vakuumdeposition bei $1 \cdot 10^{-6}$ mbar von 10 nm MoO_3 bei einer Aufdampfrate von 1 \AA/s und 100 nm Silber abgeschlossen. Die Deposition der Silberschicht erfolgt innerhalb der ersten 10 nm mit einer Aufdampfrate von 1 \AA/s und anschließend einer erhöhten Rate im Bereich zwischen 2 bis 2.5 \AA/s .

5.1 Strukturierung von FTO-Substraten

Die Strukturierung von FTO-Substraten ermöglicht den Aufbau eines Multi-Solarzellenlayouts. In Abbildung 5.1 ist in Schritt 2 die Strukturierung des FTO und in Schritt 5 ein fertig aufgebautes keramisches Bauteil abgebildet. Durch die L-förmige Silberelektrode sowie Kontaktierung des gewischten Bereichs wird der äußere FTO-Streifen von oben und unten kontaktiert und Kurzgeschlossen. Die aktive Fläche der Solarzelle ergibt sich zu dem in Schritt 5 eingezeichneten roten Rechteck. Das Bauteil wird über die L-förmige Silberelektrode von oben und durch den Silberkontakt auf dem linken mittleren FTO-Streifen von unten kontaktiert. Die Abfolge der Materialien im Schichtstapel lautet FTO/ TiO_2 /Keramik/ MoO_3 /Ag.

Die Strukturierung von FTO kann nasschemisch oder physikalisch vorgenommen werden. FTO selbst reagiert nicht mit einer Säure, wodurch ein katalytischer Ätzprozess notwendig ist. Typischerweise wird Zn-Pulver oder eine Zn-Paste auf eine maskierte FTO-Oberfläche aufgebracht und dann in ein 37 % HCl Säurebad gegeben.[102] Dort kommt es aufgrund der Reduktion von H^+ zu Wasserstoff durch Zn zu der Diffusion des Wasserstoffs in den FTO-Kristall und dort zu der Reduktion von Sn^{4+} zu metallischem Sn. Dies reagiert

mit der Säure und führt zu der Zerstörung der FTO-Matrix. Um die Geschwindigkeit und die geringe Anisotropie dieses Ätzprozesses zu verbessern werden elektrochemische Ätzverfahren hinsichtlich ihres Potentials für industrielle Strukturierungsprozesse untersucht.[103, 104] Eine attraktive Alternative zur nasschemischen Strukturierung von FTO-Substraten ist die Laserstrukturierung. Da FTO als transparentes leitfähiges Oxid nur geringe Absorption zeigt, ist dies jedoch kein einfaches Unterfangen da nur Laser gewisser Wellenlängen kommerziell verfügbar sind. Die Darstellung der Absorptionsspektren verschieden thermisch ausgelagerter FTO-Substrate in Abbildung 4.14 zeigt einen Anstieg der Absorption für Photonenenergien unterhalb von 1.5 eV. Diese Absorption erlaubt die Strukturierung von FTO mit einer Laserwellenlänge von $\lambda = 1000$ nm welche einer Photonenenergie von 1.24 eV entspricht. Abbildung 5.2a zeigt das Strukturierungslayout, dass während dem Strukturierungsprozess per Laser in 64x64 mm FTO-Substrate mit 10-facher Wiederholung auf das Substrat übertragen wird. Die Fokusposition des Scannerkopfes beträgt dabei 2 mm. Die blauen Linien innerhalb des Layouts stellen zusätzliche Schnitte durch die FTO-Schicht dar, die die elektrische Isolation der einzelnen Kontaktstreifen sicherstellen. Die Abbildungen 5.2b, c und d zeigen Weißlichtinterferometriedaten der in das FTO-Substrat übertragenen Linien bei variiertem Laserleistung. Im Zuge dieser

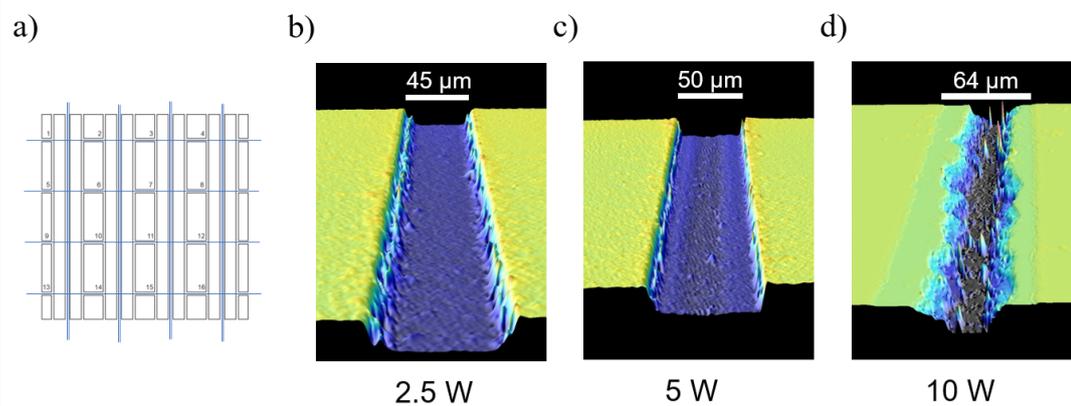


Abbildung 5.2: Die Strukturierung von 64 x 64 mm FTO-Substraten erfolgt anhand der Übertragung des in a) dargestellten Layouts. Die blauen Linien stellen zusätzliche Schnitte durch die FTO-Schicht zur vollständigen elektrischen Isolation der einzelnen FTO-Kontaktstreifen dar. Graph b), c) und d) bilden Weißlichtinterferometriedaten zur Charakterisierung der strukturierten Linien bei variiertem Laserleistung ab.

Analyse wurde die mittlere Rauheit der FTO-Substrate zu einem Bereich von 6 bis 8 nm bestimmt. Mit erhöhter Laserleistung nimmt die Linienbreite und die Beschädigung der SiO_2 Diffusionsbarriere und des darunterliegenden Kalk-Natron-Glases zu. Zur Strukturierung der FTO-Substrate wird bei allen folgenden Ergebnissen die Laserleistung von 2.5 W gewählt.

5.2 Titandioxid Dünnschichtabscheidung

Der Prozess der TiO_2 -Dünnschichtabscheidung ist in Abbildung 5.3 abgebildet und beginnt im ersten Schritt mit dem Ansatz der Präkursorlösung. Diese besteht aus wasserfreiem Ethanol (EtOH) und Titanisopropoxid (TTIP) und kann in verschiedenen molaren Verhältnissen (z.B. 0.2 M, 0.3 M und 2.4 M) angesetzt werden. Die Mengenverhältnisse von EtOH und TTIP werden anhand von Gleichung 5.1 mittels der Dichte ρ und der molaren Masse M von TTIP bestimmt ($M_{\text{TTIP}} = 284.22 \text{ g/mol}$ und $\rho_{\text{TTIP}} = 0.96 \text{ g/cm}^3$). Dabei bezeichnet V_{solvent} die Menge EtOH und V_{solvent} die Menge TTIP.

$$V_{\text{TTIP}} = \frac{c_{\text{TTIP}} V_{\text{solvent}} M_{\text{TTIP}}}{\rho_{\text{TTIP}}} \quad (5.1)$$

Der Ansatz der Lösung erfolgt durch abfüllen von EtOH in ein 4 ml Fläschchen, danach wird TTIP tropfenweise zugegeben. Das Fläschchen wird solange geschüttelt, bis sich beide Komponenten sichtbar vermischt haben. Der Ansatz wird mindestens 5 Minuten gelagert und vor der Verwendung erneut geschüttelt. Die mit Aceton und Isopropanol im Ultraschallbad gereinigten und im Anschluss mit N_2 getrockneten Substrate werden nach der Trocknung direkt innerhalb einer Glovebox gelagert, um den Kontakt mit Luftfeuchtigkeit der Umgebungsluft zu vermeiden. Die Schichtabscheidung der TiO_2 -Dünnschichten erfolgt mittels Rotationsbeschichtung. Dabei wird eine Rotationsgeschwindigkeit von 3000 rpm mit einer Beschleunigung von 1000 s^{-1} für 60 s und eine Lösungsmenge von $50 \mu\text{l}/\text{Substrat}$ verwendet. Die Schichten werden nach der selektiven Freilegung der FTO-Kontaktflächen durch Wischen mit einem mit EtOH befeuchteten Reinraumwattestäbchen für 10 Minuten bei 45°C unter N_2 -Atmosphäre getrocknet. Der Hydrolyseschritt erfolgt für 10 Minuten an Umgebungsluft, bevor die Proben zum Sintern in einen Ofen (LT5/12/P330, Nabertherm) an Luft oder auf eine Heizplatte (IKA-C-MAG HS4, IKA) bei N_2 -Atmosphäre in einer Handschuhbox gelegt wurden. Die Kalzination im Ofen findet bei 500°C für 4 h mit einer Aufheiz- und Abkühlraten von 3 K/min statt. Bei der Verwendung einer Heizplatte wurde die Kalzination bei 450°C durchgeführt. Je nach gewünschter Prozessatmosphäre wurde die Heizplatte in einer mit N_2 gefüllten Glovebox oder an der Umgebungsluft des Labors betrieben. Die Proben wurden auf die kalte Heizplatte gelegt und auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt. Die Zeit von 1.5 h schließt die Rampe bis Erreichen der Temperatur von 450°C mit ein. Nach 1.5 h wurde die Heizplatte abgeschaltet und ohne Kontrolle der Abkühlrate gewartet bis die Proben abgekühlt sind. Eine optionale UV-Beleuchtung wurde für 15 Minuten mit $\lambda = 400 \text{ nm}$ und einer Intensität von 100 mW/cm^2 mit einer DELOLUX 20/400 Lampe (DELO-UNIPRO Light) durchgeführt. Die spektrale

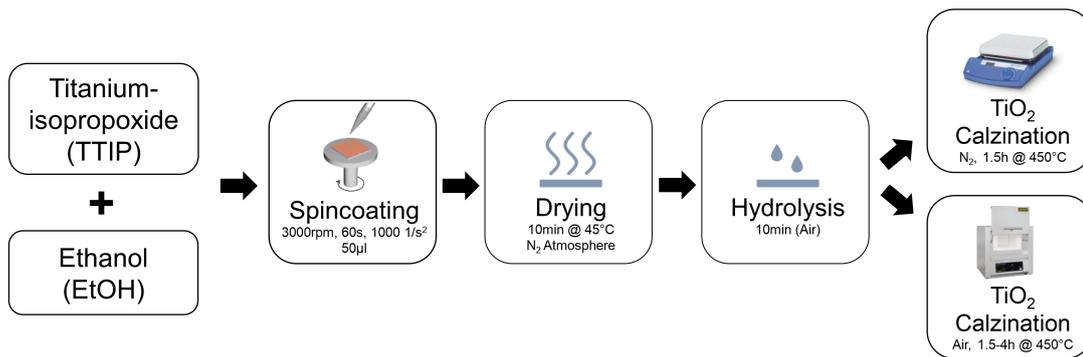


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung der TiO₂-Dünnschichtsynthese. Die Lösung aus TTIP in EtOH wird per Rotationsbeschichtung auf FTO abgeschieden und danach auf einer Heizplatte getrocknet. Nach einem Hydrolyseschritt werden die Dünnschichten entweder auf einer Heizplatte oder in einem Ofen kalziniert.

Charakteristik der DELOLUX 20/400 Lampe ist in Kapitel 3.3 im Zuge der Solarzellencharakterisierung bereits diskutiert worden und in Abbildung 3.4 für verschiedene Amplitudeneinstellungen abgebildet.

5.3 Herstellung keramischer Dünnschichten

Die Herstellung keramischer Dünnschichten erfolgt anhand des in Abbildung 5.4 dargestellten Prozesses. Dieser besteht aus dem Ansatz eines Sols, der Dünnschichtabscheidung mittels Rotationsbeschichtung, Trocknung, Pyrolyse und der anschließenden Kombination aus Kalzination und Sintern.

Für den Ansatz eines Sols werden Bismut(III)nitrat pentahydrat ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, Reinheit 98 %) und Eisen(III)nitrat nonahydrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, Merck, Reinheit 98 %) sowie gegebenenfalls ein weiterer Übergangsmetallnitrat-Präkursor für eine B-Platzsubstitution, hier allgemein als $\text{M}(\text{NO}_3)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ notiert, stöchiometrisch entsprechend der chemischen Summenformel $\text{BiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ in ein Fläschchen je Präkursormaterial abgewogen. Die Präkursoren werden bei 50 °C für 2 Minuten unter Rühren auf einer Heizplatte gelöst. Für $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ wird eine bei einer 1.5 g/ml gesättigte Lösung durch die Zugabe von deionisiertem Wasser hergestellt. Rühren der Lösung für zwei Minuten führt zu einer klaren und orangefarbenen Flüssigkeit. $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ wird in einer Lösung (1 M) aus deionisiertem Wasser und Zitronensäure bei einer Konzentration von 1.4 g/ml gelöst und für 2 Minuten bei 50 °C gerührt. Nach Ablauf der Zeit wird die $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung zur $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung hinzugegeben und für mindestens 5 Minuten bei 50 °C weiter gerührt. Diese Mischung aus $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ - und $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung wird im

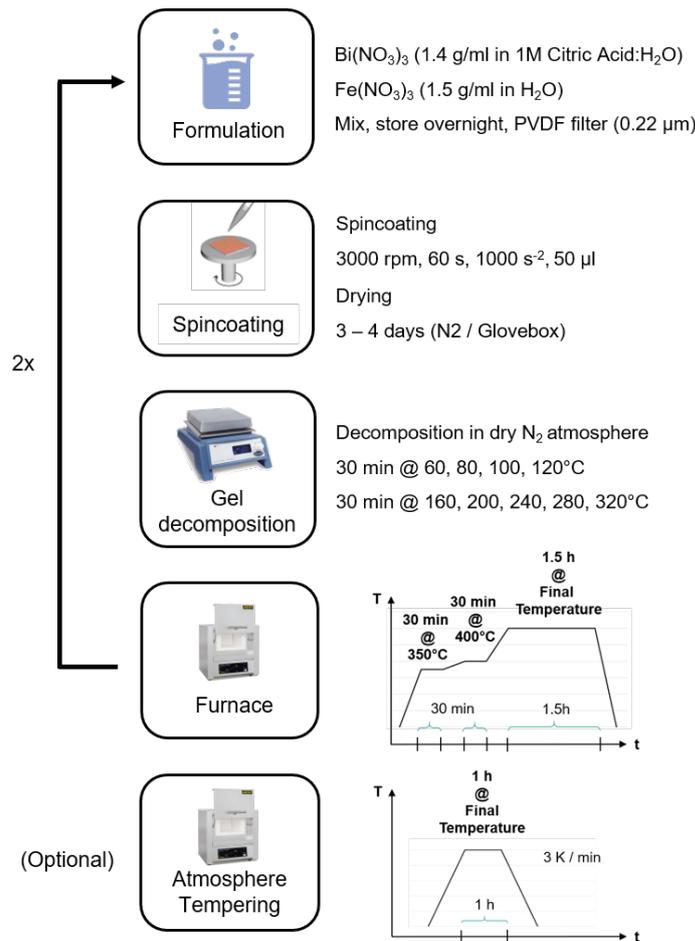


Abbildung 5.4: Schematische Abbildung der Synthese von BFO Dünnschichten auf FTO- bzw. FTO/ TiO_2 -Substraten. Die Trocknung und Zersetzung der Gel-Schichten ist notwendig um eine dichte und homogene Mikrostruktur zu erreichen und dabei die hygroskopische Natur des Gels zu eliminieren. Die hohen Temperaturen innerhalb des Ofens zersetzen Präkursormaterialien sowie Zitronensäure und sintern nach der Ausbildung der BFO Kristallphase das Material.

folgenden als Sol bezeichnet und über Nacht gelagert. Vor der Rotationsbeschichtung wird das Sol mit einem PVDF Filter (0.22 μm) gefiltert. Das Sol ist ohne weitere Aufkonzentration für mindestens zwei Tage stabil. Lagerung über mehrere Wochen führt zu dem Ausfall von Metall-Hydroxid-Kristallen. Die Aufkonzentration von Sol-Lösungen wird auf einer Heizplatte bei 85 °C unter rühren in einem Fläschchen mit offenem Deckel für eine definierte Zeitdauer durchgeführt.

Je nach Herstellung einer Probe zur Mikrostrukturanalyse oder eines Bauteils wird im Fall einer Mikrostrukturprobe mit plasmaveraschen der Oberfläche die Benetzung des wasserbasierten Sols erhöht. Für die Prozessierung der Keramikschicht auf einer TiO_2 -

Schicht kann ohne weitere Oberflächenbehandlung fortgeföhren werden. Während der Rotationsbeschichtung werden mindestens $50 \mu\text{l}$ Sol mit einer Beschleunigung von 1000 s^{-1} auf 3000 rpm für 60 s als Dünnschicht auf das Substrat aufgebracht und danach bei 28°C für drei bis vier Tage innerhalb einer Glovebox unter N_2 -Atmosphäre getrocknet. Im Anschluss folgt ein Transfer der Substrate mit Gel-Schicht auf eine Heizplatte (C-Mag HS7, IKA) für die Vorpyrolyse. Innerhalb der trockenen N_2 -Atmosphäre der Glovebox werden die Substrate je 30 Minuten bei 60, 80, 100 und 120°C gehalten und danach je weitere 30 Minuten bei 160, 200, 240, 280 und 320°C ausgeheizt. Die weitere Zersetzung der Präkursoren und die Kalzination in das Zielkristallsystem erfolgt nach Ausschleusen der Proben aus der Glovebox in einem Ofen (LT5/12/P330, Nabertherm). Die Proben werden erneut je 30 Minuten bei 350 und 400°C gehalten und danach für eine wählbare Haltezeit bei der gewünschten Sintertemperatur (z. B. 500°C) gesintert. Alle thermischen Behandlungen erfolgen mit einer Heizrate von 3 K/min . Für eine erhöhte Schichtdicke und Reduktion der Porosität wird nach dem Sintern der bisher beschriebene Prozess ein zweites mal durchlaufen. Abbildung 5.4 zeigt nach der zweiten Schichtabscheidung eine optionale Auslagerung an einer Gasatmosphäre. In dieser Arbeit wurden O_2 , N_2 , Ar und ArH5 als Atmosphären verwendet. Nach der Prozessierung und optionaler Auslagerung wird die Bauteilarchitektur wie zu Beginn dieses Kapitels mit dem thermischen Verdampfen von MoO_3 und Silber fertiggestellt.

6 Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse zur Analyse der spektralen Anpassung sowie der Evaluation aus der Solarzellenarchitektur extrahierbarer Ladungsträger mittels externer Quanteneffizienzmessungen (EQE) werden in diesem Kapitel diskutiert. Inhaltlich ist das Kapitel nach dem Aufbau der Solarzellenarchitektur geordnet (siehe Kapitel 5). Entsprechend werden zunächst die Ergebnisse der BiFeO₃- und TiO₂-Dünnschichtsynthese diskutiert, bevor die optischen und elektrischen Eigenschaften der Bismutferrit-Schichten in Bauteilarchitektur behandelt werden.

6.1 Sol-Gel-Synthese von Bismutferrit-Dünnschichten

Ausgehend von den in Kapitel 4.2.1 vorgestellten Phasen der Trocknung, Verbrennung und der Kristallisation von Bismutferrit (BFO), folgt dieses Kapitel in seiner Gliederung dem Syntheseprozess der BFO-Dünnschichten. Unter Berücksichtigung der Nitrat-Präkursor-Zersetzungsschritte aus Kapitel 4.1.1 wird zunächst die thermische Zersetzung, der als Chelator verwendeten Zitronensäure untersucht. Die Daten der Differential-Thermoanalyse (DTA) der Zersetzung der Zitronensäure in Abbildung 6.1 zeigen den Beginn des Hauptzersetzungsprozesses bei 180 °C. Dieser Beginn ist unabhängig von den untersuchten Prozessatmosphären N₂ und Luft und geht mit einem starken Masseverlust in den Daten der thermogravimetrischen Analyse einher. Bei der Zersetzung der Zitronensäure an Luft ist die Verbrennung bei 520 °C ohne verbleibende Reaktionsprodukte vollständig abgeschlossen. Unter Stickstoffatmosphäre findet eine Pyrolyse statt, bei der Kohlenstoff innerhalb des getesteten Temperaturbereiches bis 800 °C in dem Probentiegel verbleibt. Die bestimmten Temperaturen der Zersetzung der Zitronensäure stimmen mit den Ergebnissen von Barbooti et al. überein.[62]

Typischerweise werden Sol-Gel-Prozesse für die Synthese keramischer Pulver verwendet. Um solche Prozesse auf die direkte Synthese von Dünnschichten zu übertragen, ist die Kenntnis der ablaufenden chemischen Reaktionen und die Parameter für deren Steuerung essenziell. Zaki et al. haben die Zersetzung des Metall-Citrat komplexierten Gels der wässrigen Nitrat-Route mittels TGA und DTA untersucht.[105] Im Vergleich zu der Zer-

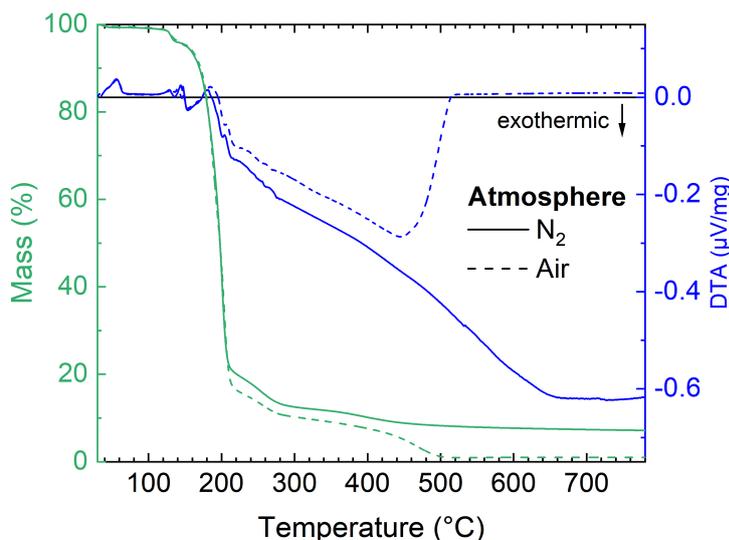


Abbildung 6.1: Daten thermogravimetrischer Analyse und differentieller Temperaturanalyse der Zersetzung von Zitronensäure unter Luft und N_2 -Atmosphäre.

setzung reiner Zitronensäure bei 450°C , ist die vollständige Zersetzung der Präkursoren und des Chelators im Gel bei der Überschreitung von 400°C abgeschlossen. Durch einen Pyrolyseschritt ist es möglich eine starke Selbsterhitzung des Gels während der Verbrennung und damit die Bildung von Sekundärphasen (z.B. $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$) bei der Synthese von rhomboedrischen BiFeO_3 zu unterdrücken.[105] Aus den Ergebnissen von Zaki et al. lässt sich schließen, dass die parallel ablaufenden Zersetzungsprozesse der Metall-Nitrat-Hydrate und der Zitronensäure sich gegenseitig katalysieren und eine gezielte Reduktion des vorhandenen chemischen Potentials durch eine Vorpyrolyse des Gels eine homogenere Temperaturverteilung ermöglicht. Anhand des Phasendiagramms von BiFeO_3 in Abbildung 4.11 aus Kapitel 4.4 ist ersichtlich, dass durch die inhomogene Temperaturverteilung und unkontrollierte Erhitzung des Gels ohne Vorpyrolyseschritt, eine Änderung der Stöchiometrie durch den Verlust von Bismut zur Bildung von $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ führt.

Versuche keramische Dünnschichten direkt aus der Abscheidung von Gel-Schichten aus Sol-Lösungen zu synthetisieren zeigen ähnliche Änderungen der Stöchiometrie durch schnelles Erhitzen der Gel-schichten auf 100 bis 300°C vor Sinterschritten ohne Aufheizrampe bei 400 bis 600°C und abschließendem Abkühlen mit 5 K/min .[106, 107] Im Regelfall müssen solche Prozesse der Schichtabscheidung 10 bis 15 Mal wiederholt werden, um Schichtdicken in der Größenordnung von 500 nm zu erreichen. Die bisherigen Literaturbeispiele zeigen, dass für die Dünnschichtsynthese von möglichst reinen Reaktionsprodukten der Sol-Gel-Synthese der Ablauf der thermischen Zersetzungsreaktionen

beachtet werden muss und eine Aufschlüsselung der einzelnen kristallinen Zustände des Reaktionsprodukts in Abhängigkeit der Temperatur für den Design eines optimalen Syntheseprozesses von Interesse ist.

In Abbildung 6.2 sind Röntgendiffraktogramme von Gel-Schichten in unterschiedlichem Zersetzungszustand abgebildet. Die Gel-Schichten thermischer Behandlung unter $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden auf einer Heizplatte unter Stickstoffatmosphäre ausgeheizt. Die Proben über $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ in einem an Umgebungsluft betriebenen Ofen. Das Diffraktogramm einer Gel-Schicht nach thermischer Behandlung bei $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ zeigt im Vergleich zu dem Diffraktogramm eines FTO-Substrates ohne Gel-Schicht ein breites Maximum schwacher Intensität der gebeugten Röntgenstrahlung. Bei Erhöhung der Temperatur auf $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ kommt es zu einer Verbreiterung des Maximums. Nach thermischer Behandlung mit $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ tritt das Signal nicht mehr auf. Es werden nur Beugungsmaxima des FTO-Substrates detektiert. Bis zu einer Temperatur von $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ändern sich die Diffraktogramme nicht, bei einer thermischen Behandlung bei $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ hat sich das Material BiFeO_3 gebildet. Weitere Erhöhung der Temperatur auf $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ führt zu Beugungsmaxima mit reduzierter Halbwertsbreite. Dies spricht für Kristallwachstum und die Bildung größerer Körner. Bei $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ hat sich Bismutferrit in die Kristallphase $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ zersetzt (siehe Abbildung 6.3a). Im Hinblick auf das Phasendiagramm von BiFeO_3 in Abbildung 4.11 aus Kapitel 4.4 ist ersichtlich, dass sich die Stöchiometrie des Materials ändert. Somit muss es zur Diffusion von Bismut aus dem Kristall kommen. Der Querschnitt des FTO-Substrates mit einer BFO-Schicht, die bei $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ gesintert wurde, weist die Diffusion von metallischem Bismut entlang der FTO-Korngrenzen nach (siehe Abbildung 6.3b). Für die Analyse wurde mit einem fokussierten Gallium-Ionen Strahl eine Lamelle aus der Probe geschnitten, mit einem Rasterelektronenmikroskop mittels Angular-Dark-Field-Detektor kombinierter energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) die charakteristische Röntgenstrahlung analysiert. Durch Auswahl der geeigneten Beschleunigungsspannung des Elektronenstrahls wurden in Abbildung 6.3b das ortsaufgelöste Signal der charakteristischen Röntgenlinien für Zinn (Sn) und Bismut (Bi) in Falschfarben dargestellt. Die grünen Ausläufer des Bismut-Signals entlang der Korngrenzen zeigen die Diffusion von Bismut in die FTO-Schicht.

Neben der Diffusion von Bismut bei $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ ist auch mögliche Natrium-Diffusion im Zusammenhang mit der Temperaturstabilität des FTO-Substrats ein relevanter Faktor für die Reinheit der keramischen Dünnschicht. In Kapitel 4.5 wurde der Einfluss thermischer Behandlung bei Überschreitung der Glasübergangstemperatur T_G von $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ und des Erweichungspunktes T_{EW} bei $620\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf die elektrischen Eigenschaften diskutiert. Ergebnis aus

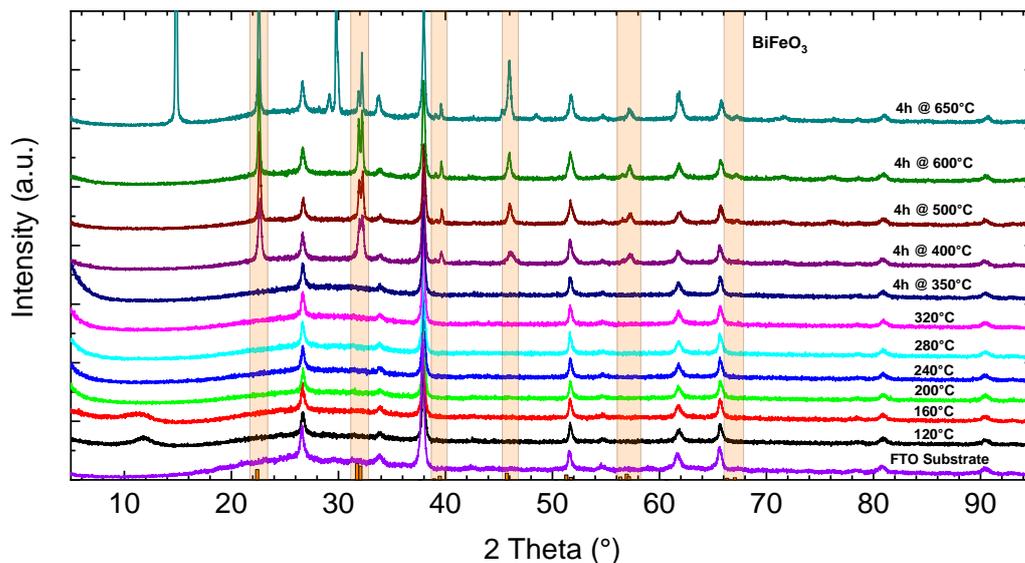


Abbildung 6.2: Röntgendiffraktogramme von Gel-Schichten in unterschiedlichem Zustand der Präkursorzersetzung. Die Proben thermischer Behandlung unter 350 °C lagen auf einer Heizplatte in einer Glovebox mit N₂-Atmosphäre. Für die thermische Behandlung über 350 °C wurde ein an Umgebungsluft betriebener Ofen verwendet.

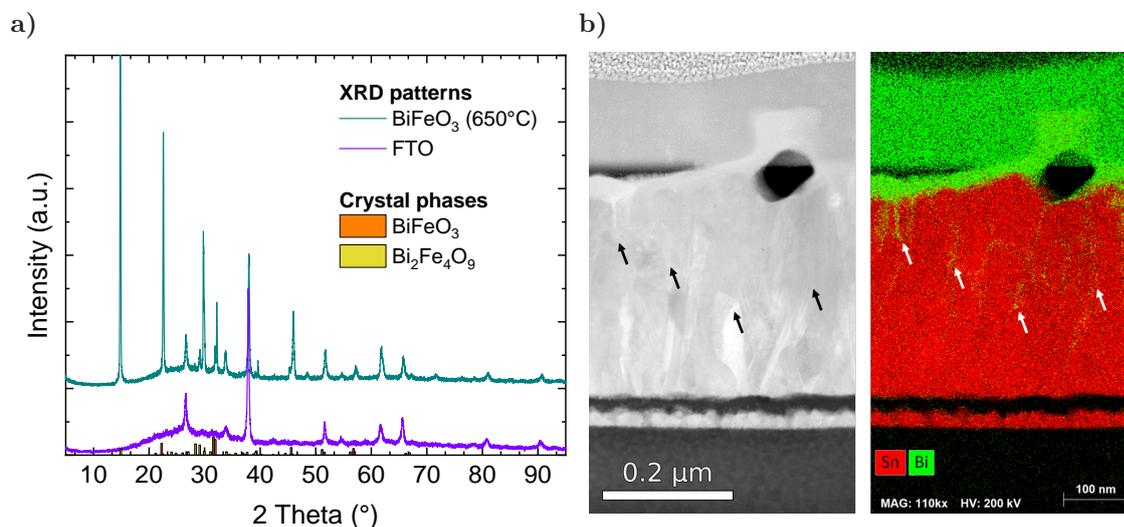


Abbildung 6.3: Detaillierte Mikrostrukturanalyse eines FTO-Substrats mit BFO-Schicht nach thermischer Behandlung bei 650 °C für 4 h in einem Ofen an Umgebungsluft. (a) Röntgendiffraktogramme weisen die Co-Existenz von BiFeO₃ und Bi₂Fe₄O₉ nach. (b) REM-Aufnahmen des Schichtstapelquerschnitts mit überlagerter Elementanalyse. In Kombination kann die Diffusion von Bismut entlang der Korngrenzen des kolumnar gewachsenem FTO nachgewiesen werden.

Abbildung 4.13a zeigt, dass eine Überschreitung der Glasübergangstemperatur des Kalk-Natron-Glases mit steigender Temperatur zu einer Erhöhung des Flächenwiderstandes führt. Da bei der Herstellung der FTO-Substrate drei Anpassungsschichten aus SiO_2 / FTO / SiO_2 vor der finalen FTO-Elektrode abgeschieden werden und die SiO_2 -Schicht vor der FTO-Elektrode auch als Na-Diffusionsbarriere dient, soll die Funktion dieser Schicht per energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) mittels Rasterelektronenmikroskopie durch den Nachweis von Na überprüft werden. Die Charakterisierung der entwickelten Laserstrukturierung der FTO-Substrate aus Kapitel 5.1 zeigt, dass die Tiefe der Strukturierung für den Abtrag der drei Anpassungsschichten ausreicht und das darunter liegende Kalk-Natron-Glas freilegt. Für entsprechend hohe Temperaturen könnte es lokal entlang der Strukturierung zu einer Na-Kontamination der keramischen Dünnschicht kommen. Abbildung 6.4 zeigt den um 90° nach links gedrehten Querschnitt eines FTO-Substrats mit BFO-Schicht nach einer thermischen Behandlung von 4 h bei 650°C an Luft. Im oberen Teil der Abbildung sind die einzelnen Linienspektren der EDX-Analyse als Wasserfall-Diagramm über der Energie aufgetragen und die Signale den entsprechenden charakteristischen Linien der Elemente Si, Na, Mg, Fe, O sowie Ga zugeordnet. Da die Lamelle der Probe mittels einem Ga-Ionenstrahl präpariert wurde, ist dieses Signal der Kontamination der Lamelle durch die Präparation zuzuordnen. Durch das Si- und das Fe-Signal für Glas bzw. Keramik lässt sich die Orientierung der Lamelle zuordnen. Das Na-Signal zeigt eine Na-Anreicherung innerhalb der Diffusionsbarriere aus SiO_2 und ist noch im Bereich der ersten 50 nm der FTO-Elektrode minimal vorhanden. Dies zeigt die Effektivität der Diffusionsbarriere und schließt eine Kontamination der Keramikschicht aus. Bisherige REM-Aufnahmen der Keramikschicht im Bereich der Laserstrukturierung zeigen, dass die bei der Rotationsbeschichtung abgeschiedene Schicht die geschnittenen Gräben nicht auffüllt und sich eine oft brechende Brückenstruktur ausbildet. Auf Basis dieser Beobachtungen lässt sich das Risiko einer Na-Kontamination als gering einschätzen.

Im Gegensatz zu der Diffusion von Bismut und Natrium, die durch Wahl der Sinter-temperatur bis 500°C und der Haltezeit zwischen 1 h und 16 h, in vernachlässigbarer Menge stattfindet, hat sich im Lauf dieser Arbeit die Qualität der abgeschiedenen keramischen Dünnschicht hinsichtlich Porosität und vollständiger Bedeckung der FTO-Schicht als Herausforderung erwiesen. Die Ausbildung von Blasenstrukturen innerhalb der Mikrostrukturen hat früh auf Optimierungspotential hinsichtlich der Trocknung hingewiesen. Zusätzlich dazu wurde die Hygroskopizität der Metall-Nitrat-Hydrate und der als Chelator verwendeten Zitronensäure (siehe Kapitel 4.1.1 und 4.2.1) als zu beachtende

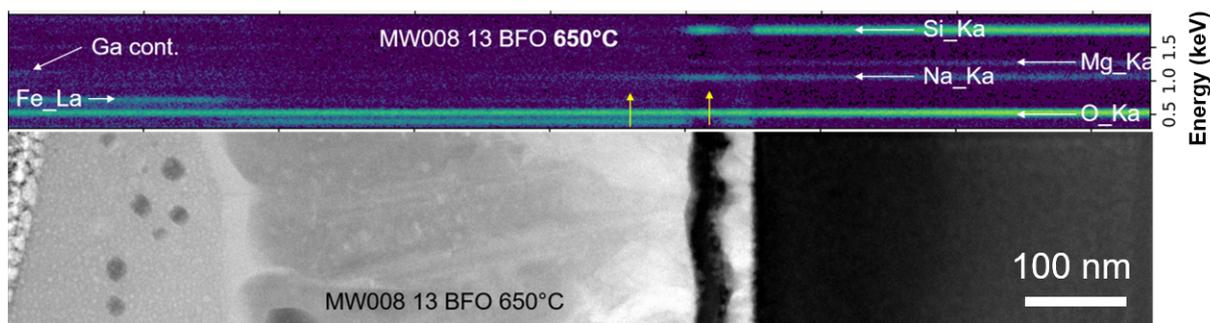


Abbildung 6.4: Um 90 ° nach links gedrehter Querschnitt eines FTO-Substrats mit BFO-Schicht nach thermischer Behandlung bei 650 °C für 4 h. Im oberen Teil der Abbildung sind die einzelnen Linienspektren der EDX-Analyse als Wasserfall-Diagramm über die Energie dargestellt und die entsprechenden charakteristischen Linien der Elemente Si, Mg, Na, Fe, O und Ga ihrer Energie zugeordnet.

Eigenschaften identifiziert. Der Einfluss der Trocknung und der Elimination der hygroskopischen Eigenschaft des Gels wird besonders ersichtlich an den REM-Bildern von Oberflächen einzelner BFO-Dünnschichten in Abbildung 6.5 die einem variierten Trocknungsprozess unterzogen wurden. Abbildung 6.5a zeigt eine bereits thermisch behandelte Gel-Dünnschicht ohne vorherige Trocknung. Neben einer hohen Porosität an geschlossenen Stellen der Dünnschicht sind große Loch- bzw. Blasenstrukturen zu erkennen innerhalb deren die FTO-Oberfläche sichtbar ist. Die unregelmäßige Korngrößenverteilung am Rand der Blasenstrukturen im Vergleich zu der porösen Keramikschicht spricht für eine inhomogene Temperaturverteilung während der Verbrennungssynthese. Da das Kornwachstum abhängig von der vorherrschenden Temperatur ist, muss in der Umgebung der Blasenstrukturen während der Verbrennungssynthese zeitweise eine höhere Temperatur vorliegen. Die Annahme liegt nahe, dass heiße Lösemitteldämpfe, gasförmige Reaktionsprodukte oder Beides in Kombination durch die Ausbildung der Blase und ihren Kollaps für diese lokale Temperaturerhöhung verantwortlich sind.

Im folgenden wird der Anteil vorhandenen Lösemittels durch die Anwendung verschiedener Trocknungsprozeduren gezielt verringert und das Temperaturprofil anhand der Zersetzung der Metall-Nitrat-Präkursoren, der Zitronensäure sowie der Eigenschaften des Lösemittels um Haltezeiten bei relevanten Temperaturen erweitert. Der Siedepunkt von Wasser liegt bei 100 °C. Für Temperaturen unterhalb von 100 °C wird die Temperatur deshalb langsam und graduell erhöht, um möglichst viel Wasser aus der Gel-Schicht ohne ein Erreichen des Siedepunktes zu realisieren. Aus Kapitel 4.1.1 sind die Eigenschaften der Metall-Nitrat-Hydrate Kristallwasser einzubauen und ihre Zersetzungsprozesse bekannt. Für Bismut-Nitrat und Eisen-Nitrat erfolgt die Trocknung des Nitrat-Salzes bei

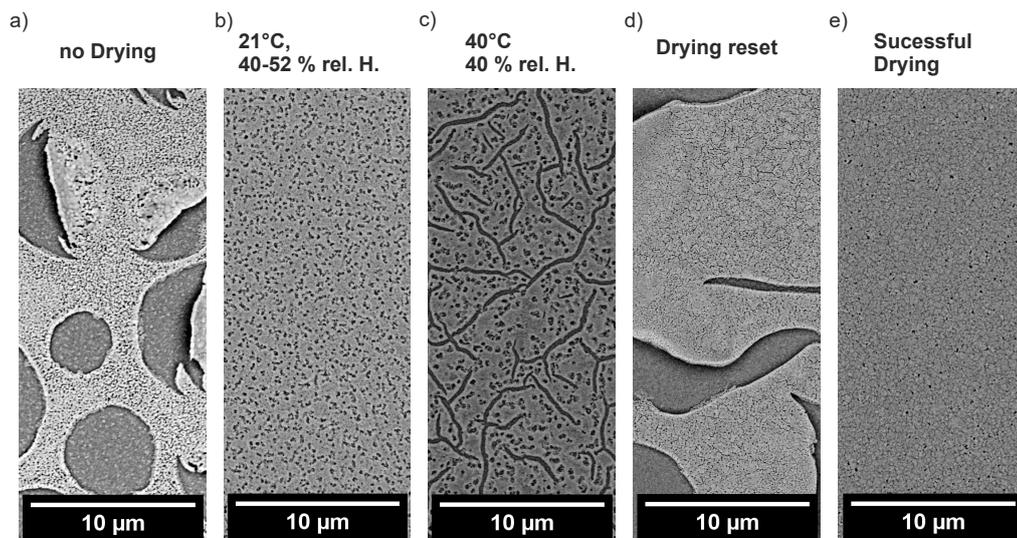


Abbildung 6.5: REM-Bilder der Oberflächen von thermisch behandelten BFO-Schichten. Die Gel-Schichten wurden vor der thermischen Behandlung unterschiedlichen Trocknungsprozeduren unterzogen.

170 bzw. 140 °C und die vollständige Zersetzung zum Metalloxid bei 380 bzw. 280 °C. Da die Zersetzungstemperaturen der einzelnen Metall-Nitrat-Hydrate durch die variierende Natur der Metall-Nitrat-Bindung in Abhängigkeit des Übergangsmetalle für die einzelnen Präkursoren individuelle Werte annehmen, ist es nötig, bei der Entwicklung eines Trocknungsprozesses auf diese einzugehen. Eine kontrollierte Temperaturerhöhung mit niedrigen Heizraten und Haltezeiten bei relevanten Temperaturen der Zersetzungsprozesse dient im Folgenden als Grundkonzept für den Prozessdesign. Abbildung 6.5b und c zeigen Oberflächen von Dünnschichten deren Gel für mindestens 24 h bei 21 und 40 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit im Bereich von 40 bis 52 % lag. Bevor die Proben 4 h bei 600 °C gesintert werden, wurden Haltezeiten bei 60, 80 und 400 °C für je 6 h absolviert. Im Vergleich zu der nicht getrockneten Probe in Bild a, hat die Trocknung bei 21 °C zu einer deutlichen Verringerung der Porengröße und einer weitestgehend geschlossenen keramischen Dünnschicht geführt. Eine stärkere Reduktion des Lösemittels aus der Gel-Schicht bei gleicher Luftfeuchtigkeit, jedoch erhöhter Temperatur auf 40 °C, führt zu der Bildung von Rissen. Der Volumenschwund des Gels durch die beschleunigte Trocknung führt zu Spannungen, die durch die Rissbildung kompensiert werden. Im Vergleich zu der Oberfläche in Bild 6.5b führt eine beschleunigte Trocknung zu einer niedrigeren Mikrostrukturqualität. Zur Steigerung dieser und der Verlangsamung der Reduktion des Lösemittels aus der Gel-Schicht, wird ein diffusionsbestimmter Trocknungsansatz verfolgt. Nach der Schichtabscheidung per Rotationsbeschichtung innerhalb einer Glovebox

werden die Proben für mindestens zwei Tage bei 28 °C in dieser wasserfreien und aktiv wassergefilterten Atmosphäre gelagert. Weiter werden mit Rücksicht auf gasbildende Zersetzungsreaktionen der Metall-Nitrat-Präkursoren zusätzliche Haltezeiten von 30 Minuten in das Temperaturprofil integriert. In dem Bereich von 60 bis 120 °C wird dabei die Temperatur in vier Schritten um je 20 °C und ausgehend von 120 °C in fünf Schritten bis 320 °C mit einer Rate von 3 K/min erhöht. Damit ergibt sich das in Kapitel 5.3 vorgestellte Pyrolyse-Temperaturprofil, auf das weitere Schritte bei 350 und 400 °C für 30 Minuten folgen, bis bei der finalen Sintertemperatur für 4 h gesintert wird. Abbildung 6.5d zeigt, dass der diffusionsbasierte Trocknungsprozess durch befeuchten der wasserfreien Atmosphäre, mit dem Ergebnis einer Schichtqualität von Bild a, zurückgesetzt werden kann. Bild 6.5e zeigt die Oberfläche einer vor der Zersetzung der Präkursormaterialien optimal getrockneten Dünnschicht.

Um die Reduktion der Porosität und damit die Verbesserung der Mikrostrukturqualität verschiedener Trocknungsmethoden zu quantifizieren, wurden die in Kapitel 3.6 vorgestellten Bildverarbeitungsmethoden auf Rasterelektronenmikroskopbilder des Everhard-Thornley-Detektors angewendet. Abbildung 6.6a bis d zeigen die original REM-Bilder in kombinierter Darstellung mit dem Detektionsergebnis der Bildverarbeitung in der linken Bildhälfte. Die detektierten Elemente sind mit dem äquivalentem Kreisradius umrandet, welche entsprechend der Größe der Struktur eingefärbt sind (Grün: < 200 nm, Gelb: 200 - 900 nm und Rot: > 900 nm). Für das Multi-Level-Otsu-Verfahren wurden drei festzulegende Schwellwertklassen vorgegeben und Vorprozessierung durch den Open-Operator wurde mit einem kreisförmigem Strukturelement mit Pixelradius drei vorgenommen. Graph 6.6e fasst die erzeugten Daten zusammen und zeigt, dass die schnelle Extraktion des Lösemittels während der Vakuumtrocknung im Vergleich zu der Trocknung an Umgebungsluft sowie diffusionsbasierter Trocknung unter wasserfreier Stickstoffatmosphäre zu einer Vergrößerung der Streuung der Porengröße führt. Der Gewinn des Vorpyrolyseschritts zeigt sich in einer Verringerung des Medianwertes auf 32 nm und einer stark verringerten Streuung der Porengröße. Trotz der erreichten Steigerung der Mikrostrukturqualität durch die gezielte Trocknung und Zersetzung des Gels weisen aufgebaute Schichtstapel aus FTO-Substrat, Keramik und Metallelektrode in der Regel Kurzschlüsse auf. Dies ist auf die verbleibende Porosität sowie eine potenzielle Photoleitfähigkeit in beleuchtetem Zustand zurückzuführen. Beide Punkte können durch den Aufbau einer selektiven Architektur durch Prozessierung von Elektronen- und Lochtransportschichten bei entsprechender Materialwahl die entstehenden Kurzschlüsse verhindern und eine elektrische Charakterisierung ermöglichen.

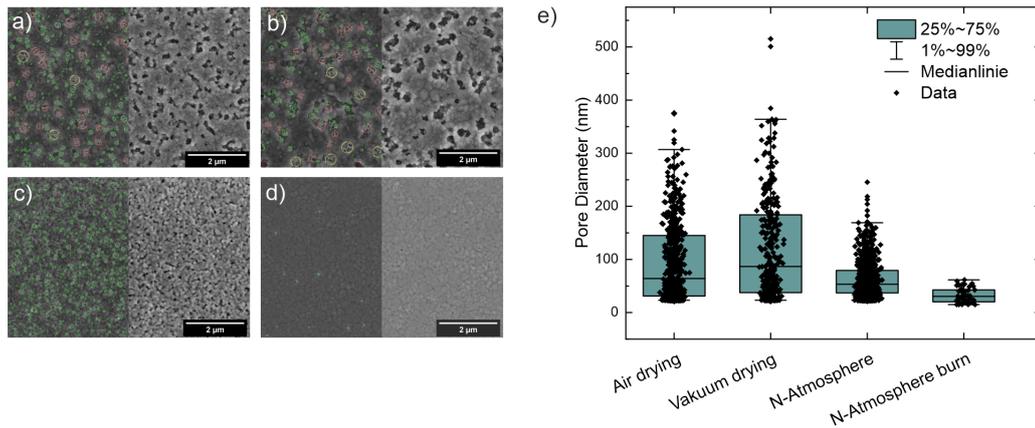


Abbildung 6.6: Ergebnisse der Bildverarbeitung aus Kapitel 3.6 von Bildern des Rasterelektronenmikroskops von BFO-Schichtoberflächen. (a) Oberflächen von Luft-, (b) Vakuum-, (c) diffusionsgetrockneten BFO-Schichten ohne Pyrolyse und (d) diffusionsgetrocknete Schichten mit Pyrolyse unter N₂-Atmosphäre. Die linke Bildhälfte ist mit einer transparenten Ergebnisgraphik der per Multi-Level-Otsu-Verfahren segmentierten Poren und den eingezeichneten und mittels MATLAB Image Processing Toolbox automatisiert ausgewerteten kreisäquivalenten Porendurchmessern hinterlegt. Dabei kennzeichnen grüne Kreise detektierte Elemente unter einem Durchmesser von 200 nm, gelbe Kreise, Elemente im Bereich von 200 bis 900 nm und rote Kreise alle Elemente größer 900 nm. (e) Porengrößenverteilungen der einzelnen Trocknungsmethoden.

6.2 Titandioxid-Dünnschicht Synthese

Aus dem Forschungsbereich der Organik-Metallhalogenid-Perowskite und der organischen Photovoltaik ist die Anwendung von TiO₂-Dünnschichten als Elektronentransportmaterial (ETL) bekannt und etabliert. Typischerweise werden für diese Dünnschichtprozesse Präkursorlösungen aus Titanisopropoxid (TTIP) und Alkohol per Rotationsbeschichtung abgeschieden und im Anschluss thermisch zu TiO₂ konvertiert. Die thermische Zersetzung der Präkursoren wird meistens auf Heizplatten bei Temperaturen zwischen 450 und 500 °C durchgeführt. Tabelle A.1 im Anhang dieser Arbeit gibt einen Überblick über einige Syntheserouten für TiO₂. Die aufgrund ihrer elektrischen Eigenschaften anvisierte Kristallphase des TiO₂ ist Anatase. Oft liegt die Kristallstrukturaufklärung jedoch außerhalb des Forschungsfokus, solange Solarzellen hohen Wirkungsgrades erzielt werden können. Deshalb sind Informationen über die Reinheit der Anatase-Phase und die Auswirkungen von Rutil-Phasenanteilen spärlich. Des weiteren existieren Veröffentlichungen über Synthesen von TiO₂-Nanopartikeldispersionen bei niedrigen Temperaturen mit denen Solarzellen relevanten Wirkungsgrades erzielt werden konnten.[108–110] Diese Arbeiten werfen die Frage auf, ob Sinterprozesse mit hohen Temperaturen für die Herstellung von Solarzellenarchitekturen mit TiO₂-Dünnschichten überhaupt notwendig sind. Die elektrischen Eigenschaften des TiO₂ zur Anwendung als ETL, lassen sich durch die Kontrolle

der Defektchemie und der gezielten Bildung von Sauerstoffleerstellen herstellen.[72, 111, 112] In diesem Fall handelt es sich um unterstöchiometrisches TiO_{2-x} . Hoch performante Solarzellen können über eine Abfolge kompakter und mesoporöser TiO_2 -Schichten als ETL hergestellt werden.[113, 114] Die vergrößerte Oberfläche der Grenzschicht hat dabei positive Effekte auf den Ladungstransport. Da die mesoporösen Schichten mittels einer Paste aus TiO_2 -Partikeln einer Mischung aus Anatase und Rutil abgeschieden werden, ist die Bedeutung der Kristallphase für die Funktion als ETL noch nicht abschließend geklärt. Ziel dieser Arbeit ist es durch die Entwicklung eines möglichst robusten und ohne komplexes Equipment durchführbaren flüssig prozessierten Prozess zur Herstellung einer TiO_2 Dünnschicht, den Aufbau einer selektiven Bauteilarchitektur zur elektrischen Bewertung der keramischen Absorber zu ermöglichen. Dabei sollen die Prozesstemperaturen möglichst niedrig und weitere Parameter entsprechend der Anwendung als ETL zuträglich gewählt werden. Im Fokus steht die Herstellung von unterstöchiometrischem TiO_2 und die Klärung der anvisierten Kristallphase.

Ausgehend von den Syntheseprozessen des TiO_2 in Tabelle A.1 lassen sich fünf relevante Syntheseparameter identifizieren: Kontrolle des pH-Wertes des Reaktionsmediums, Hydrolyse, Temperatur, Zeit und der Gebrauch von Impfkristallen. Aus Kapitel 4.2.2 zu dem Reaktionsmechanismus der Isopropoxidroute, ist bekannt, dass die Hydrolyse von Isopropoxiden sehr schnell abläuft und zu Agglomeratbildung von unlöslichen Metallhydroxidnetzwerken führt. Die Kontrolle dieses Prozesses in einer Lösung stellt eine Herausforderung für die Synthese von Dünnschichten dar, weshalb hier die thermische Zersetzung der Präkursoren weiter untersucht wird. Um die Auswirkungen der Syntheseparameter auf die entstehende Kristallphase zu untersuchen, werden in Abbildung 6.7 Röntgendiffraktogramme von aus TTIP Lösungen in Isopropanol (IPA) mit Wasser und HCl, TTIP in Ethanol (EtOH), TTIP in EtOH und zugesetztem Anatase-Pulver sowie reinem TTIP abgeschiedenen Dünnschichten auf FTO-Substraten betrachtet. Im Vergleich mit dem Röntgendiffraktogramm des FTO-Substrates und den Beugungsmaxima der Datenbankeinträge von Anatase und Rutil wird ersichtlich, dass die nach einer thermischen Behandlung von 4 h bei 500 °C in einem Ofen an Umgebungsluft gebildeten TiO_2 -Kristalle unabhängig von den verwendeten Syntheseparametern als Anatase vorliegen. Dabei hebt sich die Dünnschicht der Rotationsbeschichtung von reinem TTIP durch eine vielversprechende Mikrostruktur für die Herstellung einer kompakten TiO_2 -Schicht hervor.

Um die thermische Zersetzung möglichst Energieeffizient und mit dem Ergebnis von unterstöchiometrischem TiO_2 durchzuführen, wird die Zersetzungsreaktion mittels ther-

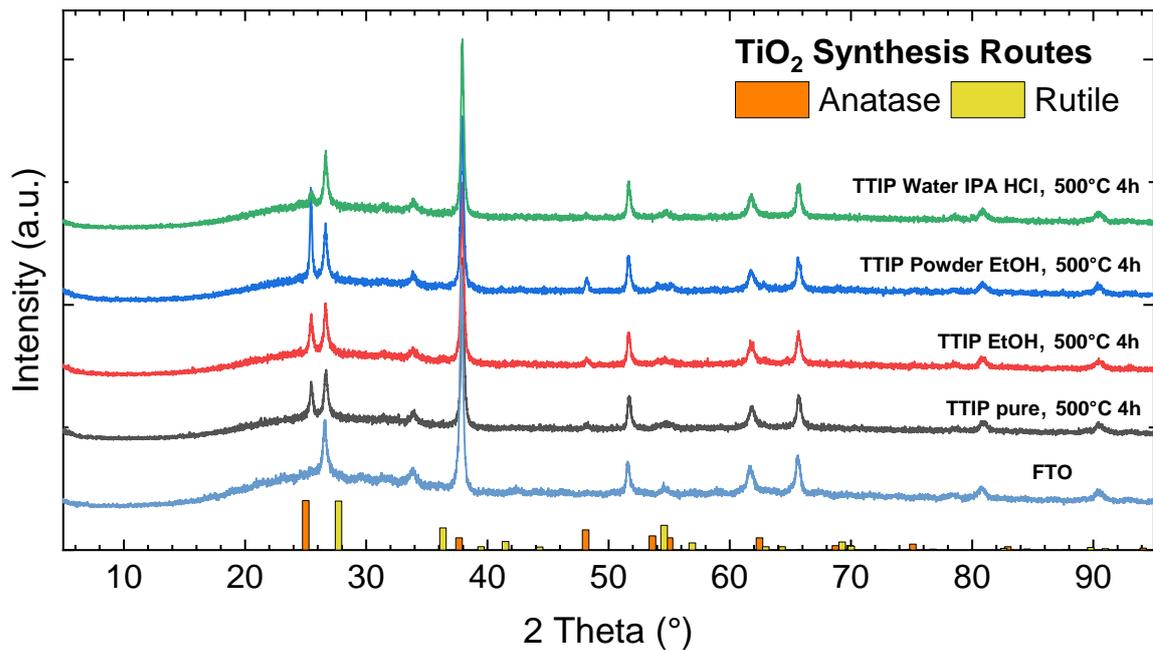


Abbildung 6.7: Röntgenbeugungsmuster verschiedener Syntheseverfahren von TiO_2 -Dünnschichten auf FTO-Substraten mittels TTIP. Für alle getesteten Syntheserouten sind Beugungsmuster der Anatas-Phase sichtbar.

mogravimetrischer Analyse (TGA) und Differential-Thermoanalyse (DTA) unter Stickstoffatmosphäre charakterisiert. In Abbildung 6.8 sind die Verläufe beider Messsignale über den Temperaturbereich von 25 bis 800 °C dargestellt. Die Zersetzung von TTIP lässt sich in drei Bereiche einteilen (siehe Kapitel 4.2.2). Im ersten Bereich für Temperaturen unter 210 °C findet mit steigender Temperatur die Abspaltung der Propen-Gruppen des Titanisopropoxids statt. Dies steht in Verbindung mit dem stetig zunehmenden Masseverlust der TGA von bis zu 86 %. Ab 214 °C bleibt die Masse bis 266 °C konstant. Das DTA-Signal zeigt einen exothermen Ausschlag in diesem Temperaturbereich. Nach dem bereits eingeführten Reaktionsmechanismus und den von Buerger et al. simulierten Dekompositionspfaden entspricht dies der Bildung von $\text{Ti}(\text{OH})_4$ als Zwischenprodukt.[66] Bei 266 °C ist ein endothermer Ausschlag des DTA-Signals vorhanden, welcher mit einem Masseverlust von 4 % gekoppelt ist. Für eine weitere Erhöhung der Temperatur bleibt die verbleibende Masse konstant. Daraus lässt sich schließen, dass sich das Endprodukt TiO_2 gebildet hat. Die Zersetzung des $\text{Ti}(\text{OH})_4$ erfolgt unter der Abspaltung von Wasser, dass sich bei den vorherrschenden Temperaturen verflüchtigt und zu der detektierten Massenänderung führt. Das lokale Minimum bei 350 °C und das lokale Maximum bei 385 °C des DTA-Signals sind aufgrund der konstanten Masse der TGA vermutlich auf kristalline Ordnungsprozesse zurückzuführen. Referenzversuche der Zersetzung von TTIP unter der

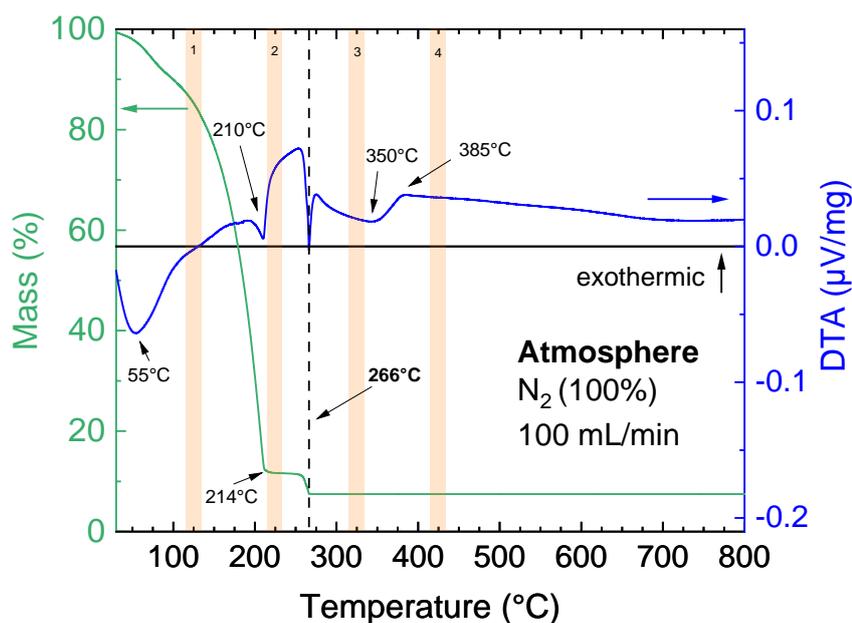


Abbildung 6.8: Der Graph zeigt den Verlauf des Massenverlustes der Probe über Temperaturen von 30 bis 800 °C in Kombination mit der differentiellen Änderung der Temperatur im Vergleich zu dem Referenztiegel. Bei dominanten Minima und Maxima sind die Temperaturen aufgeführt. Die orange hinterlegten Bereiche markieren vier Zustände der Zersetzung von TTIP, die im folgenden elektrisch in Solarzellenarchitektur weiter untersucht werden. Die gestrichelte Linie bei 266 °C markiert das Hauptevent der Zersetzung von TTIP und die Kristallisation von TiO_2 .

Atmosphäre $\text{N}_2 : \text{O}_2$ (80:20) weisen einen vergleichbaren Verlauf von TGA und DTA auf. Frenk et al. identifizierten ebenfalls eine optische Verdichtung anhand der Zunahme des Brechungsindex für Temperaturen über 300 °C, die nicht in dem Zusammenhang mit einer Kristallphasenänderung stehen.[115] Die in Abbildung 6.8 orange hinterlegten Bereiche entsprechen vier unterschiedlichen Zuständen der Zersetzung von TTIP, die im folgenden in einer Solarzellenarchitektur in ihrer Funktion als ETL elektrisch untersucht werden. Zunächst wird die vorliegende Kristallstruktur im Verlauf des Zersetzungsprozesses analysiert.

Die analysierten TiO_2 -Dünnschichten wurden nach dem in Kapitel 5.2 beschriebenen Prozess hergestellt. Zur Durchführung von Röntgendiffraktometrie-Messungen müssen die auf FTO-Substraten abgeschiedenen TiO_2 -Dünnschichten aus TTIP:EtOH-Lösung (2.4 M) prozessiert werden, um eine entsprechende Schichtdicke zu erreichen. Die Diffraktogramme aus Abbildung 6.9 wurden nach Kalzination der Schichten für 4 h im Ofen unter Umgebungsluft bei der entsprechenden Temperatur aufgenommen. Im Vergleich zu dem FTO-Substratsignal sind erste Beiträge der Anatase-Phase von TiO_2 nach Kalzi-

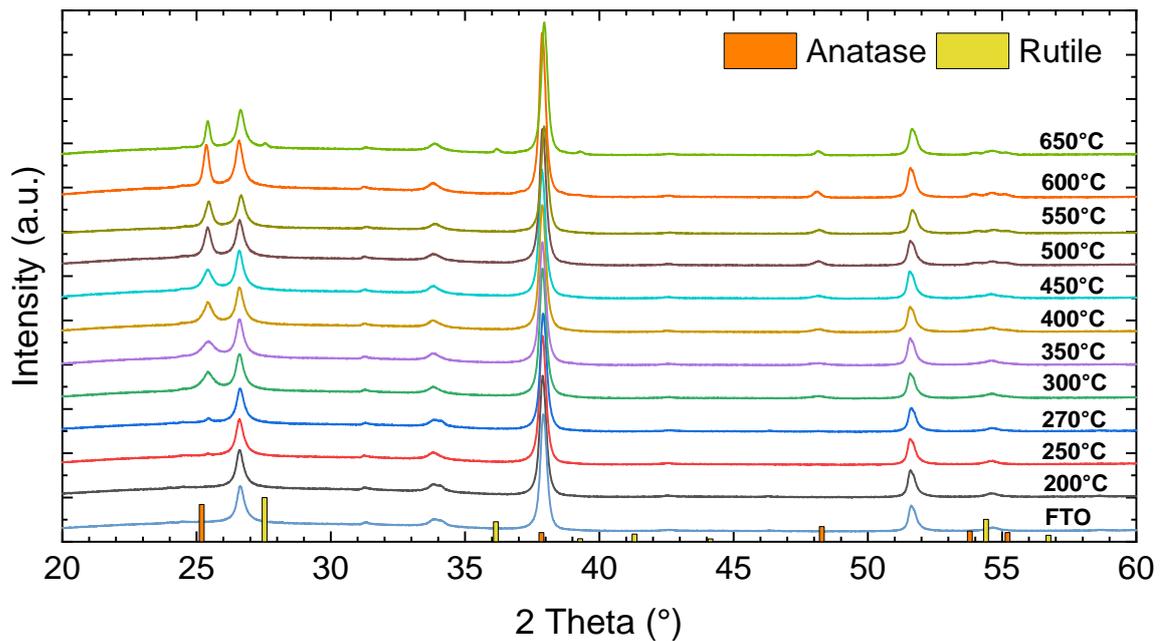


Abbildung 6.9: Röntgendiffraktogramme von TiO_2 -Dünnschichten kalziniert mit einer Serie von verschiedenen Kalzinationstemperaturen. Die TiO_2 -Dünnschichten wurden mit einer 2.4 M Lösung aus TTIP in EtOH auf FTO-Substraten abgeschieden. Das unterste blau-graue Diffraktogramm zeigt das Beugungsmuster eines FTO-Substrats. Die Temperaturen wurden zur Identifikation der vorliegenden Kristallphase der verschiedenen Zersetzungszustände von TTIP, bekannt von TGA und DTA in Abbildung 6.8 ausgewählt. Beugungspeaks der Anatase Phase sind von 250°C an sichtbar und entwickeln eine stärkere Ausprägung für höhere Kalzinationstemperaturen. Bei 650°C kann der Übergang von Anatase zu Rutil festgestellt werden und Anteile beider Kristallphasen liegen vor.

nation bei 250 °C vorhanden. Etwas oberhalb der endothermen Zersetzung von $\text{Ti}(\text{OH})_4$ bei 300 °C ist das Beugungsmuster der Anatase-Phase deutlich sichtbar. Für zunehmende Kalzinationstemperatur verringert sich die Breite des Beugungsmaximum bei halbem Maximalwert. Dies spricht für eine zunehmende Ordnung des Kristalls und der Ausbildung größerer Kristallite mit zur Schichtoberfläche parallelen Netzebenen (vgl. Kapitel 3.4). Die Ergebnisse zeigen, dass kristallines TiO_2 auch unterhalb der vollständigen thermischen Zersetzung vorliegen kann. Dies erklärt sich durch die Tatsache, dass die thermische Zersetzung in Kombination mit dem Hydrolyse-Reaktionsmechanismus auftritt. Für Kalzination bei 650 °C liegt TiO_2 in Anatase und Rutile vor. Da das Beugungsmuster des kristallinen Substrats schwache Signale der TiO_2 -Kristallphase überlagern kann, wurden die Ergebnisse durch Kalzination auf amorphen Quarz-Substraten und erneuter Aufnahme von Röntgendiffraktogrammen mit gleichem Ergebnis überprüft.

Nach dem aus den Ergebnissen der DTA, TGA und Röntgendiffraktometrie bekannt ist, dass in dem Temperaturbereich von 270 °C bis einschließlich 600 °C Anatase vorliegt, soll die entstehende Kristallphase für die Durchführung der Synthese auf einer Heizplatte analysiert werden. Dies entspricht der gängigen Vorgehensweise von Veröffentlichungen des Organik-Metallhalogenid-Perowskit-Forschungsfeldes (vgl. Tabelle A.1). Typischerweise erreicht die abgeschiedene Schicht auf einem Glassubstrat nicht die eingestellte Temperatur der Heizplatte, sondern die Temperatur ihrer thermischen Behandlung liegt darunter. Je nach Hersteller schwankt auch die Regelgenauigkeit der Temperatur und in Abhängigkeit der Bauart der Heizplatte auch die Homogenität der Temperaturverteilung auf der Oberfläche. Die Temperatur der Probe im Ofen ist als isotherm anzunehmen. Abbildung 6.10 zeigt Röntgendiffraktogramme von aus TTIP:EtOH-Lösung (2.4 M) abgeschiedenen TiO_2 -Schichten nach 1.5 h Kalzination an Luft. Erste Beiträge des Beugungsmusters der Anatase-Phase sind ab 325 °C zu erkennen. Für die Kalzination im Ofen ist ein vergleichbares Signal ab 250 °C vorhanden. Daraus ergibt sich für die verwendete Heizplatte IKA C-Mag 7 ein Temperaturunterschied von 75 °C im Vergleich zur Ofentemperatur.

Mit dem Wissen über die sich ausbildende Kristallphase von TiO_2 für Ofen- und Heizplattenprozesse muss, bevor eine elektrische Funktionsevaluation der TiO_2 -Schichten mit

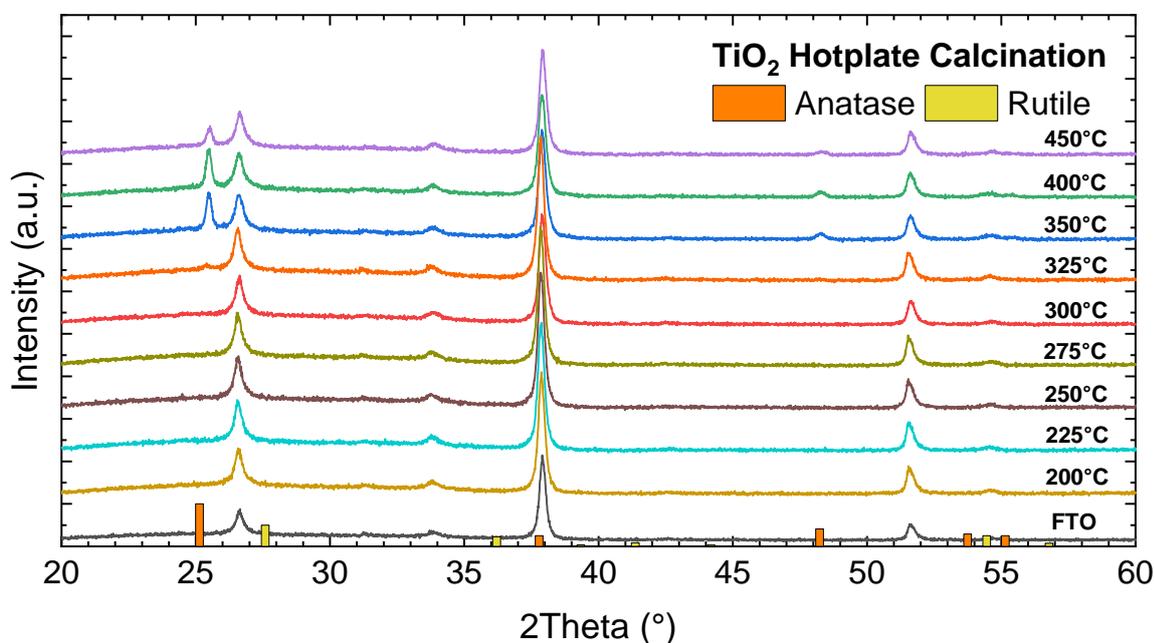


Abbildung 6.10: Röntgendiffraktogramme von TiO_2 -Dünnschichten, die an Umgebungsluft für 1.5 h auf einer Heizplatte bei der entsprechenden Temperatur kalziniert wurden.

einem bekannten organischen Absorber möglich ist, die Mikrostruktur der Schichten analysiert und auf Kompaktheit sowie Geschlossenheit überprüft werden. Abbildung 6.11 zeigt mit einem digitalen Lichtmikroskop unter konfokaler Beleuchtung aufgenommene TiO_2 -Dünnschichten, die aus TTIP:EtOH Lösungen verschieden molarer Konzentrationen abgeschieden wurden. Die Variation der Schichtfarbe mit zunehmender molarer Konzentration unter konfokaler Beleuchtung entsteht durch eine Variation der Schichtdicke. Die in Abbildung 6.11a und 6.11e gruppierten Schichten unterscheiden sich in der Länge der Rotationszeit während der Rotationsbeschichtung. Die Schichten in Abbildung 6.11e trüben im Anschluss der Rotationsbeschichtung für 30 s während der Lagerung auf der Heizplatte bei 28 °C ein. Da durch Verlängerung der Rotationszeit auf 60 s dieses Verhalten unterdrückt werden kann, ist davon auszugehen, dass die inhomogene Trocknung der abgeschiedenen Schicht auch bei Prozessierung unter wasserfreier Stickstoffatmosphäre eine unkontrollierte Hydrolyse des TTIP ermöglicht. Die 60 s rotationsbeschichteten Proben weisen oberhalb der molaren TTIP-Konzentration von 0.8 Risse in der abgeschiedenen Schicht auf (siehe Abbildung 6.11b, c und d). Die kritische Schichtdicke, ab der dieses Verhalten auftritt, konnte mittels Profilometrie zu Werten oberhalb von 75 nm bestimmt werden. Damit ergibt sich auf Basis dieser Ergebnisse ein Prozessfenster für die Rotationsbeschichtung von TTIP:EtOH Lösungen der molaren Konzentrationen 0.05 bis 0.8 M die zu innerhalb dieses Prozesses erreichbaren Schichtdicken von 10 bis 75 nm führen.

Da Risse in den Dünnschichten aus 1 M Lösungen aus TTIP und EtOH festgestellt wurden, wird anhand von REM-Bildern aufgeklärt, ob Risse innerhalb des per Lichtmikroskopie identifizierten Prozessfensters in Größenordnungen unterhalb der Auflösung dieses Bildgebendenverfahrens auftreten. Abbildung 6.12 zeigt die Schichtoberfläche einer aus 0.3 M TTIP:EtOH Lösung abgeschiedene TiO_2 -Dünnschicht auf einem FTO-Substrat. Abgebildet ist der gleiche Bereich mit zwei unterschiedlichen Detektoren, dem zirkulären Rückstreudetektor (CBS) in 6.12a und dem Everhard-Thornley-Detektor in 6.12b. Wie in Kapitel 3.5 beschrieben, zeigt der CBS-Detektor den Materialkontrast und der ETD-Detektor primär die Topografie der Probe. Vor dem Trocknen, der Hydrolyse und der 4-stündigen Kalzination bei 500 °C wurde die Dünnschicht mit einer Pinzette gekratzt, um die Beschichtung selektiv zu entfernen. Die Bilder zeigen eine kompakte und geschlossene TiO_2 -Dünnschicht gewünschter Qualität. Die sichtbare Struktur der geschlossenen Schicht entspricht der des FTO-Substrats. Durch die Rauheit der FTO-Schicht im Bereich von 6 bis 8 nm (siehe Kapitel 5.1) ist die Topographie der FTO-Schicht durch die TiO_2 -Schicht sichtbar. Die REM-Bilder wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 3 kV und einer Strahlgröße von 2.5 nm aufgenommen. Dabei wurde das FTO-Substrat

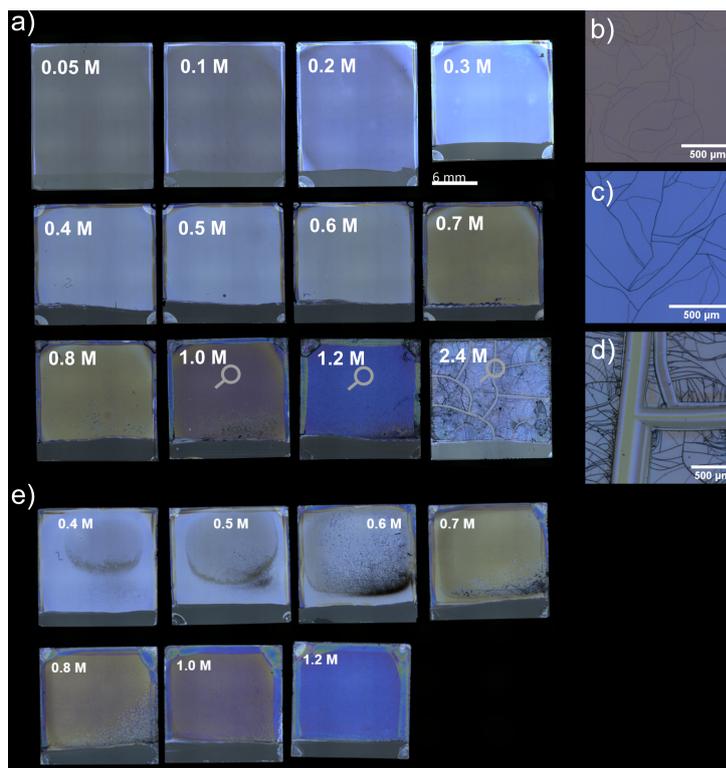


Abbildung 6.11: Bilder von TiO_2 -Schichten auf FTO-Substraten, aufgenommen mit einem Lichtmikroskop und konfokaler Beleuchtung. (a) Probensatz von 60s rotationsbeschichteten Proben mit TTIP (EtOH)-Lösungen. (b) Vergrößerter Bereich einer TiO_2 -Schicht aus 1.0 M, (c) 1.2 M und (d) 2.4 M-Lösung. Die Ausschnitte entsprechen den grauen Lupen in (a). (e) Probensatz von 30s rotationsbeschichteten Proben mit TTIP (EtOH)-Lösungen.

mit Kupferband kontaktiert, um dessen Aufladung zu vermeiden. Eine Kornstruktur des TiO_2 konnte in der Dünnschicht mit der zu Verfügung stehenden Auflösung an dieser Probe und Proben ähnlicher Schichtdicke nicht visualisiert werden. Zur Verifikation der durch die TiO_2 -Schicht hindurch sichtbaren Topografie der FTO-Schicht und der Kornstruktur der TiO_2 -Schicht wurde die Beschleunigungsspannung der Elektronen des Rasterelektronenmikroskops variiert (siehe Abbildung 6.13). Neben Bildern des ETD- und CBS-Detektors sind Monte-Carlo-Simulationen der Eindringtiefe der Elektronen bei entsprechender Beschleunigungsspannung des vorliegenden Schichtstapels abgebildet. Die REM-Bilder weisen für zunehmende Beschleunigungsspannung einen Transparenzeffekt der TiO_2 -Schicht auf, der für die Bilder des CBS-Detektors am stärksten und für die ETD-Bilder schwächer ausgeprägt ist. Die simulierte Eindringtiefe nimmt stark mit der Erhöhung der Beschleunigungsspannung zu und bestätigt einen großen Signalbeitrag der FTO-Schicht in der REM-Aufnahme. Für eine aus 2.4 M TTIP:EtOH Lösung abgeschiedene TiO_2 -Schicht sind Kornstrukturen des Materials am Rand der Plattenfragmente mit

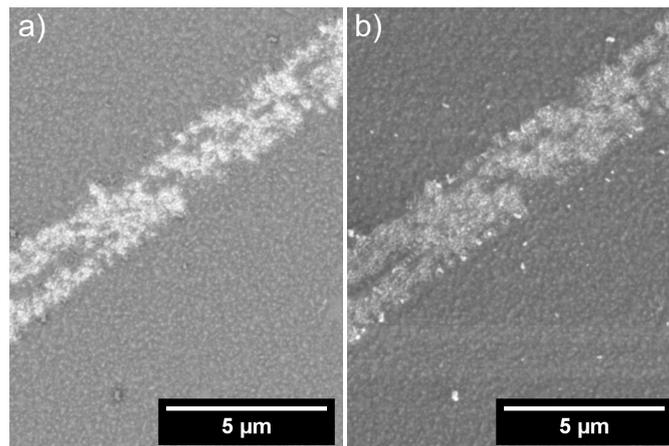


Abbildung 6.12: (a) CBS- und (b) ETD-REM-Bilder einer TiO_2 -Schicht, die mittels einer 0.3M TTIP:EtOH-Lösung auf ein FTO-Substrat abgeschieden wurde. Die Bilder zeigen denselben Bereich.

dem CBS-Detektor bei einer Beschleunigungsspannung von 3 kV auflösbar. Damit stellt diese Beschleunigungsspannung die optimale Wahl unter den getesteten Beschleunigungsspannungen für die Abbildung der Mikrostruktur der TiO_2 -Schicht dar. Vermutlich ist die Kornstruktur der aus 0.3 M Lösung abgeschiedenen TiO_2 -Schicht zu klein, um mit der zur Verfügung stehenden Auflösung in Erscheinung zu treten. Nach weiterer Analyse von TiO_2 -Schichten des identifizierten Prozessfensters kann bestätigt werden, dass die Mikrostruktur keine Risse aufweist und für den Aufbau einer Solarzellenarchitektur zur elektrischen Funktionsvalidierung geeignet ist.

Zur Evaluation der elektrischen Funktion des TiO_2 wird die Solarzellenarchitektur FTO / TiO_2 / Absorber / MoO_3 / Ag mit der organischen Polymer:Fulleren-Bulkheterojunction aus dem Polymer PTB7 und dem Fulleren PC_{71}BM verwendet. Die Prozessierung der organischen Absorberschicht bei 85 °C im Polymer:Fulleren Verhältnis von 1:1.5 und Lösung in o-Xylol mit 2.5 vol% Anisaldehyd folgt der Rezeptur von Sprau et al..[116] Die maximalen Solarzellenkennwerte dieser organischen Absorberschicht sind aus der Literatur bekannt und erlauben eine Leerlaufspannung zwischen 680 bis 750 mV bei einem Kurzschlussstrom um 15 mA/cm². Mit Füllfaktoren zwischen 54 und 68 % sind Wirkungsgrade um 6.6 % erreichbar.[117–119].

Zur Charakterisierung des Einflusses der Kalzinationsatmosphäre auf die elektrischen Eigenschaften von TiO_2 als ETL, werden Solarzellen der Architektur FTO / TiO_2 /

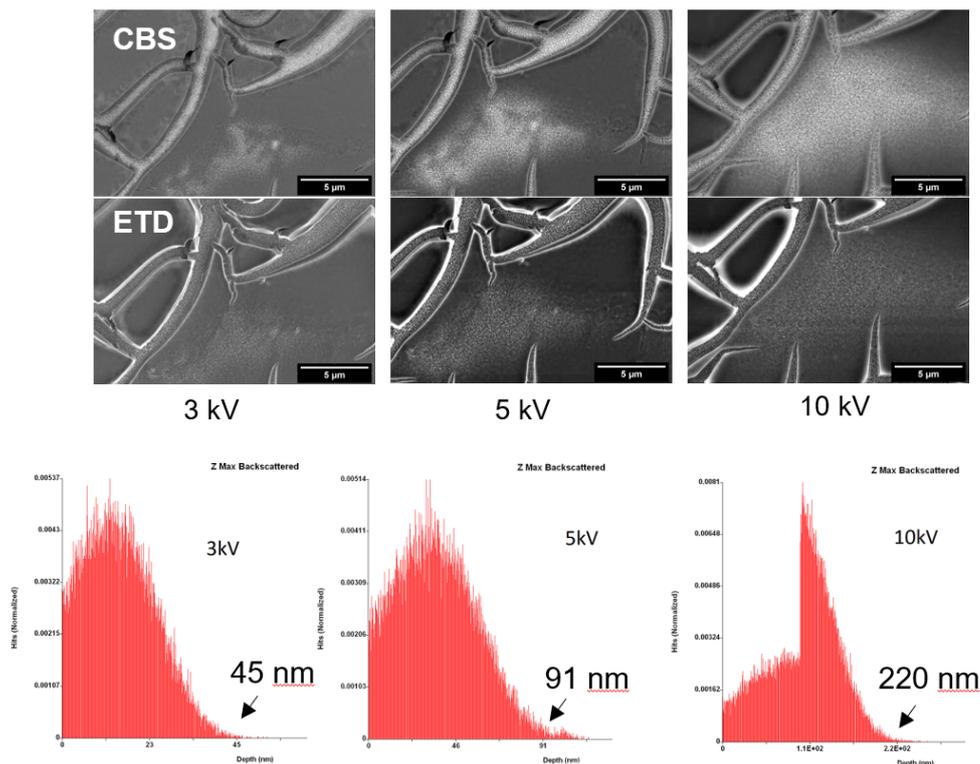


Abbildung 6.13: REM-Bilder einer 2.4M TTIP (EtOH) TiO_2 -Schichtoberfläche, die mit zwei verschiedenen Detektoren aufgenommen wurden. Die obere Reihe zeigt Bilder mit einem zirkulären Rückstreudetektor (CBS). Von links nach rechts wird die Beschleunigungsspannung von 3 auf 10 kV erhöht. Bei zunehmender Beschleunigungsspannung bewirkt der vorhandene Schichtdickengradient in der TiO_2 -Schicht einen Transparenzeffekt, der für das Bild des CBS-Detektors am dominantesten ist und die Abbildung der FTO-Substratoberfläche durch die TiO_2 -Schicht hindurch bewirkt. Montecarlo-Simulationen der Elektronenrückstreuung von FTO/SnO zeigen den Signalbeitrag des Substrats zum REM-Bild.

PTB7:PC₇₁BM / MoO₃ / Ag aufgebaut. Dabei werden die TiO_2 -Schichten nach der Deposition aus Präkursorlösung 10 min bei 45°C unter N₂-Atmosphäre getrocknet, 10 min an Umgebungsluft hydrolysiert und danach bei 450°C auf einer Heizplatte an Umgebungsluft oder Stickstoffatmosphäre kalziniert. Abbildung 6.14a zeigt Hero-Kennlinien von Solarzellen im Dunkeln (gestrichelte Linien) und unter Beleuchtung mit dem AM1.5G-Sonnenspektrum. Die Kennlinien weisen unter Beleuchtung für beide Kalzinationsatmosphären eine starke Veränderung in dem S-förmigen Verlauf der Kennlinie auf, die in Abhängigkeit mit der Beleuchtungsdauer steht. Der S-förmige Verlauf ändert sich bereits während der Charakterisierung eines Substrats innerhalb der Kennlinienmessung von Pixel eins bis vier. Nach fünf Minuten Beleuchtung ist der S-förmige Verlauf der Kennlinie eliminiert. Im Fall der Solarzellen in Graph 6.14a führt dies zu der Verringerung der Leerlaufspannung (V_{OC}) um 58 mV ausgehend von 630 mV für unter Umgebungsluft kal-

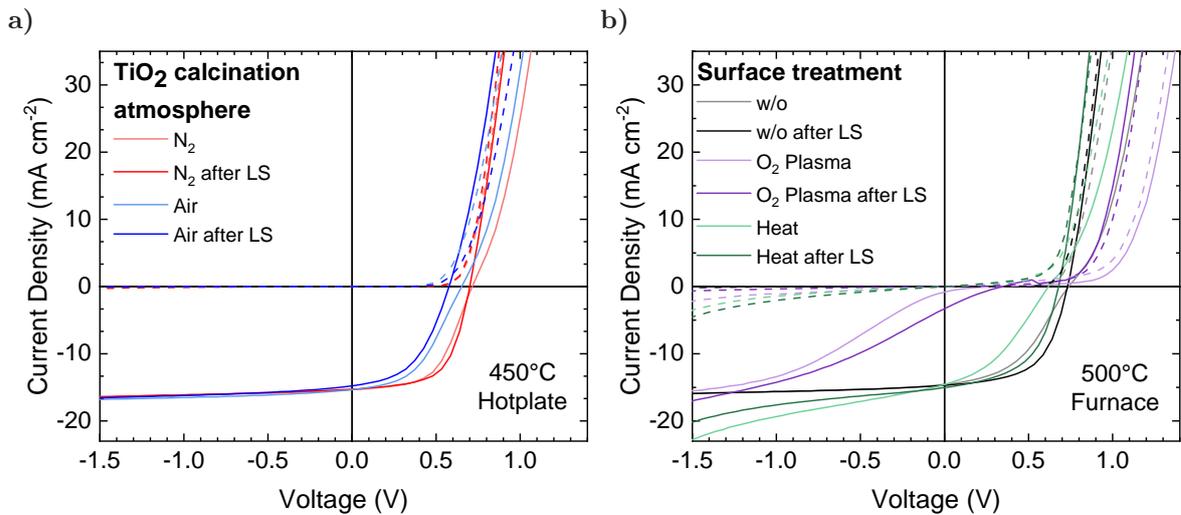


Abbildung 6.14: jV-Kennlinien von Solarzellen der Architektur FTO/TiO₂/PTB7:Pc₇₁BM/MoO₃/Ag. (a) Kennlinien von Solarzellen mit an Luft oder N₂ kalzinierten TiO₂-Dünnschichten. Die Schichten wurden dabei für 1.5 h bei 450°C auf einer Heizplatte kalziniert und nach dem Prozess in Abbildung 5.3 hergestellt. (b) Kennlinien von Bauteilen, deren TiO₂-Dünnschichten nach der Deposition aus Präkursorlösung 10 min bei 45°C unter N₂-Atmosphäre getrocknet, 10 min an Umgebungsluft hydrolysiert und danach bei 500°C für 4 h in einem Ofen kalziniert wurden. Vor der Prozessierung der organischen Absorberschicht wurden neben Proben ohne weitere Behandlung die Oberflächen von TiO₂-Schichten mit einem Sauerstoffplasma sowie einer thermischen Behandlung bei 300°C für 2 h unter N₂-Atmosphäre durchgeführt.

zinierte TiO₂-Schichten. Der Effekt der Elimination des S-förmigen Kennlinienverlaufs auf die V_{OC} ist vernachlässigbar für unter Stickstoffatmosphäre kalzinierte TiO₂-Schichten. Jedoch liegt die erreichte V_{OC} bei 705 mV und ist damit 75 mV höher verglichen mit dem Wert für an Luft kalzinierten TiO₂-Schichten. Dies führt zu einer Steigerung des Füllfaktors um 10 % durch Kalzination von TiO₂ unter N₂ und erhöht damit die Solarzelleneffizienz. Die Ausbildung eines S-förmigen Verlaufs einer Solarzellenkennlinie entsteht durch Extraktionsbarrieren für die Ladungsträger, die durch Fehlanpassung der Energieniveaus innerhalb der Solarzellenarchitektur zustande kommen.[120, 121] Der Einbruch des Füllfaktors basiert auf der Ansammlung einer Ladungsträgerdichte an der Extraktionsbarriere, die durch den Aufbau eines elektrischen Gegenfeldes, das während der Messung angelegte elektrische Feld abschirmt. Die experimentellen Daten zeigen, dass die Extraktionsbarrieren durch Beleuchtung eliminiert werden können. Nach Sundqvist et al. ist der UV-Anteil innerhalb des zur Solarzellencharakterisierung verwendeten AM1.5G-Spektrums, ohne weitere physikalische Erklärung, in der Lage die effektive Austrittsarbeit zu verringern.[122] Eine Studie zu den Oberflächeneigenschaften von TiO₂, durchgeführt von Setvin et al., konnte die Chemisorption von molekularem Sauerstoff als Ursprung

einer Änderung der Austrittsarbeit von TiO_2 nachweisen und deren Verhalten unter UV-Beleuchtung charakterisieren.[123] Nach dem Modell von Setvin et al. ist die Chemisorption von Sauerstoff Ursprung der Extraktionsbarriere. Das Chemisorptionsverhalten von TiO_2 kann als grundlegendes Prinzip zur Gas-Sensorik verwendet werden. Nach Kirner et al. lässt sich die Änderung der Schwellwertspannung einer Pt/ TiO_2 /Zr-Diode in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks bei 130 °C als Sauerstoffsensor-Messgröße nutzen.[124] Bei 130 °C hängt die Änderung des Messsignals nur von der bei dieser Temperatur möglichen Chemisorption und Desorption von O_2 ab. Chemisorption und Desorption von Sauerstoff an TiO_2 lassen sich durch UV-Beleuchtung sowie durch Hitze und den vorherrschenden Sauerstoffpartialdruck beeinflussen.

Abbildung 6.14b stellt die Beziehung zwischen den beschriebenen Materialeigenschaften von TiO_2 und dem S-förmigen Verlauf der Kennlinie aufgrund der Extraktionsbarrieren innerhalb der Solarzellenarchitektur durch unterschiedliche Oberflächenbehandlung der TiO_2 -Schicht vor der Prozessierung des organischen Absorbers her. Die Kalzination von TiO_2 unter Stickstoffatmosphäre innerhalb der Architektur der Solarzellen in Abbildung 6.14a verhindert nicht nur die Chemisorption von O_2 an die Oberfläche von TiO_2 sondern ermöglicht auch die Ausbildung von Sauerstoffleerstellen, die eine n-Dotierung des Materials vornehmen. Um die Effekte von Chemisorption und n-Dotierung durch Sauerstoffleerstellen separat zu charakterisieren, wurden die TiO_2 -Schichten für 4 h an Umgebungsluft bei 500 °C kalziniert um Sauerstoffleerstellen zu unterdrücken. Thermisches Heizen bei 300 °C ist nach Dai et al. in der Lage ist Sauerstoff und andere Gasmoleküle von TiO_2 zu desorbieren.[125] Entsprechende Behandlung der TiO_2 -Schichten vor der Prozessierung der organischen Absorberschicht durch Ausheizen für 2 h unter N_2 führt zur Desorption chemisorbierter Gasmoleküle. Zur Maximierung des Effektes der Chemisorption wurden TiO_2 -Schichten mit einem Sauerstoffplasma behandelt. Die für diese Variationen aufgezeichneten Kennlinien in Abbildung 6.14b weisen bei den mit Plasma behandelten TiO_2 -Schichten in initialer Messung und bei 5 min beleuchteten Proben einen bleibenden S-förmigen Verlauf der Kennlinie auf. Solarzellen ohne weitere Behandlung der TiO_2 -Schichten und thermisch behandelten TiO_2 -Schichten zeigen den Effekt einer zeitlichen Veränderung des Kennlinienverlaufs in Abhängigkeit der Beleuchtungsdauer. Die Veränderung der Solarzellenkennlinie in Abhängigkeit der Beleuchtungsdauer kann durch die Vermeidung der Sauerstoff-Exposition der TiO_2 -Schicht kontrolliert werden. Da sich der Effekt von Desorption durch thermische Behandlung der TiO_2 -Schichten als experimentell nicht signifikant gezeigt hat, lässt sich die um 75 mV höhere Leerlaufspannung von

N_2 im Vergleich zu Umgebungsluft kalzinierten TiO_2 -Schichten in Solarzellenarchitektur auf die n-Dotierung des TiO_2 durch Sauerstoffleerstellen zurückführen.

Auf Basis der bisherigen Erkenntnisse wird der bisherige Syntheseprozess mit Trocknung, Hydrolyse an Umgebungsluft und Kalzination überarbeitet und damit die Notwendigkeit der Hydrolyse und der pH-Wert Einstellung anhand der Kennzahlen von Solarzellen mit unterschiedlicher Behandlung der TiO_2 -Präkursorschichten überprüft. Entsprechend werden Hydrolyse, Trocknung für 10 min bei $45^\circ C$ unter N_2 , ohne weitere Behandlung sowie die Kombination aus Trocknung und Hydrolyse durchgeführt. Die Kombination von Trocknung für 10 min bei $45^\circ C$ unter N_2 und 10 min Hydrolyse an Umgebungsluft führt zu Solarzellenkennzahlen mit größerer Standardabweichung im Vergleich mit getrockneten Schichten (siehe Abbildung 6.15). Die Variationen mit Hydrolyse und ohne Behandlung vor der Kalzination weisen deutlich niedrigere Wirkungsgrade und eine niedrige Reproduzierbarkeit des Prozesses auf. Daraus lässt sich schließen, dass die Notwendigkeit dezidierter Hydrolyse der abgeschiedenen Präkursorschicht nicht gegeben ist. Durch die Entstehung von Wasser während der Zersetzung ist Zersetzung von Metall-Isopropoxiden ohne weitere äußere Einflüsse reproduzierbar möglich (vgl. Kapitel 4.2.2). Die Trocknung

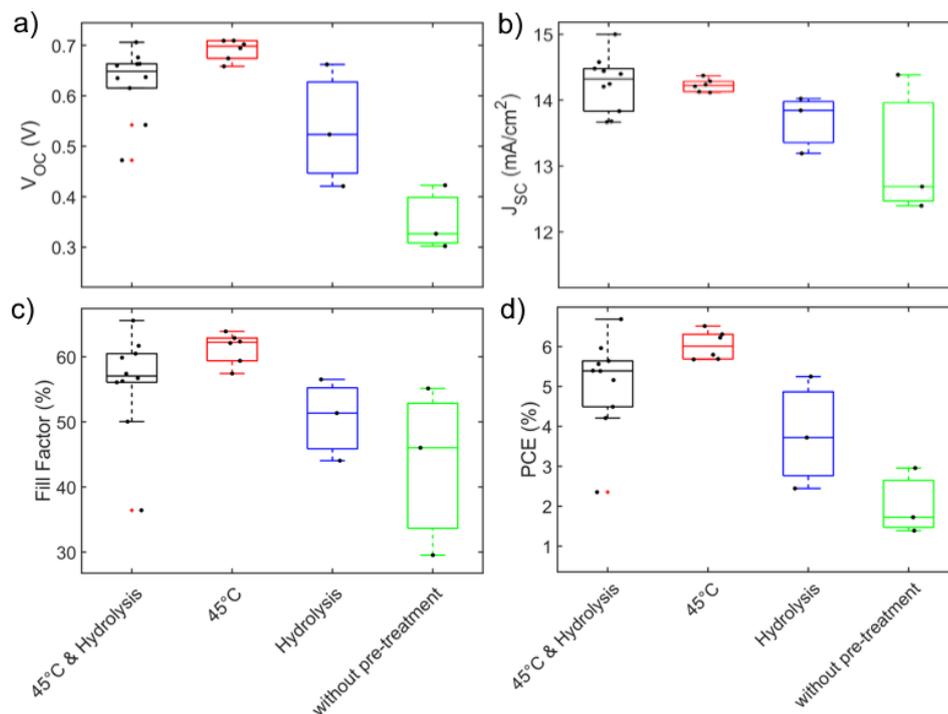


Abbildung 6.15: Kennzahlen von gefertigten organischen Solarzellen in Variation verschiedener Behandlung der TiO_2 -Präkursorschicht vor der Kalzination.

der Präkursor-schicht führt zu einer verringerten Streuung der Solarzellenkennzahlen und ist dem Prozess zuträglich. Zur Optimierung der Solarzellenarchitektur wurde die TiO_2 -Schichtdicke anhand Variation der molaren TTIP-Konzentration innerhalb des definierten Prozessfensters für hohe Qualität der Mikrostruktur variiert. Abbildung 6.16 zeigt den Überblick über die Solarzellenkennzahlen, wobei steigende Werte für V_{OC} mit erhöhter Molarität der Lösung in Graph 6.16a vermutlich auf inhomogene TiO_2 -Schichten mit Durchkontakten für TTIP Lösungskonzentrationen unter 0.3 M zurück zu führen sind. In Graph 6.16b befindet sich das Optimum des Kurzschlussstroms für TiO_2 -Schichten der Dicke von 35 nm aus 0.3 M TTIP:EtOH Lösungen. Die Abnahme von j_{SC} für Konzentrationen über 0.3 M weist auf die Überschreitung der optimalen TiO_2 -Schichtdicke hin. Im Vergleich zu nanopartikulären ZnO-Schichten als ETL können vergleichbare Wirkungsgrade erzielt werden und die Eignung der TiO_2 -Schicht in dieser Funktion als chemisch und thermisch stabile Alternative bestätigt werden.

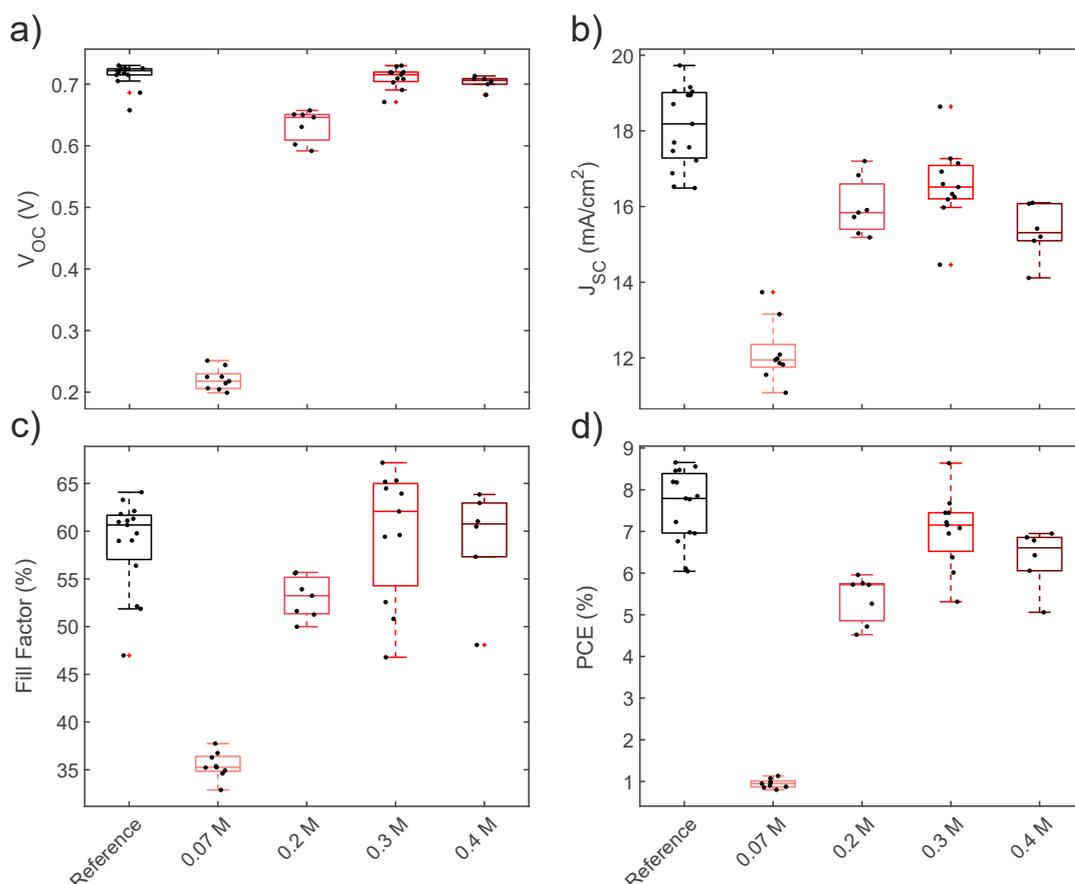


Abbildung 6.16: Kennzahlen von Solarzellen mit kompakter TiO_2 und nanopartikulärer ZnO-Schicht als ETL in der Architektur FTO / ETL / PTB7:PC₇₁BM / MoO₃ / Ag.

Nach aktuellem Stand der Prozessentwicklung liefert die Synthese von TiO_2 bei Kalzination der Schicht bei 450°C reproduzierbar hohe Wirkungsgrade der Solarzellen für die Verwendung als ETL innerhalb der Solarzellenarchitektur. Die bisherigen Ergebnisse legen einen Einfluss von UV-Beleuchtung auf die Materialeigenschaften von TiO_2 nahe, der im folgenden weiter untersucht wird. Seltene Veröffentlichungen von Syntheseprozessen niedriger Temperatur für die Anwendung als ETL in Solarzellen werfen die Frage auf in wie fern die Kalzination in Anatase-Phase für gute Transporteigenschaften notwendig ist und ob UV-Beleuchtung im Kontext von Oberflächenreinigungsprozessen auch zur Zersetzung von TiO_2 -Präkursoren verwendet werden kann.[108, 126] Abbildung 6.17 zeigt die Kennzahlen von Solarzellen mit Kalzinationstemperaturvariation im Bereich von 45 bis 500°C auf einer Heizplatte (HP) nach Trocknung der Präkursorsschicht unter Stickstoffatmosphäre. Um den Einfluss von UV-Beleuchtung zu untersuchen, wurden für jede Kalzinationstemperatur auch Solarzellen mit vor der Beschichtung des organischen Ab-

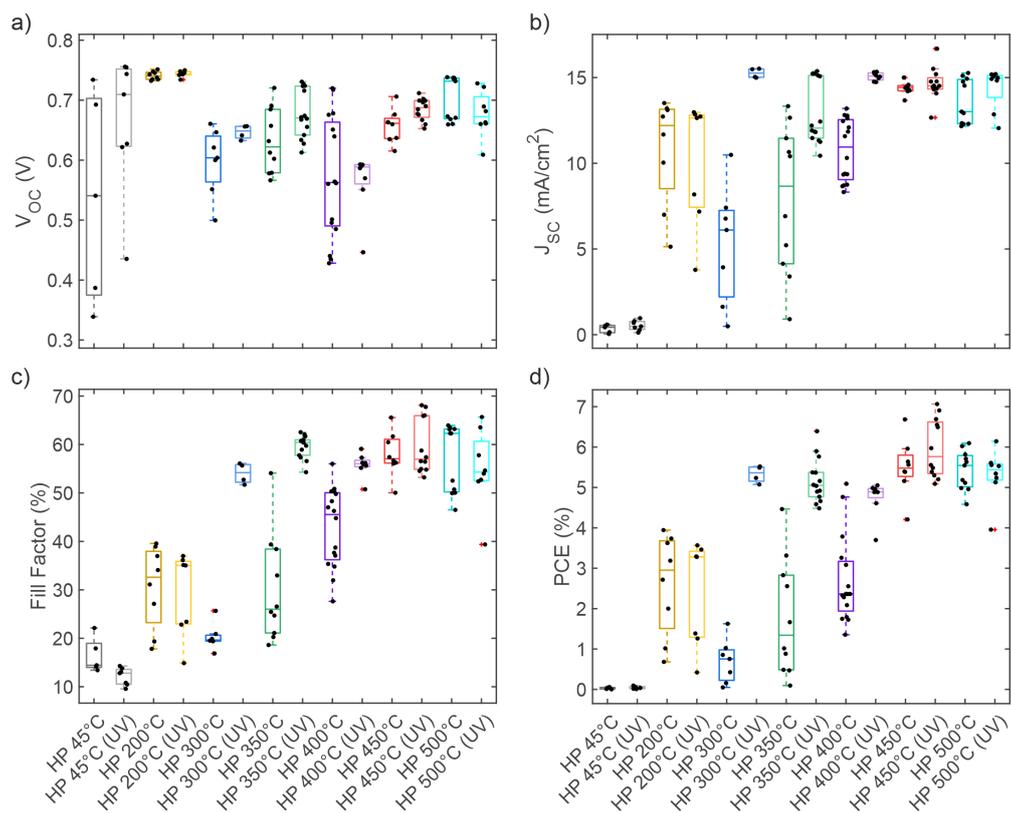


Abbildung 6.17: Die Graphen (a) bis (d) zeigen Solarzellenkennzahlen für Solarzellen mit bei verschiedenen Temperaturen kalzinierten TiO_2 -Schichten, um spezifisch ausgewählte Zersetzungs Zustände der TiO_2 -Präkursorsschicht auf ihre elektrische Funktion zu überprüfen (vgl. Abbildung 6.8). Durch zusätzliche UV-Beleuchtung vor der Prozessierung der organischen Absorberschicht wird deren Einfluss auf die Funktion des TiO_2 als ETL charakterisiert.

sorbers für 15 min bei der Intensität von 100 mW/cm^2 UV beleuchtete TiO_2 -Schichten gebaut. Das Lampenspektrum wurde bereits in Kapitel 5.2 eingeführt.

Die Solarzellen, deren organische Absorberschicht direkt nach der Trocknung der per Rotationsbeschichtung abgeschiedenen Präkursorlösung ohne weitere Kalzination aufgebracht wurde, weisen keinen Wirkungsgrad auf. Dies erklärt die breite Verteilung der weiteren Solarzellenkennzahlen bei 45°C . Für die Kalzination der TiO_2 -Schicht bei 200°C können Wirkungsgrade um 3% ohne UV-Beleuchtung erreicht werden. Bei dieser Kalzinationstemperatur zeigen Solarzellen mit UV beleuchteter TiO_2 -Schicht kein verändertes elektrisches Verhalten im Vergleich zu Solarzellen ohne Beleuchtung der TiO_2 -Schicht. In beiden Fällen sind S-förmige Verläufe der Kennlinien vorhanden, die auf Ladungsträgerextraktionsbarrieren schließen lassen. Für eine Erhöhung der Kalzinationstemperatur auf 300°C kommt es für Solarzellen mit nicht UV beleuchteten TiO_2 -Schichten zu einem Einbruch des Wirkungsgrades durch verringerten Kurzschlussstrom und Füllfaktor. Im Vergleich liefern Solarzellen mit UV beleuchteten TiO_2 -Schichten Wirkungsgrade bis 5.3%. Dies entspricht einer prozentualen Steigerung des Medians für Kurzschlussstrom und Füllfaktor um 65%. Der bei 300°C erreichte Wirkungsgrad ist vergleichbar zu den erreichten Wirkungsgraden bei hohen Kalzinationstemperaturen von 450°C ($\eta = 6.7\%$) und 500°C ($\eta = 5.3\%$), welche in dem erreichbaren Bereich für die verwendete organische Absorberschicht liegen. Da UV-Beleuchtung temporär in der Lage ist, Sauerstoffleerstellen in von TiO_2 zu erzeugen, wurden die Solarzellen in zeitlichem Abstand mit dem Ergebnis eines bleibenden Effektes charakterisiert. Abbildung 6.18 stellt die erreichten Wirkungsgrade und die prozentuale Medianänderung der Solarzellenkennzahlen V_{OC} , j_{SC} sowie Füllfaktor (FF) durch UV-Beleuchtung der TiO_2 -Schicht über die Kalzinationstemperatur dar. Weitere Erhöhung der Kalzinationstemperatur von 300°C bis 500°C führt zu einer Verringerung des Effektes der UV-Beleuchtung auf j_{SC} und FF, welcher bei 450 und 500°C für V_{OC} und j_{SC} nicht mehr vorhanden ist. Der FF zeigt eine bleibende Erhöhung durch die UV-Beleuchtung. Trotz der minimierten Chemisorption von Sauerstoff innerhalb des Herstellungsprozesses, weisen Solarzellen ohne UV-Beleuchtung schwache Veränderungen der Kennlinie unter AM1.5G-Beleuchtung mit 100 mW/cm^2 auf, die innerhalb der Beleuchtungsdauer einer Messung eliminiert sind. Der bleibende FF-Gewinn für hoch-Temperatur kalzinierte TiO_2 -Schichten repräsentiert die Tatsache, dass Solarzellen UV beleuchteter TiO_2 -Schichten dieses Beleuchtungsdauer abhängige Verhalten in der initialen Charakterisierung nicht gezeigt haben. Nach erneuter Charakterisierung eine Woche später, weisen Solarzellen mit sowohl UV als auch vor der Abscheidung der organischen Absorberschicht unbeleuchtete TiO_2 -Schichten das gleiche

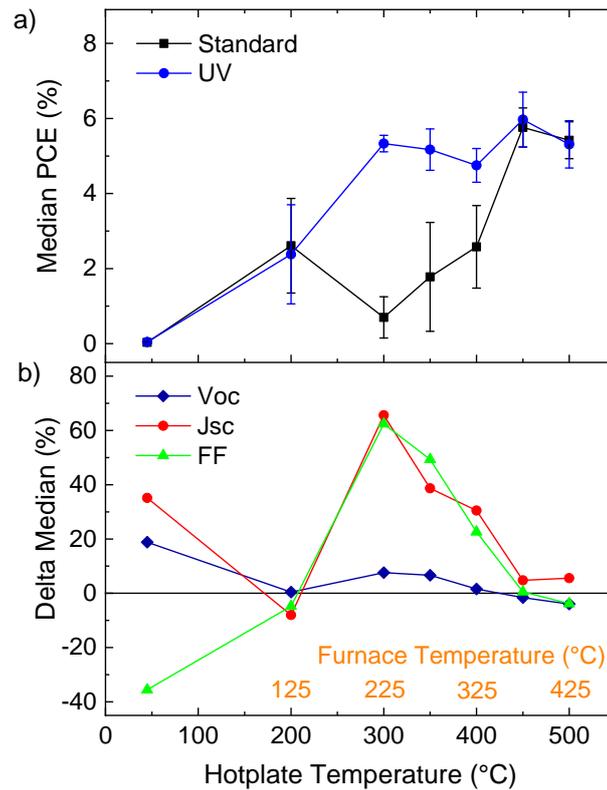


Abbildung 6.18: Die Abbildung zeigt den mittleren Wirkungsgrad in absoluten Werten, sowie die prozentuale Änderung von V_{oc} , j_{sc} und FF von FTO/TiO₂/PTB7:PC₇₁BM/MoO₃/Ag-Solarzellen bei 15-minütiger UV-Beleuchtung (400 nm, 100 mW/cm²) in Abhängigkeit der Kalzinationstemperatur auf einer Heizplatte. Die orangefarbene Temperaturmarkierung gibt die äquivalenten Ofentemperaturen an, um die Effekte mit den TGA- und DTA-Daten in Beziehung zu setzen. Der Temperaturversatz zwischen Ofen und Heizplatte wurde auf der Grundlage der in Abbildung 6.9 und 6.10 dargestellten XRD-Daten durch Beobachtung der Anatas-Phasenbildung bei 75 °C höherer Temperatur bestimmt.

beleuchtungsabhängige Verhalten auf. Der Effekt der UV-Beleuchtung auf bei hoher Temperatur kalzinierte Schichten ist damit temporär. Der Verlauf des Wirkungsgrades von Solarzellen mit unbeleuchteten TiO₂-Schichten wirft durch sein lokales Maximum bei der Kalzinationstemperatur von 200 °C auf einer Heizplatte unter N₂-Atmosphäre die Frage nach dem Ursprung der Funktion der Solarzelle und der offensichtlichen Verschlechterung des Wirkungsgrades für erhöhte Kalzinationstemperaturen auf. Anhand der temperaturabhängigen Datenserien der Röntgendiffraktogramme in Abbildung 6.10 und 6.9 für Kalzination auf einer Heizplatte und im Ofen kann durch den Temperaturunterschied von 75 °C ein Bezug zu den TGA- und DTA-Daten in Abbildung 6.8 zu dem Zersetzungszustand von TTIP hergestellt werden. Die abgeschätzten Ofen äquivalenten Temperaturen auf der Oberfläche der Heizplatte sind in Abbildung 6.18 in orange über der Temperaturachse notiert und entsprechend in Graph 6.8 als nummerierte Bereiche in den TGA-

und DTA-Daten hinterlegt. Aus dem Bezug zu den TGA- und DTA-Daten wird ersichtlich, dass die verwendeten Kalzinationstemperaturen auf der Heizplatte die TiO_2 -Schicht in vier verschiedenen Zuständen der Zersetzung von TTIP hinsichtlich der elektrischen Funktion als ETL evaluiert. Im ersten Zustand befindet sich Zersetzung von TTIP an ihrem Beginn. Die Kalzinationstemperatur von $200\text{ }^\circ\text{C}$ entspricht der Annahme nach einer Ofentemperatur von $125\text{ }^\circ\text{C}$ und ermöglicht Wirkungsgrade um 3%. Bei dem zweiten Zersetzungszustand liegt die Dünnschicht als $\text{Ti}(\text{OH})_4$ -Netzwerk vor. $\text{Ti}(\text{OH})_4$ bildet sich als Zwischenprodukt der TTIP-Zersetzung aus. Anhand des Reaktionsmechanismus aus Kapitel 4.2.2 ist es möglich, dass aufgrund der Größe und Orientierung der Kristallite ein per Röntgendiffraktometrie nicht nachweisbarer Anteil von Anatase-Impfkristallen vorliegt. In diesem Zustand der Schicht ist der Effekt von UV-Beleuchtung hinsichtlich der elektrischen Funktion der Schicht als ETL am Größten. Die letzten beiden Zersetzungszustände entsprechen der elektrischen Funktionsevaluation von vollständig zu TiO_2 zersetztem TTIP vor und nach dem von Frenck et al. identifizierten optischen Verdichtungsprozess ohne Änderung der Kristallphase.[115] In den DTA-Daten von Abbildung 6.8 weist das Signal in diesem Temperaturbereich auf einen exothermen Kristallisationsprozess hin, der für die Erhöhung des Wirkungsgrades der Solarzellen verantwortlich ist.

Durch die Tatasche, dass der Effekt der UV-Beleuchtung auf die elektrischen Eigenschaften der TiO_2 -Schicht bei der Heizplattenkalzination bei $300\text{ }^\circ\text{C}$ am Größten ist und durch die TGA- und DTA-Daten ersichtlich ist, dass ein Titanhydroxidnetzwerk vorliegt, kann davon Ausgegangen werden dass UV-Beleuchtung die Zersetzung des Titanhydroxidnetzwerkes zu TiO_2 verursacht. UV-Beleuchtung ist in der Lage $\text{Ti}=\text{O}$ Bindungen aufzubrechen und die permanente Konvertierung des Hydroxids zu amorphen TiO_2 mit elektrisch attraktiven Eigenschaften zu initiieren. Die Überprüfung auf Bildung von Anatase-Phase nach 15 min UV-Beleuchtung mit der Intensität $100\text{ mW}/\text{cm}^2$ in einer vierstündigen XRD-Messung im Bereich von $2\Theta = 20$ bis 60° ergab keine Messbaren Beugungsmaxima der Anatase-Phase. Nach Abbildung 6.10 tritt dies erst ab Kalzination bei $325\text{ }^\circ\text{C}$ auf der Heizplatte in Erscheinung. Die Abnahme des UV-Beleuchtungseffektes mit der Erhöhung der Kalzinationstemperatur kann auf die fortgesetzte thermische Zersetzung des Titanhydroxidnetzwerkes zurückgeführt werden. In diesen Fällen ist der Anteil Zersetzen Titanhydroxids durch UV-Beleuchtung und damit deren Effekt auf die Solarzellenkennzahlen geringer. Für thermisch vollständig zu TiO_2 zersetzte Schichten bei 450 und $500\text{ }^\circ\text{C}$ Heizplattenkalzination steht der Effekt der UV-Beleuchtung nur noch mit Desorption im Zusammenhang und ist von temporärer Natur. Die direkte Zersetzung von Titanisopropoxid erlaubt eine einfache und bezüglich der Höhe der Kalzina-

tionstemperatur optimierte Herstellung von TiO_2 -Dünnschichten für die Anwendung als ETL in Solarzellen. Im Gegensatz zu bisherigen Veröffentlichungen kann gezeigt werden, dass die Prozessparameter Kalzinationsatmosphäre und -temperatur in der Kombination mit UV-Strahlung eine Schlüsselrolle in der Niedrigtemperatursynthese von TiO_2 -Dünnschichten spielen. Durch die Demonstration vergleichbaren elektrischen Wirkungsgrades von röntgenamorphem TiO_2 nach UV-Bestrahlung im Vergleich zu bei hohen Temperaturen unter N_2 -Atmosphäre kalziniertem Anatase TiO_2 kann in Zukunft der Herstellungsprozess von TiO_2 -Dünnschichten vereinfacht werden. Detaillierte Analyse der Eigenschaften von TiO_2 ermöglichen die Separation der Effekteinflüsse von Chemisorption, Sauerstoffleerstellen und dem Einfluss von UV-Bestrahlung aus einer interdisziplinären Perspektive.

6.3 Bismutferrit-Absorberschichten in einer Bauteilarchitektur

Ausgehend von den Ergebnissen zu der BiFeO_3 - und TiO_2 -Dünnschichtsynthese aus Kapitel 6.1 und 6.2 kann im Bereich des von Substrat und Bismut-Volatilität definierten Temperaturfensters zwischen 400 bis 600 °C mittels der entwickelten Vorpyrolyse- und Kalzinationsschritte die Synthese einer BiFeO_3 - auf einer TiO_2 -Schicht nach dem in Kapitel 5 beschriebenen Prozess durchgeführt werden. Dies erlaubt die elektrische Evaluation des keramischen Absorbers in einem Bauteilarchitektur. Die Verwendung von Elektronen- (ETL) und Lochtransportschichten (HTL) erlaubt durch gezielte Auswahl der Energien von Leitungs- und Valenzband einen ladungsträgerselektiven Transport durch den aufgebauten Schichtstapel (siehe Kapitel 2.6). Zu einem späteren Zeitpunkt ist die Optimierung der energetischen Anpassung der Materialübergänge möglich. Abbildung 6.19 zeigt ein Energie-Diagramm mit den Materialenergien. Die einzelnen sind dabei Materialien nicht im Kontakt mit einander. Die Energiewerte sind aus der Literatur entnommen und in Tabelle 6.1 mit den entsprechenden Verweisen aufgelistet. In der Literatur finden sich zu den mittels Röntgen- (XPS) und Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie (UPS) bestimmten Energiewerten für Metalloxide viele Veröffentlichungen, die Energiewerte für ein Material in einen Bereich einordnen lassen. Der Ursprung dieser Varianz liegt in der Natur der Metalloxide, die oft in einer Sauerstoff defizitären Stöchiometrie vorliegen. Diese Stöchiometrie steht in Abhängigkeit zu der Syntheseroute und der Historie der Probe. Helander et al. diskutieren z. B. den Effekt der FTO-Substratreinigung auf die per XPS bestimmte Austrittsarbeit.[127] Auch für das zur Verbesserung des ohmschen Kontaktes verwendete MoO_3 wird die Abhängigkeit der Energien zu der veränderten Stöchiometrie des Materials durch thermisches Verdampfen im hoch Vakuum ($1 \cdot 10^{-6}$ mbar) in Tabelle 6.1

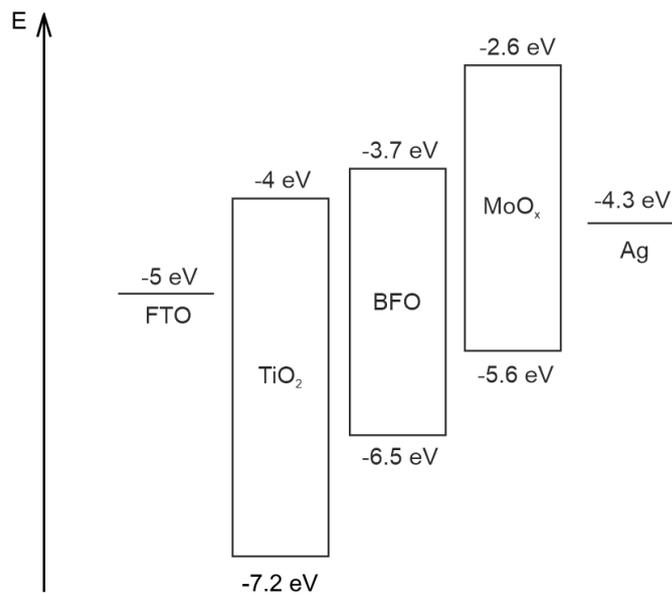


Abbildung 6.19: Energieschema für die Lage der Valenz- und Leitungsbander von Materialien der in Kapitel 5.3 beschriebenen Bauteilarchitektur. Die Energien der individuellen Materialien im Nicht-Kontakt-Fall sind in Tabelle 6.1 mit entsprechenden Literaturreferenzen aufgeführt.

ersichtlich. Typischerweise wird eine 10 nm Schicht MoO_x aufgedampft, um einen ohmschen Kontakt zu der im Anschluss aufgedampften Silberelektrode zu erreichen.[128–130] Die in Abbildung 6.19 dargestellte Bauteilarchitektur ist zum jetzigen Zeitpunkt nach der Kompatibilität zu den Anforderungen der chemischen und thermischen Stabilität gewählt und bedarf nach Analyse der Energien des synthetisierten BiFeO₃ (BFO) oder ähnlichen keramischen Absorbern einer gezielten Optimierung bezüglich des spezifischen Materials.

Das Zielkriterium für einen Absorber der Photovoltaik ist dessen Absorption des Sonnenlichtes. Nach Kapitel 2.3.2 definiert sich die Absorption eines Materials aus dem Abstand zwischen Valenz- und Leitungsband, der Bandlücke E_G . Im Fall nicht idealer Materialien ist der Wert von E_G nicht diskret, sondern unterliegt durch Kristalldefekte wie z. B. Leerstellen oder Verunreinigungen einer Verteilung. Neben den hier erwähnten Methoden XPS und UPS sind in Kapitel 3.7 optische und elektrische Methoden zur Bestimmung der Bandlücke eingeführt und diskutiert worden. Im folgenden werden diese Methoden zur Beurteilung der Eignung von BiFeO₃ als Absorber in Solarzellen und zur Bestimmung der Bandlücke verwendet.

Tabelle 6.1: Energien für halbleitende Materialien und Metallen, die zum Aufbau einer Bauteilarchitektur verwendet werden.

Material	Valenzband (eV)	Leitungsband (eV)	Bandlücke (eV)	Fermi-Level (eV)	Quelle
FTO	-	-	-	-5.0	[127]
TiO ₂	-7.2	-4.0	3.2	-	[131]
BiFeO ₃	-6.5	-3.7	2.8	-4.5	[132]
MoO ₃	-9.6	-6.8	2.8	-	[128]
MoO _x	-5.6	-2.6	3.0	-	[133]
Ag	-	-	-	-4.3	[134]
Au	-	-	-	-5.1	[134]

Um die Beiträge der einzelnen Materialien der Bauteilarchitektur zur Absorption des finalen Bauteils aufzuschlüsseln, wird das Absorptionsspektrum des FTO-Substrats nach jeder Schichtabscheidung des Herstellungsprozesses mittels UV-Vis-NIR-Spektroskopie (siehe Kap. 3.1) aufgenommen. Abbildung 6.20a zeigt das Absorptionsspektrum einer zweifach prozessierten BFO-Schicht auf einem FTO-Substrat mit TiO₂-Schicht im Vergleich mit dem Absorptionsspektrum eines FTO-Substrats mit und ohne TiO₂-Schicht. In der zweiten Ebene des Graphen sind externe Quanteneffizienzmessungen (EQE, siehe Kap. 3.2), die unter verschiedenen elektrischen Vorspannungen des Bauteils aufgenommen wurden, abgebildet. Unter der Betrachtung des Absorptionsspektrums von BFO, lassen sich mindestens zwei, für die Bestimmung einer optischen Bandlücke geeignete, Kurvenpositionen identifizieren. Diese Tatsache zeigt auf, wie die widersprüchlichen Veröffentlichungen für Energiebereiche der optischen Bandlücke in der Literatur für Metalloxide zustande kommen. Beim Betrachten des Absorptionsspektrums von BFO und der initialen EQE-Messung fällt auf, dass der Anteil des Absorptionsspektrums von Photonenenergien um 2.5 eV, den Anteil der Absorption bis zu dem Anstieg der Absorption bei 1.7 eV miteinbezogen, kaum zu der Stromgeneration des Bauteils beiträgt.

Im Vergleich der hier bestimmten Absorptionsspektren der Sol-Gel prozessierten BFO-Schichten mit epitaktisch gewachsenen BFO-Schichten aus der Literatur lassen sich Verknüpfungen zwischen dem Absorptionsverlauf und dem Ursprung des Verlaufs herstellen. Die Absorption von BFO besteht aus mehreren sich energetisch überlagernden erlaubten Bandübergängen. Zwei dieser Bandübergänge entsprechen dem Betrag von 3.2 und

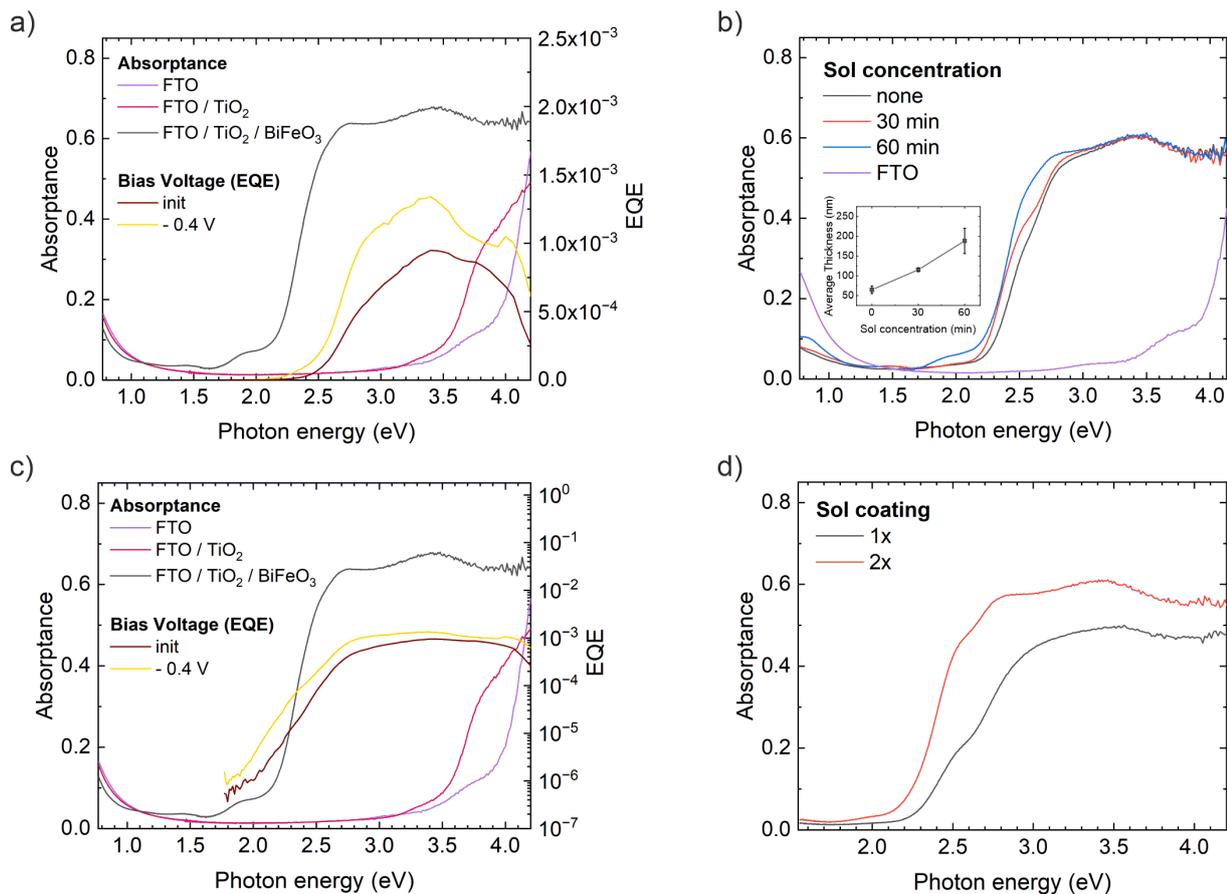


Abbildung 6.20: (a) Spektrum des Absorptionsgrades einer zweifach prozessierten BFO Schicht auf einem FTO / TiO₂ Substrat. Die Absorption von einem FTO-Substrat und TiO₂ auf FTO ist zum Vergleich abgebildet. Auf der zweiten Ordinate ist die EQE des dazugehörigen Bauteils abgebildet. (b) Entwicklung von Sauerstoffleerstellen verursachter Absorption bei 2.5 eV von BFO-Schichten, die mit aufkonzentrierten Sol-Lösungen hergestellt wurden. (c) Datensatz von Graph a in logarithmischer Skala. (d) Entwicklung des Absorptionsbereichs um 2.5 eV bei Mehrfachprozessierung der BFO-Schichten.

4.5 eV.[135, 136] Die direkte Bandlücke von 2.67 eV bei 300 K wurde von Basu et al. durch die temperaturabhängige Aufnahme der UV-Vis-Spektren von epitaktischen BFO-Schichten basierend auf dem Verlauf des quadrierten Absorptionskoeffizienten $\alpha^2(E)$ bestimmt.[137] Zusätzlich wurde eine Veränderung der Dünnschichtfarbe in Abhängigkeit des vorherrschenden Sauerstoffpartialdrucks während des Abkühlprozesses am Ende der Herstellung festgestellt. Eine weitere Studie von Xu et al. bestätigt die von Basu et al. zu 2.67 eV bestimmte Bandlücke von BFO und diskutiert, neben dem physikalischen Ursprung der Absorption bei 2.5 eV, zwei weitere Absorptionsbereiche um 1.41 und 1.9 eV.[138] Laut Xu et al. kann die Absorption um 1.41 und 1.9 eV auf formal verbotene Zustandsübergänge, die durch den Effekt der Spin-Bahn-Kopplung möglich sind, zurückgeführt werden. Da die beschriebenen Absorptionsbereiche bei 1.41, 1.9, 2.5 und

3.2 eV in dem Absorptionsspektrum von BFO in Abbildung 6.20a präsent sind, können diese als Materialeigenschaft von BFO unabhängig von der Syntheseroute bestätigt werden. Die Absorptionsschulter um 2.5 eV fügt sich nahtlos in die von dem Bandübergang bei 3.2 eV verursachte Absorption ein und überlagert damit die eigentliche optische Bandlücke von 2.67 eV. Zur Identifikation der um 2.5 eV zentrierten Absorption und der Analyse, deren Abhängigkeit auf Syntheseparameter werden BFO-Dünnschichten unterschiedlicher initialer Gel-Schichtdicke von aufkonzentrierten Sol-Lösungen hergestellt und nach der Vorpyrolyse kalziniert. Aus den Absorptionsspektren in Abbildung 6.20b ist eine Zunahme der Absorption um 2.5 eV in Abhängigkeit der zunehmenden Schichtdicke der BFO-Schicht zu erkennen. Die Schichtdicken der BFO-Keramik wurden nach der Kalzination mittels taktilen Profilometer bestimmt. Eine Ähnliche Zunahme der Absorption um 2.5 eV ist für BFO-Schichten innerhalb des Mehrfachbeschichtungsprozesses vorhanden (siehe Abbildung 6.20d). Da die Produkte von Sol-Gel-Prozessen nach Varma et al. im Allgemeinen große Mengen an Kristalldefekten aufweisen und das in Kapitel 5.3 beschriebene Trocknungs- und Pyrolyse-Protokoll zu der Verdichtung des Gels bzw. Pyrolyseproduktes führt, ist davon auszugehen, dass der Einbau von Sauerstoff in die Kristallstruktur während der Präkursorersetzung mit Zunahme der Schichtdicke erschwert wird.[49] In diesem Zusammenhang kann die Zunahme der Absorption um 2.5 eV als Auswirkung einer höheren Anzahl Sauerstoffleerstellen betrachtet werden. Nach Simulationen der Dichtefunktionaltheorie von BiFeO_3 und $\text{BiFeO}_{2.75}$, durchgeführt von Ederer et al., führt das Sauerstoffdefizit zu der Präsenz von den Valenzen Fe^{2+} und Fe^{3+} des Eisenatoms. Die Valenzänderung von 3+ zu 2+ führt zu zusätzlichen Zuständen um 1.1 und 2.5 eV.[139] Im Kontext dieser Ergebnisse kann die Absorption um 2.5 eV auf die Bildung von Sauerstoffleerstellen zurückgeführt werden.

In der Perspektive der photovoltaischen Anwendung von BFO stellt sich die Frage, ob die vorhandenen optischen Zustände durch Sauerstoffleerstellen für die Stromerzeugung genutzt werden können oder ob eine Elimination der Sauerstoffleerstellen den elektrischen Eigenschaften des Materials zuträglich ist. Abbildung 6.20c zeigt die EQE-Daten von Abbildung 6.20a auf logarithmischer Skala. Die initiale EQE fällt im Bereich der Photonenenergien von 2.67 bis 2.1 eV kontinuierlich. Trotz des niedrigen Signals, ist ein Beitrag der Zustände durch Sauerstoffleerstellen zu der Stromgeneration vorhanden.

Es ist anzunehmen, dass der Transport durch die zusätzlichen Zustände und die Architektur FTO/ TiO_2 / BiFeO_3 / MoO_x /Ag nicht optimal ist und die Verluste durch Rekombination hoch sind. Um die Ladungsträgerextraktion aus dem Bauteil zu unterstützen, wird

eine negative elektrische Spannung von -0.4 V während der EQE-Messung angelegt. Die in Abbildung 6.20c dargestellte EQE zeigt einen entsprechenden Anstieg im Photonenenergiebereich von 1.8 bis 2.9 eV , wobei sich das Signal für höhere Photonenenergien nicht verändert. Der Verlauf der EQE unter negativer Vorspannung könnte durch die Annahme von Akzeptorzuständen erklärt werden. Diese sind während der initialen EQE-Messung besetzt und durch die vorhandene Ladungsträgerdichte abgeschirmt. Unter negativer Vorspannung bleiben die Akzeptorzustände ionisiert. In diesem Fall trägt die durch Sauerstoffleerstellen verursachte Absorption um 2.5 eV und die Absorption um 1.9 eV von Fe^{3+} -Anregung mit gesteigertem Beitrag zur Stromgeneration bei. Die Abweichung des Absorptionsspektrums von den in EQE-Messungen stromerzeugenden Photonenenergien aufgrund der Präsenz von Sauerstoffleerstellen legt für die weitere Optimierung des Bauteils nahe, die Ausbildung von Sauerstoffleerstellen zu kontrollieren. Da die Vorpyrolyse des Herstellungsprozesses (siehe Kap. 5.3) durch die Teil-Umsetzung der Präkursoren zu einer Verdichtung der Dünnschicht vor der Kalzination führt, ist die Ausbildung von Sauerstoffleerstellen auf die niedrige Sauerstoffdiffusion und den damit erschwerten Einbau von Sauerstoff in das Kristallgitter zurück zu führen. Um die Diffusion von Sauerstoff zu erhöhen, bieten sich die Ansätze der Erhöhung der Sintertemperatur, Sinterzeit und die Wahl einer Atmosphäre mit hohem Sauerstoffpartialdruck, um durch den entstehenden Konzentrationsgradienten den Einbau von Sauerstoff in das Kristallgitter zu begünstigen, an.

Abbildung 6.21 zeigt Absorptionsspektren und die EQE in der Kombination mit Röntgendiffraktogrammen für Bauteilarchitekturen mit BFO-Schichten erhöhter Sintertemperatur und verlängerter Haltezeit. Im Vergleich zu dem in Abbildung 6.20c charakterisierten Bauteil wurde für das Bauteil, dessen Daten in Abbildung 6.21a dargestellt sind, die zweimalige Sinterzeit von 4 h durchgängig, ohne Abkühlung und erneutem Aufheizen innerhalb der vier Stunden, in einem Schritt gehalten. Im Vergleich der EQE beider Bauteile wird eine Erhöhung des Photostroms für den Photonenenergiebereich von 1.9 bis 2.6 eV für Sintern bei 500 °C für insgesamt 8 h festgestellt. Der monotone Abfall der EQE für Photonenenergien unter 2.6 eV in Abbildung 6.20c steht im Kontrast zu der Verringerung der EQE in diesem Bereich und der Ausbildung eines um 2.35 eV zentrierten lokalen Maximums (vgl. Abbildung 6.21a). Dieses zusätzliche lokale Maximum impliziert einen verbesserten Ladungstransport über Zustände des Fe^{2+} -Atoms, die durch die Präsenz von Sauerstoffleerstellen vorhanden sind. Der Ursprung des verbesserten Ladungstransports kann in diesem Fall mit der erhöhten Kristallinität für durchgängiges Sintern und der damit verbundenen erleichterten Sauerstoffdiffusion in Verbindung gebracht werden. Der

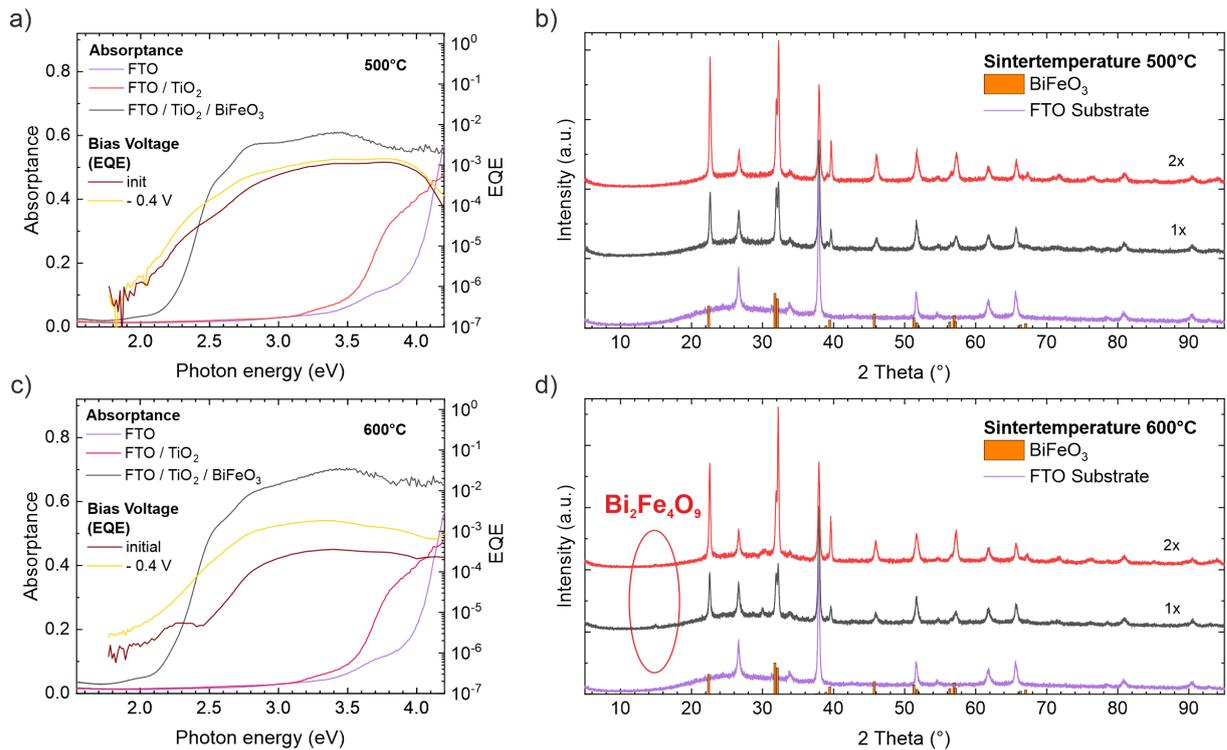


Abbildung 6.21: (a), (c) Spektraler Absorptionsgrad und EQE zweifach prozessierter BFO-Schichten innerhalb der Bauteilarchitektur FTO/TiO₂/BFO/MoO₃/Ag. (b), (d) Röntgenbeugungsdaten der keramischen Bauteile von Graph (a) und (c). Die 500 °C Proben wurden für 4 h an Luft in einem Muffelofen gesintert. Die 600 °C Proben durchliefen ebenfalls 4 h bei 500 °C und anschließend erneut 4 h bei 600 °C an Luft, um die Haltezeit und die Temperatur während des Sinterprozesses zu erhöhen. Die Abscheidung der TiO₂ Schicht erfolgte aus Lösung (TTIP:EtOH, 2 M).

beschriebene Verlauf der EQE in dem Photonenenergiebereich zwischen 1.9 und 2.5 eV unterliegt einem Trend. Der individuelle Verlauf verschiedener Bauteile gleicher Prozessbedingungen variiert jedoch. Es wird vermutet, dass der Ursprung dieser vorherrschenden Varianz in der Natur der Verbrennungssynthese liegt, die für jedes Bauteil des aktuellen Herstellungsprozesses zu einer individuellen Verteilung von Sauerstoffleerstellen führt.

Die Röntgendiffraktogramme in Abbildung 6.21b weisen die Bildung von phasenreinem BFO für eine gesamt Haltezeit von 8 h bei 500 °C nach. Die spektrale Charakterisierung der Bauteile in Abbildung 6.21c zeigt das Verhalten von BFO-Dünnschichten die zusätzlich zu der zweimaligen Haltezeit von 4 h bei 500 °C eine Haltezeit von 4 h bei 600 °C durchlaufen haben. Die initiale EQE-Messung zeigt einen verringerten Strombeitrag im Vergleich zu Bauteilen ohne die zusätzliche Haltezeit. Der größte EQE-Signalabfall befindet sich bei Photonenenergien unterhalb von 2.6 eV im Vergleich mit bei 500 °C gesinterten Bauteilen. Durch das Anlegen von -0.4 V während der EQE-Messung kann ein

vergleichbares EQE-Signal zu den bei 500 °C gesinterten Bauteilen aufgezeichnet werden. Daraus lässt sich schließen, dass sich entweder die Anzahl der Akzeptorzustände für die verlängerte Sinterzeit und erhöhte Temperatur steigert oder eine Ladungsträgerextraktionsbarriere ausgebildet wird. Im Hinblick der beginnenden Ausbildung der isolierenden Fremdphase $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ in Abbildung 6.21c, könnte dies auf die vermehrte Defektbildung durch die Migration und das Abdampfen von Bismut sowie die Temperaturstabilität des FTO-Substrates zurückgeführt werden (siehe Kapitel 6.1 und 4.5). Da die Erhöhung der Temperatur unerwünschte sekundäre Effekte innerhalb der Bauteilarchitektur verursacht, wird im folgenden der Ansatz die Sauerstoffdiffusion über erhöhten Sauerstoffpartialdruck zu steigern weiter verfolgt.

Zunächst wird der Multidepositionsprozess mit Kalzination an Umgebungsluft um einen einstündigen Temperschnitt an Sauerstoffatmosphäre bei gleicher Temperatur erweitert (vgl. Kapitel 5.3). Abbildung 6.22 zeigt in Graph a und b die spektralen Charakteristika von Bauteilen, die einem zusätzlichen Temperschnitt an Umgebungsluft und reiner Sauerstoffatmosphäre unterzogen wurden. Für beide Atmosphären des Tempers kann kein Unterschied in den Absorptionsspektren wahrgenommen werden. Das Tempern hat somit keinen signifikanten optischen Einfluss auf die durch Sauerstoffleerstellen verursachte Absorption. Die EQE eines an Umgebungsluft getemperten Bauteils fällt für Photonenenergie unterhalb von 2.6 eV monoton. Unter negativer elektrischer Vorspannung während der EQE-Messung bleibt dieser Trend unter Erhöhung des Signals bestehen. Im Vergleich dazu, zeigt der Verlauf der EQE eines Sauerstoff getemperten Bauteils ein abruptes lokales Minimum bei 2.4 eV, welches mit einer negativen Vorspannung während der EQE-Messung nicht mehr vorhanden ist. Obwohl keine Veränderung des Absorptionsspektrums in Abhängigkeit der Temperatmosphäre festgestellt werden konnte, liegt ein Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften vor. Das lokale Minimum der EQE könnte die Ausbildung einer, durch den gesteigerten Einbau von Sauerstoff in die Kristallstruktur, definierten Kante der Zustandsverteilung über die Energie interpretiert werden.

Nach dem die Erhöhung der Temperatur auf Basis der bisherigen Ergebnisse nicht ohne negative Sekundäreffekte zur weiteren Steigerung der Sauerstoffdiffusion genutzt werden kann, wird die Haltezeit der Sintertemperatur von 500 °C auf insgesamt 12 h und 16 h verlängert und der Kalzinationsprozess an Sauerstoffatmosphäre durchgeführt. Die Absorptionsspektren und entsprechende EQE-Messungen von an Umgebungsluft und Sauerstoffatmosphäre kalzinierten Bauteilen mit einer Gesamthaltezeit von 12 h und 16 h bei 500 °C sind in Abbildung 6.22c bis f dargestellt. Wie im Fall der getemperten Bauteile ist

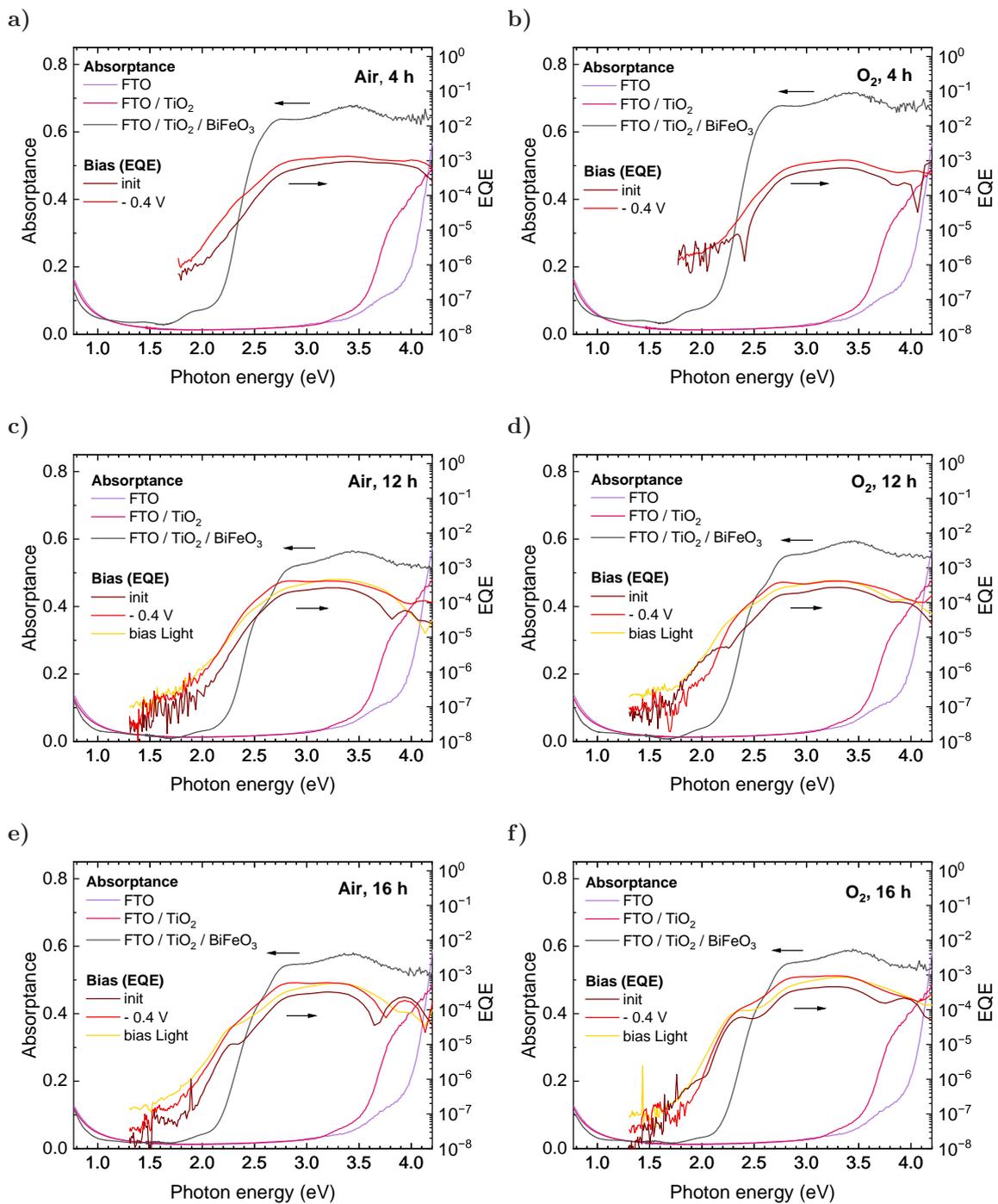


Abbildung 6.22: (a), (b) Absorptionsgrad und EQE von Luft und Sauerstoff getemperten zweifach prozessierten BFO-Schichten innerhalb der Bauteilarchitektur FTO/TiO₂/BFO/MoO₃/Ag. Die BFO-Schichten wurden gemäß dem in Kapitel 5.3 beschriebenen und in Abbildung 5.4 dargestellten Verfahren synthetisiert. Die TiO₂-Schicht wurde aus einer TTIP (EtOH)-Lösung (0.2 M) abgeschieden. Graph (c) und (d) sowie (e) und (f) zeigen das Absorptionsspektrum und EQE-Messungen, bei denen der gesamte Ofenprozess in der angegebenen Atmosphäre durchgeführt wurde. Die Bauteile, deren Daten in Graph (c), (d) sowie (e), (f) abgebildet sind, wurden 12 h bzw. 16 h bei 500 °C ohne weiteres Tempern gesintert.

keine signifikante Veränderung des Absorptionsspektrums zu erkennen, jedoch verändern sich die Verläufe der EQE deutlich. Im Gegensatz zu der EQE des an Umgebungsluft getemperten Bauteils aus Abbildung 6.22a sind in den EQE-Messungen der Bauteile mit der Gesamthaltezeit von 12 h und 16 h drei Strom generierende Photonenenergiebereiche identifizierbar. Unterhalb Photonenenergien von 2.7 eV fällt die EQE ab und durchläuft ein um 2.25 eV zentriertes lokales Maximum, gefolgt von monotonem Signalabfall. Bei 3.7 eV befindet sich ein lokales Minimum der EQE, das den Hauptphotonenenergiebereich von einem weiteren EQE-Maximum für Photonenenergien größer 3.7 eV trennt. Diese hohen Photonenenergien stimmen mit dem Absorptionsspektrum von TiO_2 überein. Durch anlegen einer negativen Vorspannung steigt die EQE in dem Photonenenergiebereich von 1.5 bis 3.7 eV. Der größte Signalgewinn befindet sich in dem Energiebereich um 2.25 eV. Unter der Annahme von Akzeptorzuständen werden diese durch die angelegte Vorspannung ionisiert und dadurch die Rekombination von Ladungsträgern verhindert. Wird das Bauteil anstatt einer Vorspannung, AM1.5G-Beleuchtung während der EQE-Messung ausgesetzt, verhält sich das Bauteil gleich. In diesem Fall werden die Akzeptorzustände durch die hohe Anzahl der photogenerierten Ladungsträger elektrisch abgeschirmt. Im Unterschied zu der Messung unter elektrischer Vorspannung ist eine Signalreduktion im Bereich hoher Photonenenergien für die Messung unter Beleuchtung vorhanden. Im Fall maximierter Sauerstoffdiffusion in Abbildung 6.22d für 12 h und Abbildung 6.22f für 16 h Gesamthaltezeit in Sauerstoffatmosphäre bei 500 °C sind weiterhin drei identifizierbare Bereiche der Stromgeneration und keine signifikante Änderung des Absorptionsspektrums vorhanden. Das lokale Maximum der EQE zentriert um 2.25 eV ist stärker ausgeprägt und führt zu einem höheren Photostrombeitrag der Photonenenergie von 2 bis 2.3 eV. Das lokale Minimum bei 3.7 eV ist im Vergleich von Abbildung 6.22f mit 6.22e schwächer ausgeprägt. Die EQE erhöht sich unter den verwendeten Bias-Bedingungen im Bereich von 2.1 bis 3.9 eV und weist eine definierte Photonenenergie des ersten Signalanstiegs im Vergleich zu den an Umgebungsluft gesinterten Bauteilen auf. Im Vergleich der EQE der initialen und mit Bias-Licht beleuchteten Messung in Abbildung 6.22d und f tritt ein stark veränderter Signalverlauf unter Beleuchtung in Erscheinung. Hinsichtlich der Annahme, dass es unter Beleuchtung zu der elektrischen Abschirmung von Akzeptorzuständen kommt, kann dies auf eine höhere Dichte der Akzeptorzustände für 12 h im Vergleich mit 16 h Haltezeit interpretiert werden. Ein ähnlicher Trend zeigt sich auch für die Abbildungen 6.22c und e. Hier befinden sich die BFO-Kristalle nach 12 h Haltezeit in einem zu Abbildung 6.22a ähnlichem Zustand und weisen für 16 h Haltezeit vergleichbares Verhalten zu dem Bauteil aus Abbildung 6.22d auf. Vermutlich kann mit verlängerter Haltezeit an Umgebungsluft hier der Effekt eines erhöhten Sauerstoffpartialdrucks ebenfalls erreicht werden. Eine

verlängerte Gesamthaltezeit unterhalb der Glasübergangstemperatur des Kalk-Natron-Glases mit FTO-Schicht erlaubt einen Strombeitrag der Absorption von BFO im Photonenenergiebereich um 1.8 eV. Die Effizienz der Umwandlung von Photonen im Energiebereich unterhalb von 2.6 eV in Strom ist stark Abhängig von der Haltezeit, der Sinter-temperatur und der Gas-Atmosphäre. Diese Parameter weisen auf eine grundlegende Abhängigkeit zur vorliegenden Dichte von Sauerstoffleerstellen hin.

Die elektrische Funktion von Solarzellen wird anhand der Kennlinie des Bauteils und davon Abgeleiteten geometrischen Kennzahlen wie Leerlaufspannung, Kurzschlussstrom, Füllfaktor und Wirkungsgrad, die in Kapitel 2.6 eingeführt wurden, betrachtet. Die verwendeten Geräte sowie die Abläufe zur Aufnahme der jV-Kennlinien unter dem Normsonnenspektrum AM1.5G und UV-Beleuchtung sind in Kapitel 3.3 dokumentiert. Die Solarzellenkennzahlen unter UV-Beleuchtung besitzen wenig Aussagekraft über die Solarzelle, werden aber oft in der Literatur angegeben. Der Grund dafür ist die mit 2.67 eV im Bezug auf den Photonenenergiebereich des Sonnenspektrums hohe Bandlücke von BiFeO_3 . Im Vergleich zu der Beleuchtung mit dem nachgebildeten Sonnenspektrum regt UV-Beleuchtung größere Ladungsträgerdichten in das Leitungsband von BiFeO_3 an. In nicht optimierten Bauteilarchitekturen führt dies zu hohen Rekombinationsraten. Für andere Solarzellentechnologien wird dieses Vorgehen auch zur gezielten Degradation verwendet. Abbildung 6.23 zeigt zusätzlich zu Dunkelkennlinien unter AM1.5G- und UV-Beleuchtung aufgenommene Kennlinien von den bereits diskutierten und spektral charakterisierten Bauteilen aus Abbildung 6.22a und b, die für 4 h an Sauerstoff und Umgebungsluft getempert wurden. Für jede Beleuchtungsart wird eine Kennlinie mit hoher und niedriger Spannungsvariationsgeschwindigkeit (*fast* bzw. *slow* entspricht 625 mV/s und 107 mV/s) in Richtung von absteigenden und aufsteigenden Spannungswerten aufgezeichnet. Vorläufige Messungen zeigen, dass die Richtung der Messung im Falle der niedrigen Spannungsvariationsgeschwindigkeit keinen Einfluss auf den Verlauf der Kennlinie haben. Aus diesem Grund wird in Abbildung 6.23 für die *slow*-Messungen nur die Kennlinie absteigender Spannungswerttrichtung dargestellt. Der Verlauf der Dunkelkennlinie zeigt in Graph 6.23c und f für die *fast*-Messung eine Veränderung in Abhängigkeit der Messrichtung. Zusätzlich dazu, ist im Vergleich von *fast* und *slow*-Messung der Betrag des fließenden Stroms abhängig von der Messgeschwindigkeit. In Kombination weisen beide Abhängigkeiten auf der Messung überlagerte elektrodynamische Ausgleichsprozesse hin. Unter Beleuchtung nimmt die Dominanz der elektrodynamischen Ausgleichsprozesse ab und führt zu einer verringerten Abhängigkeit des Kennlinienverlaufs zu Messrichtung und -geschwindigkeit. Um den Verlauf der gemessenen Kennlinien prinzipiell zu verstehen

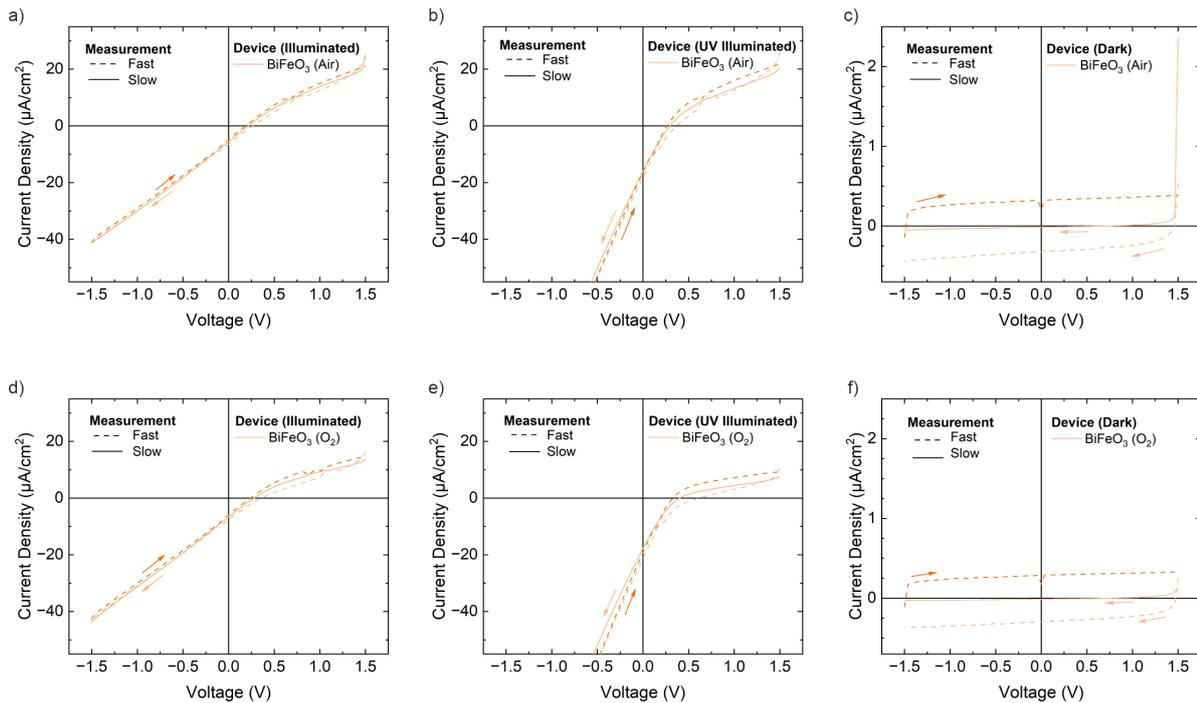


Abbildung 6.23: Charakteristische jV -Kennlinien von schnellen (625 mV/s) und langsamen Messungen (107 mV/s) an in Umgebungsluft und in Sauerstoffatmosphäre getemperten Bauteilarchitekturen mit BiFeO_3 Absorberschichten. (a), (d) Die Messungen wurden unter AM1.5G Beleuchtung, (b), (e) UV-Beleuchtung und (c), (f) ohne Beleuchtung durchgeführt. Schnelle und langsame Messungen werden durch gestrichelte und durchgehende Linien dargestellt. Die Richtung der Spannungsvariation wird durch helles und dunkles orange sowie farblich entsprechende Pfeile angezeigt.

und den Ursprung der elektrodynamischen Ausgleichsprozesse zu identifizieren, wird das in Kapitel 2.6 eingeführte Ersatzschaltbild betrachtet. Unter der Annahme eines geringen Photostrom I_{ph} und einer potentiell schwach ausgeprägten Diodencharakteristik für ein neuartigen Absorber, reduziert sich das Ersatzschaltbild einer Solarzelle zu einem $R(\text{RC})$ -Glied. Um das elektrische Verhalten eines solchen Bauteils innerhalb der durchgeführten jV -Kennlinienmessung zu charakterisieren, werden aus dem Ersatzschaltbild abgeleitete Kombinationen aus Widerständen R und Kapazitäten C auf einem Steckbrett aufgebaut und entsprechend Charakterisiert. Die Kennlinien in Abbildung 6.24a zeigen für ein $R(\text{RC})$ -Glied das den verbauten Widerständen entsprechende ohmsche Verhalten. In Graph 6.24b und c definiert die $0.111 \mu\text{F}$ große keramische Kapazität das Verhalten der Kennlinien. In Graph 6.24d wurde einen $10 \mu\text{F}$ Elektrolytkondensator mit einem 220Ω Vorwiderstand in zwei Spannungsbereichen vermessen. Die Kapazität liegt einer ersten Abschätzung nach in der Größenordnung der geometrischen Kapazität einer Bauteilarchitektur mit BiFeO_3 -Absorberschicht. Die jV -Kennlinienmessung eines RC -Gliedes zeigt ein vergleichbares Verhalten zu den Dunkelkennlinienmessungen von BiFeO_3 Bau-

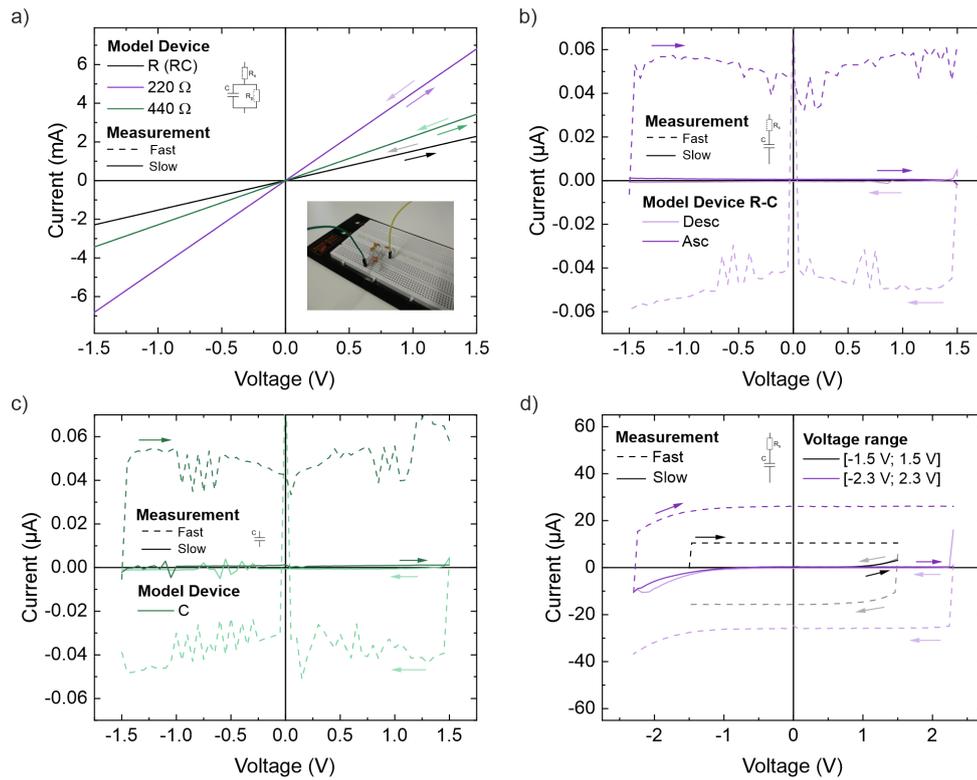


Abbildung 6.24: Charakteristische jV-Kennlinien von R(RC)-Gliedern und in Serie sowie parallel geschaltete Kombinationen von Widerständen R und Kapazitäten C , die aus dem Solarzellen Ersatzschaltbild von Kapitel 2.6 abgeleitet wurden. Die Modell-Bauteile werden entsprechend dem in Kapitel 3.3 Charakterisierungsprotokoll vermessen und schnelle sowie langsame Kennlinien-Messungen durch gestrichelte und durchgezogene Linien dargestellt. (a), (b) und (c) Kennlinien einer unterschiedlich beschalteten $0.111 \mu\text{F}$ Kapazität. (d) Kennlinien eines $10 \mu\text{F}$ Elektrolyt-Kondensators mit Vorwiderstand.

teilarchitekturen. Aus den Messungen wird ersichtlich, dass das zu dem Verhalten von Dioden ähnliche Stromdurchbruchverhalten für BiFeO_3 Bauteile und der Messung in absteigender Spannungsrichtung durch die Lade- und Entladedynamik der geometrischen Kapazität verursacht wird. Besonders deutlich wird dies in Graph 6.24d. Der dem Stromdurchbruchverhalten einer Diode ähnliche Verlauf der Dunkelkennlinie ist von dem initialen Spannungswert der Messung abhängig. Die Kennlinienmessung innerhalb zweier Spannungsbereiche zeigt diesen Effekt auf. Da die elektrodynamischen Ausgleichseffekte der geometrischen Kapazität des Bauteils auch bei Messungen unter Beleuchtung vorhanden sind, ist die Interpretation der aus der Kennlinie abgeleiteten Solarzellenkennzahlen mit Vorsicht vorzunehmen. Der relative Fehler des Wertes der Leerlaufspannung beträgt zwischen der Kennlinienmessung mit hoher und niedriger Messgeschwindigkeit mindestens 20 %. Anhand des in Kapitel 3.3 beschriebenen Charakterisierungsprotokolls lassen sich die Einflüsse der geometrischen Kapazität aufzeigen und die Solarzellenkennzahlen

von *slow*-Messungen als wissenschaftlich belastbar identifizieren. Tabelle 6.2 listet die Solarzellenkennzahlen von *jV*-Kennlinienmessungen mit niedriger Messgeschwindigkeit von den Bauteilen höchster Leerlaufspannung aus Abbildung 6.23 auf. Im Gegensatz zu den Absorptionsspektren von an Umgebungsluft und Sauerstoffatmosphäre getemperten Bauteilen mit BiFeO_3 -Schicht ohne Veränderung, lässt sich eine Erhöhung der Leerlaufspannung von 85 mV durch temporn an Sauerstoff identifizieren. Werden an Luft sowie an Sauerstoff getemperte Bauteile statt AM1.5G-Beleuchtung (siehe Abb. 6.23a, d) mit UV-Strahlung beleuchtet, erhöht sich die Leerlaufspannung um 56 mV im Fall von Luft getemperten Bauteilen und um 78 mV für Sauerstoff getemperte Bauteile (siehe Abb. 6.23b, e). In beiden Fällen erhöht sich der Kurzschlussstrom um ca. $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Die Verbesserung der Solarzellenkennzahlen im Hintergrund kaum veränderter Absorptionsspektren weist auf eine Reduktion von Sauerstoffleerstellen durch den Tempervorgang hin, die in ihrer Menge zu gering ist um die Dichte der optisch anregbaren Kristalldefekte signifikant zu beeinflussen. In Kombination mit den EQE-Messungen aus Abbildung 6.22a und b kann gezeigt werden, dass ein Ladungstransport über die durch Sauerstoffleerstellen generierten Zustände Ladungsträgertransport möglich ist. Der geringe Einfluss des Tempervorgangs auf die Zustandsdichte könnte durch bei den vorherrschenden Temperaturen limitierte Sauerstoffdiffusion erklärt werden. In diesem Fall ist davon auszugehen, dass die verbesserten Solarzellenkennzahlen auf die elektrischen Eigenschaften von Sauerstoffleerstellen reduzierten BiFeO_3 Schichtoberflächen zurück zu führen sind. Die Diffusion von Sauerstoff innerhalb eines Kristalls ist unter anderem Abhängig von der Temperatur, der Temperaturhaltezeit und dem vorherrschenden Sauerstoffpartialdruck. Im Vergleich der Solarzellenkennzahlen des bei 500°C an Sauerstoff getemperten Bauteils mit einer Gesamthaltezeit von 4 h in Tabelle 6.2 zu einem Bauteil, dass für insgesamt 8 h an Umgebungsluft gesintert wurde, fällt ein um $5.6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ erhöhter Kurzschluss-

Tabelle 6.2: Solarzellenkennzahlen der an Sauerstoff und Umgebungsluft getemperten Bauteile aus Abbildung 6.22a und b.

Sintertemperatur / Temper-Atmosphäre	Beleuchtung	V_{OC} (mV)	j_{SC} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	FF (%)	PCE (%)	Haltezeit (h)
500 °C / Luft	AM1.5G	241	-5.4	25	$3 \cdot 10^{-4}$	4
500 °C / O_2	AM1.5G	325	-5.7	25	$5 \cdot 10^{-4}$	4
500 °C / Luft	UV	297	-15.9	22	$1 \cdot 10^{-4}$	4
500 °C / O_2	UV	404	-17.7	19	$1 \cdot 10^{-4}$	4

strom bei um 57 mV niedrigerer Leerlaufspannung auf (siehe Tabelle 6.3). Der Effekt der verlängerten Gesamthaltezeit auf die Ladungsträgertransporteigenschaften ist im Vergleich zu dem Tempervorgang positiver. Neben fortschreitender Sauerstoffdiffusion in das Material führt eine verlängerte Gesamthaltezeit auch zu stärker ausgeprägtem Sintern des Materials. Durch das Kornwachstum werden Korngrenzen und durch Sauerstoffdiffusion Kristalldefekte verringert. Beide Effekte führen zu einem verbesserten Ladungstransport. Im Vergleich des bei 500 °C in Sauerstoff getemperten Bauteils mit dem 500 °C Bauteil mit 8 h Gesamthaltezeit, könnte der unterschied in der Leerlaufspannung auf eine höhere Menge Sauerstoffleerstellen durch die Umgebungsluft-Atmosphäre während der Haltezeit zurück zu führen sein. Weitere Erhöhung der Temperatur und der Gesamthaltezeit führen zur thermischen Zersetzung des FTO-Substrats und der Migration von Bismut. Die Bi-Migration verursacht die Ausbildung der Fremdphase $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ und ist der elektrischen Funktion nicht zuträglich (siehe Tabelle 6.3). Diese Effekte überwiegen in diesem Fall die positiven Effekte des fortschreitenden Sinterns und der Sauerstoffdiffusion.

Zur Steigerung der Diffusion von Sauerstoff ohne Temperaturerhöhung, wird im folgenden Sauerstoffatmosphäre anstatt Umgebungsluft für die Ofenprozesse verwendet und die Temperaturhaltezeit im Rahmen der in Kapitel 4.5 beschriebenen thermischen Stabilität der FTO-Substrate zunächst auf 12 h und dann auf 16 h erhöht. Ohne eine Überschreitung der Glasübergangstemperatur von 550 °C des Kalk-Natron-Glases, können elektrische Eigenschaften verschlechternde Effekte ausgeschlossen werden. Aus der fünften Zeile von Tabelle 6.4 und ersten Zeile von Tabelle 6.2 ist ersichtlich, dass die verlängerte Gesamthaltezeit den Kurzschlussstrom nicht wie erwartet erhöht. Die Verringerung von -5.4 auf $-3.8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ für 4 und 16 h Gesamthaltezeit bei 500 °C steht im Gegensatz zu dem in Tabelle 6.3 Kurzschlussstrom von $-11.3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ für 8 h Haltezeit bei 500 °C. Dies ist vermutlich auf die experimentelle Varianz der Gel-Verbrennungssynthese sowie den Einfluss

Tabelle 6.3: Solarzellenkennzahlen von bei verschiedenen Temperaturen an Umgebungsluft gesinterten Bauteilen aus Abbildung 6.21.

Sintertemperatur	Beleuchtung	V_{OC} (mV)	j_{SC} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	FF (%)	PCE (%)	Haltezeit (h)
500 °C	AM1.5G	268	-11.3	22	$7 \cdot 10^{-4}$	8
550 °C	AM1.5G	142	-9.4	24	$3 \cdot 10^{-4}$	12
600 °C	AM1.5G	94	-6.3	24	$1 \cdot 10^{-4}$	12

Tabelle 6.4: Solarzellenkennzahlen der für 16 h bei 500 °C an Sauerstoff und Umgebungsluft gesinterten BiFeO₃ Bauteile aus Abbildung 6.22 c bis f.

Sintertemperatur / Sinteratmosphäre	Beleuchtung	V _{OC} (mV)	j _{SC} (μA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)	Haltezeit (h)
500 °C / Luft	AM1.5G	300	-3.2	25	2 · 10 ⁻⁴	12
500 °C / O ₂	AM1.5G	364	-3.9	23	3 · 10 ⁻⁴	12
500 °C / Luft	UV	359	-11.2	22	9 · 10 ⁻⁴	12
500 °C / O ₂	UV	421	-6.5	21	6 · 10 ⁻⁴	12
500 °C / Luft	AM1.5G	298	-3.8	25	3 · 10 ⁻⁴	16
500 °C / O ₂	AM1.5G	291	-6.2	24	4 · 10 ⁻⁴	16
500 °C / Luft	UV	372	-16.3	21	1 · 10 ⁻³	16
500 °C / O ₂	UV	358	-29.0	18	2 · 10 ⁻³	16

der Umgebungsluftfeuchtigkeit der Ofenatmosphäre auf die Dünnschichtmikrostruktur zurückzuführen. Um den Einfluss der Sinteratmosphäre auf die elektrischen Eigenschaften des Materials innerhalb eines Experiments zu vergleichen, wird der Änderungsfaktor des Kurzschlussstroms zwischen AM1.5G und UV-Beleuchtung betrachtet. Der Kurzschlussstrom erhöht sich für 4 h bei 500 °C an Umgebungsluft und Sauerstoff getemperte Bauteile durch den Wechsel von AM1.5G zu UV-Beleuchtung um die Faktoren 2.9 und 3.1. Für die verlängerte Gesamthaltezeit von 12 h bei 500 °C verändern sich diese Faktoren auf 3.5 und 1.7. Im Fall der verlängerten Gesamthaltezeit von 16 h bei 500 °C kommt es zur Erhöhung der Faktoren auf 4.3 für Luft und 4.6 für Sintern an Sauerstoffatmosphäre.

Veröffentlichungen zu BiFeO₃-Bauteilen erreichen für vergleichbare Sol-Gel-Prozesse die in Tabelle A.5 gelisteten Solarzellenkennzahlen. Dabei werden Leerlaufspannungen im Bereich von 200 bis 400 mV erreicht.[3, 140–148] Die Kurzschlussströme sind stark abhängig von dem verwendeten Beleuchtungsspektrum und der zur Beleuchtung genutzten Intensität. Für die Beleuchtung mit dem AM1.5G-Spektrum liegen die veröffentlichten Werte im Bereich von 2 bis 5 μA/cm². Bauteilarchitekturen mit epitaktisch gewachsenen BiFeO₃-Dünnschichten weisen um Größenordnungen erhöhte Kurzschlussströme auf (siehe Tabelle A.2). Im Hinblick auf die in dieser Arbeit erreichten Ergebnisse zeigt dies die Abhängigkeit der Ladungstransporteigenschaften zu der Qualität der Kristallordnung und Phasenreinheit auf und bestätigt den spektral erweiterten Bereich der Stromgeneration

innerhalb der EQE-Messungen an Bauteilen verlängerter Gesamthaltezeit. Die spektrale Charakterisierung der Absorption von BiFeO_3 in Kombination mit EQE-Messungen an einer Bauteilarchitektur zeigt den Ursprung der bisher mehrdeutigen Werte für die optische Bandlücke des Materials auf. Es lässt sich ein durch Sauerstoffleerstellen verursachter Absorptionsbereich zentriert um 2.5 eV identifizieren, der mit verlängerter Gesamthaltezeit bei 500 °C zusammen mit Absorption von Fe^{3+} -Anregung um 1.9 eV verstärkt zur Stromgeneration beiträgt. Die Interpretation von aus jV-Kennlinien abgeleiteter Solarzellenkennzahlen muss mit Bedacht vorgenommen werden, da die Messung von kapazitiven Ausgleichsströmen beeinflusst ist. Anhand dem in Kapitel 3.3 entwickelten Charakterisierungsprotokoll können wissenschaftlich belastbare Solarzellenkennzahlen gemessen werden. Der photovoltaische Effekt von BiFeO_3 muss in dem Spannungsfeld von hohen Sintertemperaturen und der thermischen Stabilität des Substrats optimiert werden. Der limitierende Faktor ist die Diffusion von Sauerstoff in die und innerhalb der Dünnschicht, welche durch den erhöhten Partialdruck in Sauerstoffatmosphäre und durch verlängerte Gesamthaltezeiten unterhalb der Glasübergangstemperatur des Substrats mit Verbesserung der elektrischen Transporteigenschaften von BiFeO_3 gesteigert werden kann.

6.4 B-Platz-Substitution von Fe mit Übergangsmetallen in Bismutferrit

Der Absorber Bismutferrit (BFO) ist aufgrund seiner Bandlücke für einen großen Anteil des Sonnenspektrums transparent. Im Vergleich zu anderen Absorbern mit geringerer Bandlücke stellt dies ein Nachteil dar. Es existieren diverse Veröffentlichungen, die erfolgreiche Substitution von Fe auf dem B-Platz der Einheitszelle mit verschiedenen Übergangsmetallen demonstrieren.[149, 150] Die Substitution von Fe sorgt für eine Verbreiterung des Absorptionsspektrums von BFO zu niedrigeren Photonenenergien. Dies ermöglicht eine Anpassung an das Sonnenspektrum und damit eine Steigerung des theoretisch erreichbaren Wirkungsgrades. Die Bewertung dieser Verringerung der Bandlücke stellt sich innerhalb der Literatur auf Grund der verwendeten und in Kapitel 3.7 diskutierten Methoden zur Bestimmung der optischen Bandlücke bisher als mehrdeutig und nicht wissenschaftlich belastbar heraus. Dies motiviert eine systematische Analyse inklusive elektrischer Validierung durch EQE-Messungen der Bandlücken B-Platz substituierten Keramiken innerhalb dieser Arbeit. Die Auswahl der verwendeten Übergangsmetalle für die B-Platz-Substitution von Fe wurde entsprechend DFT-Simulationen von Matsuo et al. getroffen, die hinsichtlich der Absorption des Sonnenlichts geeignete Intra-Bandlückenzustände für Cr, Mn, Co, Ni und Cu vorhersagen (siehe Abbildung 6.25).[151] Nach Matsuo et al. sind die Energien des Valenz- und Leitungs-

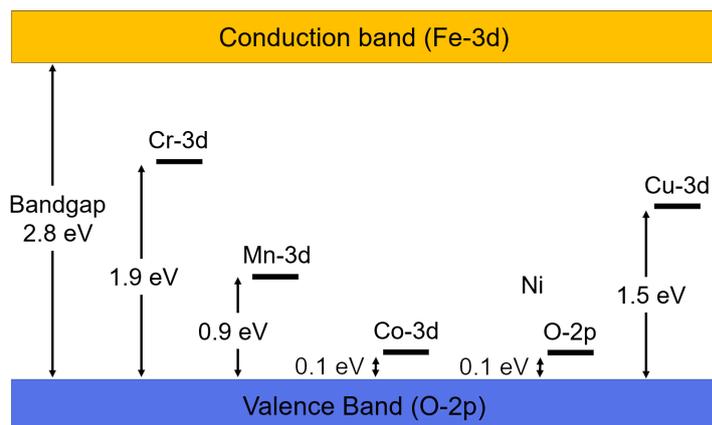


Abbildung 6.25: Schema der Bandstruktur von B-Platz substituiertem BFO. Die Energiewerte entstammen DFT-Simulationen der Gruppe von Matsuo et al. und zeigen die entstehenden Intra-Bandlückenzustände durch Substitution von Fe mit Cr, Mn, Co, Ni und Cu. Abbildung nach [151]

bandes durch das O-2p und das Fe-3d-Orbital definiert. Um den Einfluss möglicher Valenzänderungen der Übergangsmetalle auszuschließen, wurde Zn, das nur in einer 2+ Valenz vorliegt, ebenfalls als Substitutionskandidat untersucht. Neben gezielten Defekten durch B-Platz-Substitution können auch andere Kristalldefekte, wie z. B. Sauerstoffleerstellen, das Absorptionsspektrum des Materials beeinflussen (vgl. Kapitel 6.3). Um den Strombeitrag der spektralen Anpassung und den Einfluss möglicher Ausbildung von sekundären Kristallphasen auf die elektrischen Eigenschaften des Materials durch die B-Platz-Substitution zu untersuchen, wird eine umfassende elektrische Charakterisierung durch jV-Kennlinienaufnahme und EQE-Messungen vorgenommen. Da die Diffusion von Sauerstoff in Kapitel 6.3 einen limitierenden Faktor darstellt, wird der Einfluss von B-Platz-Substitution der einzelnen Übergangsmetalle hinsichtlich der defektchemischen Auswirkungen betrachtet und diskutiert.

Zur Analyse der erreichbaren spektralen Anpassung der BFO-Keramik durch B-Platz-Substitution von Fe mit Cr, Mn, Co, Ni, Cu und Zn werden die Dünnschichten anhand des in Kapitel 5.3 beschriebenen Prozesses auf FTO-Substraten hergestellt und Röntgendiffraktogramme sowie Absorptionsspektren aufgezeichnet. Während der Experimente konnten zwei grundlegende Beobachtungen gemacht werden: Die Substitution von Fe durch ein anderes Übergangsmetall auf dem B-Platz kann nur bis zu einem bestimmten kritischen Substitutionsanteil, bei dessen Überschreitung es zur Ausbildung sekundärer Kristallphasen kommt, vorgenommen werden. Weiter führt ein erhöhter Substitutionsanteil in Abhängigkeit des verwendeten Übergangsmetall-Nitrat-Hydrats zu ei-

ner Rekristallisation des Gels während der Trocknung und der anschließenden Pyrolyse. Abbildung 6.26a gibt einen Überblick über das Auftreten der Gel-Rekristallisation und der Ausbildung der BFO-Kristallstruktur als dominante Kristallphase in Abhängigkeit des stöchiometrischen Substitutionsanteils. Für einen Substitutionsanteil von 10 at% weisen alle Substitutionen der getesteten Übergangsmetalle die Kristallstruktur von BFO auf. Anteile von sekundären Kristallphasen sind in diesem Substitutionsbereich gering oder nicht vorhanden, die Materialien können damit als näherungsweise reinphasig betrachtet werden. Eine detaillierte Analyse der entstehenden Sekundärphasen anhand der aufgezeichneten Röntgendiffraktogramme erfolgt später in diesem Kapitel. Aus der Übersicht in Graph 6.26a fällt auf, dass die Bildung der B-Platz substituierten BFO-Kristallstruktur unabhängig von auftretender Rekristallisation des Gels stattfindet. Beispiele für die Bildung der BFO-Kristallstruktur bei Rekristallisation sind die Substitutionen von Mn und Co oberhalb Substitutionsanteilen von $x = 0.1$ und $x = 0.3$. Neben der Übersichtsgrafik sind Lösungen und die entsprechenden keramischen Dünnschichten von Cu substituiertem BFO abgebildet. Für den Substitutionsanteil von 50 at% ist in Teilen der Dünnschichtoberfläche das Gel rekristallisiert. Für Substitutionsanteile über 50 at% liegt die Rekristallisation der kompletten Schichtoberfläche vor und führt zu einer inhomogenen Oberfläche mit hoher Porosität inklusive Löchern durch die Schicht. Tritt die Rekristallisation des Gels auf, ist die Mikrostruktur der hergestellten Dünnschichten nach Pyrolyse und Kalzination aufgrund der vorhandenen Löcher und Porosität nicht für den Aufbau einer Bauteilarchitektur geeignet. Auf der Suche nach dem Ursprung des Rekristallisationseffektes werden die Eigenschaften der Präkursoren und deren thermische Zersetzung, die in Kapitel 4.1 vorgestellt wurden, analysiert. Die thermische Zersetzung als auch die Löslichkeit der Metall-Nitrat-Hydrate wird durch die Bindungsstärke zwischen Metall-Kation und Nitrat-Anion durch elektrostatische Anziehung definiert. Da diese für die einzelnen Übergangsmetalle unterschiedlich stark ist, weicht die Löslichkeit der verschiedenen Metall-Nitrat-Hydrate stark voneinander ab (siehe Abbildung 6.26b). Bezogen auf die Löslichkeit von Bi- und Fe-Nitrat-Hydrat liegt die Löslichkeit von Zn-Nitrat im gleichen Bereich, während Co-, Ni- und Cr-Nitrat eine etwa um Faktor zwei geringere und Mn- sowie Cu-Nitrat eine doppelt so hohe Löslichkeit besitzen. Die Hypothese, dass eine hohe Löslichkeit des Metall-Nitrat-Hydrat Präkursors der B-Platz-Substitution für einen geringeren Substitutionsanteil zur Rekristallisation und damit zur Ausbildung von sekundären Kristallphasen führt ist nicht konsistent. Bei dem Gel Co substituiertem BFOs tritt ab der Stöchiometrie $x = 0.3$ die Rekristallisation des Gels ohne den Verlust der dominanten Ausbildung der BFO-Kristallphase auf. Wird die vergleichsweise niedrige Löslichkeit von Co-Nitrat in diesem Zusammenhang betrachtet, dann bildet diese eine Ausnahme zu der

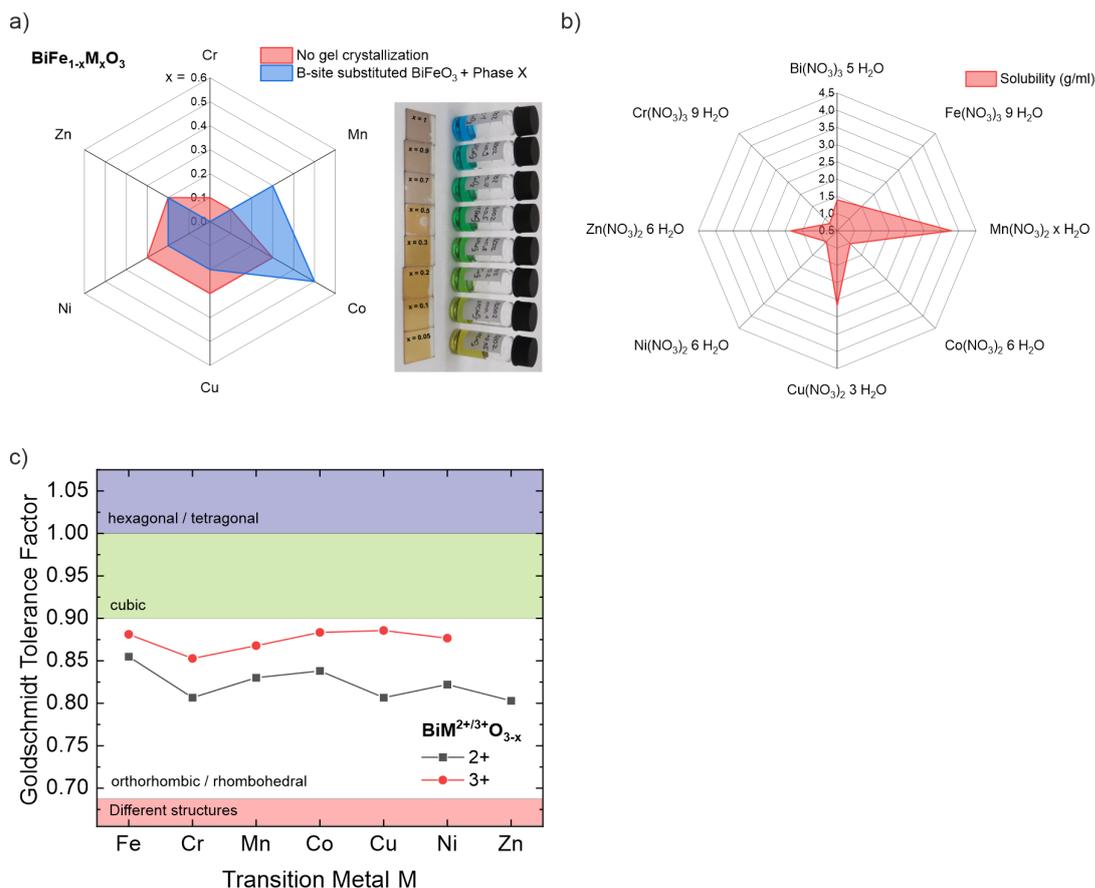


Abbildung 6.26: (a) Übersicht über Stöchiometriebereiche der B-Platz-Substitution verschiedener Übergangsmetalle innerhalb derer die Kristallstruktur von BFO als dominante Kristallphase vorliegt und eine Rekristallisation des Gels nicht auftritt. Innerhalb des Graphen sind Sol-Lösungen und keramische Dünnschichten mit Cu substituiertem BFO abgebildet. Für $x = 0.5$ liegt eine teilweise rekristallisation der Gel-Schicht vor. (b) Löslichkeit der einzelnen Metall-Nitrat-Hydrat-Präkursoren in Wasser. (c) Goldschmidt-Toleranz-Faktoren für die Valenzzustände 2+ und 3+ jeder in dieser Arbeit durchgeführten B-Platz-Substitution.

aufgestellten Hypothese. Aus Kapitel 6.1 sind die Einflüsse von Feuchtigkeit während der Pyrolyse und der Kalzination der keramischen Dünnschichten bekannt und müssen vermieden werden. Die hier in Abhängigkeit der durchgeführten B-Platz-Substitution vorliegende Rekristallisation des Gels führt zu einem Einbau von Kristallwasser innerhalb der Metall-Nitrat-Hydrate, welches während der Zersetzung der Präkursoren bei charakteristischen Temperaturen für das individuelle Metall-Nitrat-Hydrat wieder freigesetzt wird (siehe Kapitel 4.1.1). Der Einbau von Kristallwasser in die Metall-Nitrat-Hydrat-Struktur verhindert eine erfolgreiche Trocknung und damit die Synthese einer für den Aufbau einer Bauteilarchitektur geeigneten keramischen Dünnschicht.

Neben der Herstellung einer hochqualitativen Schicht, sind deren elektrische Eigenschaften durch die Phasenreinheit oder zusätzlich durch die Eigenschaften der gebildeten Sekundärphase definiert. Der Goldschmidt-Toleranzfaktor (siehe Gleichung 6.1) wurde für die verschiedenen B-Platz-Substitutionen innerhalb der BFO-Einheitszelle berechnet und in Graph 6.26c mit den entsprechenden Grenzen des Toleranzfaktors für den Wechsel in kubische oder hexagonale bzw. tetragonale Kristallsysteme grafisch dargestellt.

$$T = \frac{R_A + R_C}{\sqrt{2}(R_B + R_C)} \quad (6.1)$$

Da die ionischen Radii der Atome je nach Valenzzustand unterschiedlich sind, wurde der Toleranzfaktor für die Valenzzustände 2+ und 3+ berechnet. In beiden Fällen sind die Toleranzen für den Bestand der rhomboedrischen Kristallphase von BFO erfüllt. Die Ausbildung sekundärer Kristallphasen sollte anhand der Aussagekraft des Toleranzfaktors nicht durch die Präferenz eines anderen Kristallsystems getrieben sein. Der stöchiometrische Überblick in Abbildung 6.26a zeigt jedoch, dass B-Platz-Substitution nur in dem Bereich der Substitution von $x < 0.3$, mit Co-Substitution als Ausnahme, durchgeführt werden kann. Im folgenden werden die ausgebildeten Sekundärphasen für jede durchgeführte B-Platz-Substitution in der Reihenfolge der ersten Reihe der Übergangsmetalle diskutiert.

6.4.1 Kristallphasenanalyse der B-Platz substituierten Bismutferrite

Neben der Bereitstellung eines vorhergesagten Intra-Bandlückenzustands bei 1.9 eV ist die Substitution von Fe mit Cr mit einem Verhältnis von 50:50 (Fe:Cr in at%) in einer flüssigprozessierten keramischen Dünnschicht durch die bereits demonstrierte Solarzellenanwendung des Materials $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ motiviert. Nechache et al. konnten mit epitaktischen $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ Dünnschichten die per Pulsed Laser Deposition (PLD) abgeschieden wurden, Wirkungsgrade von 3 % mit einzelnen Dünnschichten und bis zu 8.1 % in einer Bauteilarchitektur mit mehreren keramischen Schichten erreichen.[132] Das Material zeigt eine Abhängigkeit der magnetischen, ferroelektrischen und photovoltaischen Eigenschaften zu der Ordnung der Fe^{3+} und Cr^{3+} Kationen des Kristalls.[152–154] Die innerhalb dieser Arbeit durchgeführte Sol-Gel-Synthese aus Kapitel 4.2.1 führt für die angestrebte Stöchiometrie von $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ unter der Verwendung von Bi-, Fe- und Cr-Nitrat-Hydrat zu einem mehrphasigen Material, bei dem sich die Kristallphase von $\text{Bi}_6\text{Cr}_2\text{O}_{15}$ innerhalb der Röntgendiffraktogramme der Dünnschicht auf FTO-Substrat als dominante Kristallstruktur nachweisen lässt. Aus den Veröffentlichungen von Nechache et al. geht hervor, dass die Syntheseparameter für die Herstellung von $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ innerhalb eines kleinen

Bereichs eingestellt werden müssen und es bei Abweichungen der Substrattemperatur und des vorherrschenden Sauerstoffpartialdrucks zu der Bildung von Sekundärphasen kommt. Für PLD-Prozesse wurde eine Substrattemperatur von 680 °C sowie ein Sauerstoffpartialdruck von 1 Pa als optimal identifiziert.[155] Bei niedrigeren Substrattemperaturen oder höherem Sauerstoffpartialdruck wird die Bildung von $\text{Bi}_{7.38}\text{Cr}_{0.62}\text{O}_{12+x}$ mit entsprechender Substitution von Cr mit Fe beobachtet. Geringere Sauerstoffpartialdrücke oder erhöhte Substrattemperaturen führen zu der Entstehung von $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{O}_4$. [156] Abbildung 6.27 zeigt in Graph a die unveränderte Ausbildung der $\text{Bi}_6\text{Cr}_2\text{O}_{15}$ Kristallstruktur über variierte Substitutionsanteile von Cr nach Kalzination von insgesamt 3 h bei 500 °C. Auch sämtliche in dieser Arbeit durchgeführte Variationen der Sol-Gel-Synthese mittels wässriger Nitrat-Route, der Co-Fällung in Wasser mittels TMAH und der Mischoxid-Route führen zu der Bildung der Kristallstruktur $\text{Bi}_6\text{Cr}_2\text{O}_{15}$ in dem analysierten Temperaturbereich von 450 bis 750 °C. Im Hintergrund der PLD-Prozessbedingungen und der Ähnlichkeit der $\text{Bi}_6\text{Cr}_2\text{O}_{15}$ Phase zu der von Nechache et al. per EDX bestimmten sekundär Phase $\text{Bi}_{7.38}\text{Cr}_{0.62}\text{O}_{12+x}$ lässt sich schließen, dass der Sauerstoffpartialdruck von $2 \cdot 10^4$ Pa für einen Ofen an Umgebungsluft außerhalb des Prozessfensters für $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ liegt. Eine Kalzination von keramischen Dünnschichten unter Argonatmosphäre führte in eigenen Versuchen zu röntgenamorphem Material. Die Kristallphase $\text{Bi}_6\text{Cr}_2\text{O}_{15}$ wurde bisher in der Literatur kaum erwähnt, bis auf eine Veröffentlichung von Grins et al. innerhalb der eine erfolgreiche Synthese mittels Mischoxidroute berichtet und eine moderate Sauerstoffionenleitung bei 600 °C festgestellt wurde. Der Einsatz von $\text{Bi}_6\text{Cr}_2\text{O}_{15}$ als Katalysator auf Co_3O_4 Nanopartikeln für photokatalytische Prozesse, weist auf eine potentielle Eignung des Materials für die photovoltaische Anwendung hin.[157] Dies motiviert die Anpassung der Sol-Gel-Synthese an die Stöchiometrie von $\text{Bi}_6\text{Cr}_2\text{O}_{15}$ und dessen Analyse optischer und elektrischer Eigenschaften.

Die Substitution von Fe mit Mn ist motiviert durch die Analyse der Absorption von mittels reaktiver Molekularstrahl-Epitaxie abgeschiedener Dünnschichten. Xu et al. bestimmen die optische Bandlücke von 1.1 eV und verifizieren damit die Simulationsergebnisse von intra-Bandlückenzuständen bei 0.9 eV von Matuso et al. ohne weitere Analyse der vorherrschenden Kristallphase.[158] Sol-Gel-Synthese und Ansätze der Mischoxidroute erlauben die Substitution von Fe mit Mn bis zu Anteilen von $x = 0.25$ bei vernachlässigbarem Auftreten von $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ und BiMn_2O_5 . [159, 160] Der Anteil dieser Sekundärphasen steigt mit zunehmendem Mn Substitutionsanteil, während dem für die Synthese mittels Mischoxidroute zusätzlich $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ auftritt. Die Röntgendiffraktometriedaten in Abbildung 6.27b zeigen das Beugungsmuster der BFO-Kristallstruktur bis zu einem

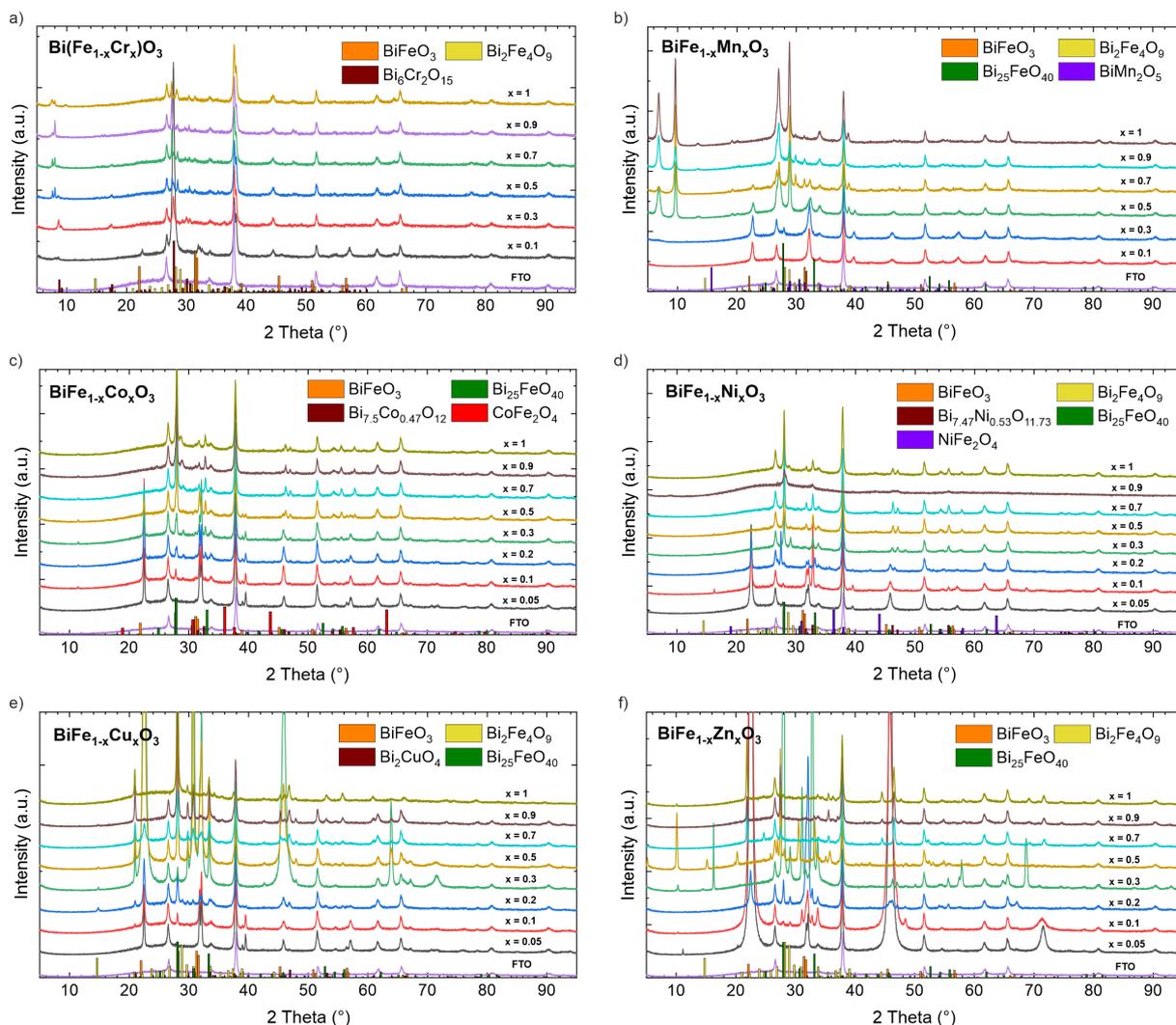


Abbildung 6.27: Röntgendiffraktogramme der synthetisierten Stöchiometrie von B-Platz substituierten BFO-Schichten auf FTO-Substraten. Der Substitutionsanteil der jeweiligen Übergangsmetalle wurde von $x = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$ und $x = 1$ variiert. Zur Substitution von Fe wurde Cr, Mn, Co, Ni und Zn verwendet.

Mn-Substitutionsanteil von $x = 0.3$ und ersten Sekundärphasen-Anteilen bei dieser Stöchiometrie. Die in dieser Arbeit durchgeführte Synthese liefert vergleichbare Ergebnisse zu bisherigen Veröffentlichungen. Weitere Erhöhung des Mn-Anteils führt zu einem mehrphasigen Material und verhindert eine eindeutige Bestimmung der Materialzusammensetzung. Abbildung 6.28a zeigt Rasterelektronenmikroskopaufnahmen des CBS-Detektors von BFO-Dünnschichten variiert Mn-Anteile bei denen der Kontrast innerhalb der Grauwerte u.a. durch unterschiedliche Kristallphasen erzeugt wird.

Die Substitution von Fe mit Co innerhalb von flüssig prozessierten BFO-Schichten wurde von Machado et al. für Co-Substitutionsanteile bis zu $x = 0.3$ mit dem Produkt eines reinphasigen Materials demonstriert.[146] Sales et al. bestätigen bei Synthese mittels Mischoxidroute eine Substitution auf dem B-Platz mit Co bis zu $x = 0.25$ in Verbindung mit der Bildung von $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ und CoFe_2O_4 als sekundär Phasen.[161] Nach Sales et al. führt die Präsenz von CoFe_2O_4 zu verbesserten magnetischen Eigenschaften des Co substituierten BFOs und wird in der Literatur oft fälschlich als Effekt der Co-Substitution interpretiert. Abbildung 6.27c und 6.28b zeigen die Röntgendiffraktogramme und REM-Aufnahmen der innerhalb dieser Arbeit durchgeführten Dünnschichtsynthese in Abhängigkeit des Co-Substitutionsanteils und weist die Präsenz der BFO-Kristallstruktur bis zu $x = 0.5$ nach. Mit zunehmendem Co-Anteil steigt auch der Anteil von $\text{Bi}_{7.5}\text{Co}_{0.47}\text{O}_{12}$, dass in Kombination mit $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ auftritt. Die Bildung von CoFe_2O_4 kann nicht nachgewiesen werden. $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ besitzt halbleitende Eigenschaften, eine optische Bandlücke zwischen 2.4 und 3.4 eV und wurde hinsichtlich photokatalytischer Eigenschaften untersucht.[162–164] Für die Interpretation elektrischer Messdaten kann ein Beitrag dieser Kristallphase nicht ausgeschlossen werden.

Die Kristallphasen der Substitution von Fe mit Ni in BFO der Synthese in dieser Arbeit ähneln denen der Co-Substitution mit dem Unterschied, dass sich die Kristallphase von BFO nur bis zu einem Substitutionsanteil von Ni mit $x = 0.2$ vorhanden ist (siehe Abbildung 6.27d). Ein einphasiges Material liegt nur für die Stöchiometrie bis $x = 0.1$ vor. Ähnlich zu der Co-Substitution kommt es zur Bildung von $\text{Bi}_{7.47}\text{Ni}_{0.53}\text{O}_{11.73}$ in Kombination mit $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Abbildung 6.28c zeigt REM-Aufnahmen der Probenoberflächen für variierte Stöchiometrie. Die Synthese mittels Mischoxidroute von Sales et al. führte zu NiFe_2O_4 neben $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ und $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$. Durch XPS-Analyse konnte bei über die Sol-Gel-Route synthetisiertem Ni substituiertem BFO der Valenzzustand 2+ der Ni-Atome in dem getesteten Stöchiometriebereich bis $x = 0.1$ vorliegt. Es wurden keine sekundären Kristallphasen identifiziert.[165, 166]

Aus den Röntgendiffraktogrammen in Abbildung 6.27e wird für die Substitution von Fe mit Cu ersichtlich, dass diese mit einer bestehenden BFO-Kristallstruktur bis zu einem Cu-Substitutionsanteil bis $x = 0.2$ möglich ist. Ein reinphasiges Material liegt nur bis zu einer Substitution von $x = 0.05$ vor. Die REM-Aufnahmen in Abbildung 6.28d zeigen mit erhöhtem Substitutionsanteil eine verstärkte Ausbildung von sekundären Kristallphasen durch auftretende Grauwert-Kontraste innerhalb der abgebildeten CBS-Detektor-Bilder. Besonders für die Stöchiometrie $x = 0.3$, 0.5 und 0.9 sind in den REM-Aufnahmen helle

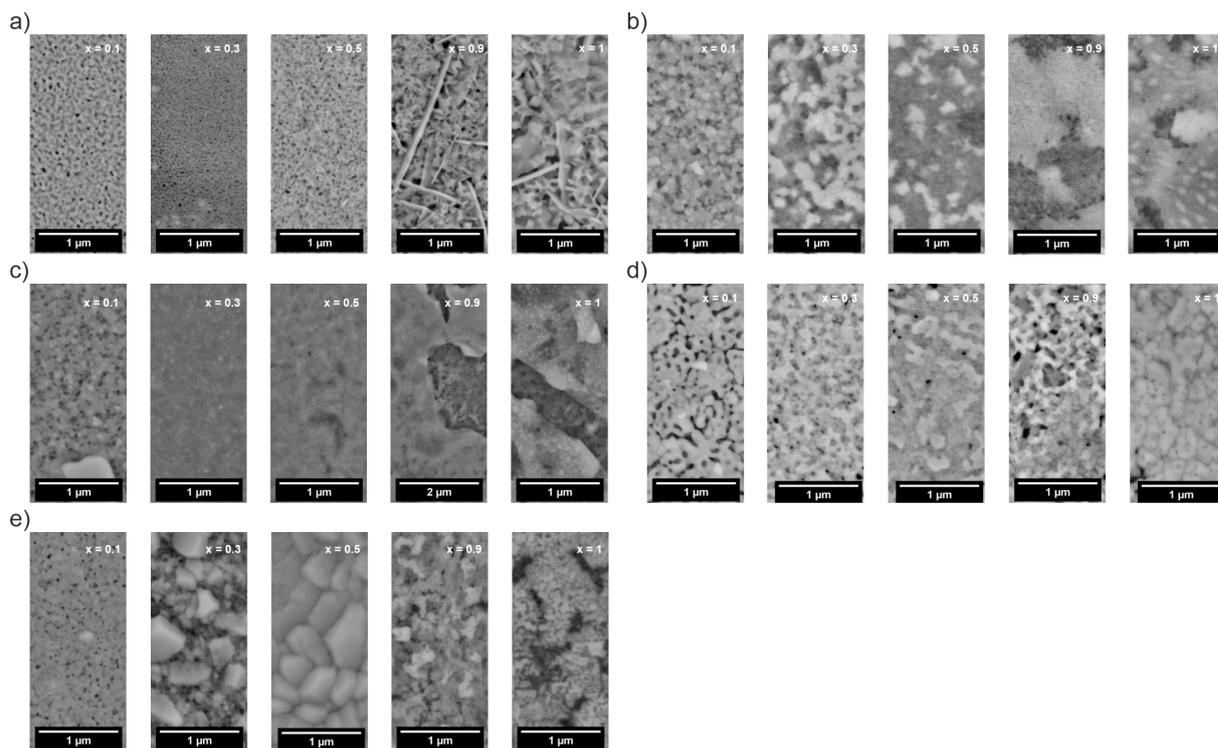


Abbildung 6.28: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der Mikrostrukturen von (a) Mn, (b) Co, (c) Ni, (d) Cu und (e) Zn substituierten BFO-Dünnschichten auf FTO-Substraten. Die gezeigten Bilder wurden mit dem CBS-Detektor aufgezeichnet und stellen Materialkontrast dar.

Domänen innerhalb einer dunkleren Matrix zu erkennen. Dieses Synthesergebnis entspricht den erzielten Produkten der Sol-Gel-Synthese von Priya et al. mit Substitution von Bi und Fe mit 5 at.% Sm und Cu auf dem A- und B-Platz der BFO-Einheitszelle.[167] Die in dieser Arbeit synthetisierten keramischen Dünnschichten weisen neben Spuren der Sekundärphase $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ bei steigenden Cu-Anteilen die Bildung von Bi_2CuO_4 auf. Bi_2CuO_4 gehört zu der Klasse der Kuprate, die im Bereich der Niedertemperatur-Supraleiter bezüglich ihrer Eigenschaften untersucht wurden.[168] Die Energien des Valenz- und Leitungsbandes werden durch die O-2p und Cu-3d-Orbitale definiert und ergeben eine indirekte Bandlücke dieses Materials von 2.4 eV.[169, 170] Zusätzlich existieren weitere Veröffentlichungen niedrigerer optischer Bandlücken im Bereich von 1 bis 1.7 eV, die aufgrund der angewandten Methode zur Bestimmung des Wertes die optische Bandlücke stark unterschätzen.[171, 172]

Das letzte hier betrachtete Übergangsmetall zur B-Platz-Substitution innerhalb der Kristallstruktur von BFO ist Zn. In der Literatur finden sich Veröffentlichungen die eine bevorzugte Bildung von $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ mit zunehmendem Zn Anteil von $x = 0.1$ bis $x = 0.25$ inner-

halb der Produkte der Sol-Gel-Synthese feststellen.[173, 174] Die Syntheseprodukte dieser Arbeit weisen die Kristallstruktur von BFO bis $x = 0.2$ auf. Dabei liegt $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ als Sekundärphase vor. Mit zunehmender Zn-Substitution nehmen die Anteile von $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ zu. Die REM-Bilder in Abbildung 6.28e zeigen die Mikrostrukturen der Zn-Substituierten BFO-Dünnschichten für die Stöchiometrie $x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.9$ und $x = 1$. Es fällt auf, dass ein besonders ausgeprägtes Kornwachstum in reiner Materialphase für $x = 0.5$ vorliegt und die Stöchiometrie darunter und darüber liegender Zn-Substitutionsanteile eindeutig Anteile mehrerer Kristallphasen aufweist.

Die Analyse der vorliegenden Kristallphasen zeigt auf, dass für die durchgeführten Substitutionen der einzelnen Übergangsmetalle für die Stöchiometrie $x = 0.1$ die B-Platz-Substitution von BFO mit vernachlässigbaren Sekundärphasenanteilen für alle getesteten Übergangsmetalle erreicht werden kann. Für Substitutionsanteile von $x = 0.3$ liegen im Allgemeinen mehrere Kristallphasen vor. Nur für den Fall der Mn-Substitution wird durch den bei $x = 0.3$ auftretenden Gel-Rekristallisationseffekt die elektrische Validierung verhindert. Die Substitution der Übergangsmetalle verursacht auch innerhalb der für reines BFO auftretenden Sekundärphasen $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ und $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ die Substitution von Eisen. Auch hier steht die Bildung von $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, wie schon in Kapitel 6.1 diskutiert, im Zusammenhang mit dem Verlust von Bismut durch den niedrigen Dampfdruck des Oxids. Ausgehend von den Ergebnissen in Kapitel 6.1 bei denen die Bildung von $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ innerhalb der Sol-Gel-Synthese von reinem BFO nicht auftrat, führt der Nachweis von $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ bei Substitution von Fe mit Mn und Zn zu dem Schluss, dass die Substitution dieser Übergangsmetalle die Bildung dieser Sekundärphase begünstigt. Die Substitution von Fe mit Cr, Co und Ni führt zu der Bildung vergleichbarer Sekundärphasen, die der Kristallstruktur von $\text{Bi}_6\text{Cr}_2\text{O}_{15}$ ähnlich sind und in Kombination mit $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ auftreten. Eine Ausnahme bildet die Substitution von Fe mit Cu, die zu der Sekundärphase Bi_2CuO_4 führt.

6.4.2 Absorption, optische Bandlückenbestimmung und elektrische Validierung

Mit dem Wissen über die in den keramischen Dünnschichten vorliegenden Kristallphasen werden nach Kapitel 3.7 die Bestimmung des Beginns der Absorption und der optischen Bandlücke mittels einer Boltzmann-Kurvenanpassung nach der Methode von Zanatta et al. auf Basis der Absorptionsspektren in Abbildung A.1 durchgeführt.[35] Im Vergleich der in Abbildung 6.29 dargestellten Werte für Onset und optische Bandlücke fällt auf, dass die Onset-Werte in Abhängigkeit des Übergangsmetalles sowohl steigen als auch

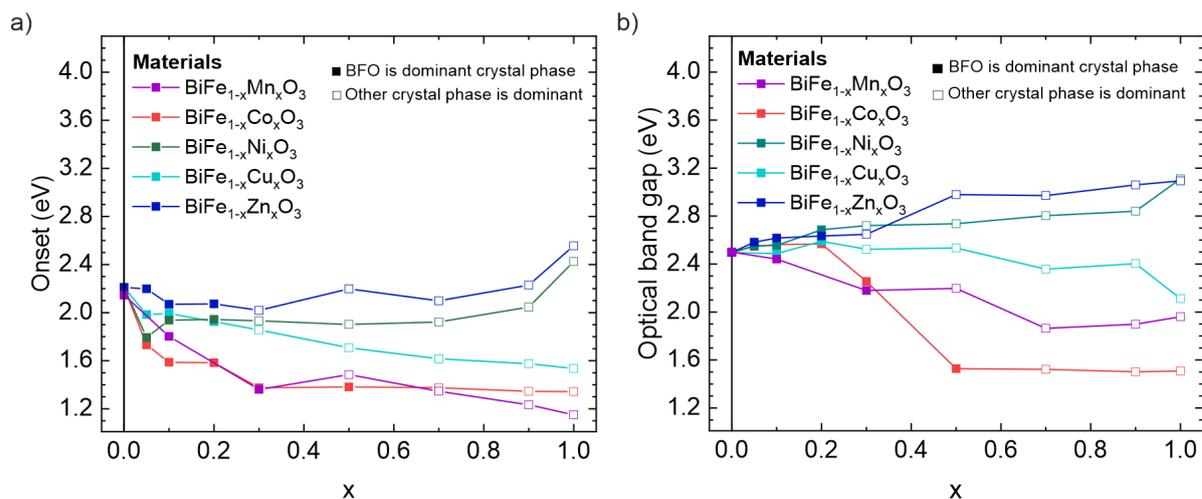


Abbildung 6.29: Übersicht der ermittelten Absorptions-Onsets und optische Bandlücken für B-Platz substituiertes BFO. (a) Über einen Schwellwert von 0.03 bestimmte Onset-Werte des Absorptionsspektrums der Materialkombination. (b) Nach der Methode von Zanatta et al. ermittelte Werte der optischen Bandlücke.[35] Ausgefüllte und offene Quadrate repräsentieren eine dominante BFO-Kristallphase bzw. die Dominanz sekundärer Kristallphasen.

fallen können. Die optischen Bandlücken liegen dagegen bei B-Platz-Substitution unter $x = 0.3$ um 2.6 eV, mit der Ausnahme von Mn- und Co-Substitution bei $x = 0.3$. Aus der Literatur und Kapitel 4.4 sowie 6.3 ist bekannt, dass die Bandlücke von BFO sich bei 2.67 eV befindet und die Absorption des Materials im Bereich um 2.5 eV durch die Dichte vorhandener Sauerstoffleerstellen beeinflusst wird.[137–139, 175] In diesem Zusammenhang fällt auf, dass die Werte der Absorptions-Onsets von Ni und Zn substituiertem BFO mit zunehmendem Substitutionsanteil erhöht werden. Dies entspricht Ergebnissen von Liu et al. die selbigen Trend bei Zn substituiertem BFO festgestellt haben.[176] Die Substitution von Fe mit Mn, Co und Cu hingegen führt zu einer Verringerung der Onset-Photonenenergie der Absorption. In dem nicht von sekundären Kristallphasen dominierten Bereich der Substitution bis $x = 0.3$ liegt nur für die Substitution von Fe mit Mn und Co eine Verringerung der optischen Bandlücke vor. Für die Substitution von Fe mit Cu verringern sich die Werte mit erhöhtem Substitutionsanteil und damit stärkerer Ausprägung der Bi₂CuO₄-Phase. Die Substitution von Fe mit den anderen getesteten Übergangsmetallen führt zu einer Erhöhung der optischen Bandlücke. Die beobachteten Trends der Onset- und Bandlückenwerte unterstützen die Interpretation von Matsuo et al. das B-Platz-Substitution als gezieltes Design von Intra-Bandlückenzuständen verstanden werden muss und nicht die Lage der Energielevel der als Leitungs- und Valenzband agierenden Fe-3d und O-2p-Orbitale verändert. Die Betrachtung der Onset- und Bandlückenwerte ist nicht in der Lage, die Information, wie viel spektrale Absorption

durch die B-Platz-Substitution hinzugewonnen wird, widerzuspiegeln. Eine Verringerung des Onsets der Absorption ist nicht zwangsläufig mit einer hohen Absorption in diesem Photonenenergiebereich verbunden. Unter einseitiger Betrachtung des Onset-Wertes erscheint eine gesteigerte theoretische spektrale Effizienz des Materials bezogen auf das Sonnenspektrum möglich, allerdings beschränkt sich der spektrale Gewinn durch B-Platz-Substitution von BFO, sofern welcher vorhanden ist, auf den Photonenenergiebereich von 1.5 bis 2.5 eV für die getesteten Übergangsmetalle. Für die Substitution von Fe mit Mn, Co und Cu liegt die Stöchiometrie des höchsten spektralen Gewinns in dem Bereich mehrphasiger Materialien. Trotz der signifikanten Verringerung der Onset-Photonenenergien ist der Zugewinn der Absorption in diesem Bereich der Stöchiometrie von nahezu einphasigem B-Platz substituierten BFO niedrig (siehe Abbildung A.1).

Zur Evaluation des Strombeitrages der durch B-Platz-Substitution gewonnenen Absorption werden EQE-Messungen an keramischen Bauteilen der in Kapitel 6.3 eingeführten Bauteilarchitektur FTO / TiO₂ / BiFe_{1-x}M_xO₃ / MoO_x / Ag durchgeführt. Die Aufnahme der Absorptionsspektren des Schichtstapels FTO / TiO₂ / BiFe_{1-x}M_xO₃ erfolgt vor dem Aufdampfprozess von MoO_x / Ag, gefolgt von der Kennlinienmessung des Bauteils und der Aufnahme der EQE. Abbildung 6.30 zeigt die kombinierte Darstellung aus Absorptionsspektren der Schichtstapel sowie den dazugehörigen EQE-Messungen unter verschiedenen Bias-Bedingungen für die keramischen BFO-Absorber mit B-Platz-Substitution von Fe mit 10 at.% Mn, Co, Ni und Cu. Diese Übergangsmetalle wurden nach dem bei dieser Stöchiometrie nicht auftretenden Gel-Rekristallisationseffekt und der Verringerung der Onset-Photonenenergie ausgewählt. Obwohl die Substitution von Fe mit Mn innerhalb von BFO ausgehend von der optischen Onset- und Bandlückencharakterisierung die vielversprechendste Farberscheinung darstellt, weist die EQE in Abbildung 6.30a eine nach der Methode von Helmers et al. bestimmte Bandlücke von 2.75 eV und zwei darunterliegende EQE-Signalmaxima zentriert um 2.45 und 2.15 eV auf. Der Bereich der Absorption unterhalb von 2.75 eV führt innerhalb der EQE-Messungen zu deutlich geringerer Ladungsträgerextraktion im Vergleich zu der Absorption für Photonenenergien größer 2.75 eV. Die Größenordnung der EQE des Mn substituierten BFO liegt bei 10⁻⁴. Im Vergleich mit der EQE der weiteren B-Platz substituierten BFO-Keramiken aus Abbildung 6.30 ist das Signal eine Größenordnung kleiner. Im Fall des Co substituierten BFO trägt der gesamte Bereich der Photonenenergien von 1.5 bis 4.2 eV innerhalb der EQE in Abbildung 6.30b zu einem Photostrom bei. In der EQE sind zwei, durch ein lokales Minimum bei 2.8 eV getrennte, Photonenenergiebereiche sichtbar. Unter der Annahme, dass es sich um zwei unterschiedliche Bandlücken handelt, lassen sich diese zu 1.64 und

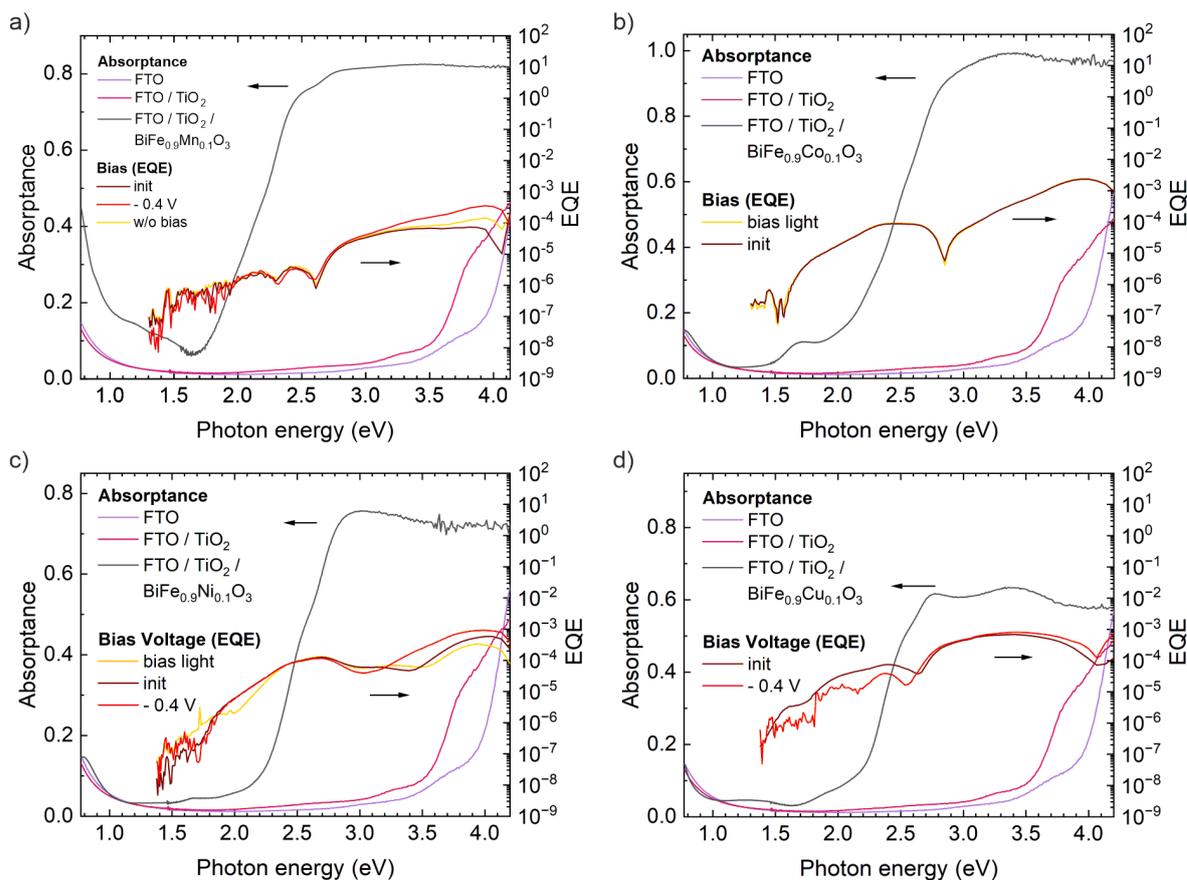


Abbildung 6.30: Kombinierte Darstellung von Absorptionsspektrum der keramischen Dünnschichten und FTO- sowie FTO / TiO₂-Substraten und dazugehörigen EQE-Messungen in initial Zustand des Bauteils und unter AM1.5G Bias-Licht.

2.9 eV bestimmen. Diese Werte weichen von dem von Matsuo et al. per Simulation vorhergesagten Intra-Bandlückenzustand bei 2.7 eV für eine Co-Substitution von BFO ab.[151] Ob eine Unterschätzung der Bandlücke durch die Simulation oder eine Überschätzung durch die Methode nach Helmers et al. vorliegt, ist ohne Zugang zu weiteren Messmethoden wie z. B. XPS oder UPS nicht zu beantworten. Die EQE in Abbildung 6.30c von Bauteilen mit Ni substituiertem BFO weisen im Vergleich zu dem Signalverlauf der Co substituierten BFO-Bauteile kein stark ausgeprägtes lokales Minimum innerhalb des Photonenenergiebereiches von 1.85 bis 4.2 eV auf. Das gesamte Absorptionsspektrum von Ni substituiertem BFO trägt zur Stromgeneration bei. Die Substitution von Fe mit Cu innerhalb von BFO führt in der EQE einer entsprechenden Bauteilarchitektur in Abbildung 6.30d zu drei als Bandlücke interpretierbaren Bereichen. Ein erstes lokales Minimum befindet sich bei 2.8 eV, während dem in dem Bereich niedriger Photonenenergien zwei Werte bei 1.55 und 1.9 eV bestimmt werden können.

Im Kontrast zu den Ergebnissen zu dem Verhalten von BFO-Bauteilarchitekturen unter verschiedenen Bias-Beleuchtungen oder elektrischer Vorspannung während der EQE-Messung aus Kapitel 6.3, führt die EQE-Messung von Bauteilarchitekturen mit B-Platz substituiertem BFO, mit der Ausnahme von Cu substituiertem BFO unter einer Vorspannung von $-0.4V$, zu keiner signifikanten Veränderung der EQE. Tabelle 6.5 listet die bestimmten optischen und elektrischen Bandlücken sowie die Onset-Werte auf und weist auf die Überschätzung der für die Photovoltaik nutzbare Bandlücke eines Materials in Abhängigkeit der Methode der Bandlückenbestimmung hin. Abbildung 6.31 stellt die Verläufe der EQE von Co, Ni und Cu substituiertem BFO dar. Im Vergleich zu der Stöchiometrie mit 10 at.% B-Platz-Substitutionsanteil lässt sich für die Substitution von 30 at.% eine Erhöhung der EQE für den Photonenenergiebereich unterhalb von 2.7 eV feststellen. Für Co-Substitution ist eine Verschiebung des lokalen Signalminimums zu 3.4 eV mit der Erhöhung des Co-Anteils zu erkennen. Bei erhöhter Substitution von Fe mit Ni tritt ein lokales Minimum der EQE bei 3.7 eV in Erscheinung, während dem sich bei Substitution von Fe mit Cu lediglich die Signalamplitude bei gleichbleibendem Verlauf in dem Bereich unterhalb von Photonenenergien von 2.8 eV erhöht. Die Substitution von Fe mit Co, Ni und Cu auf dem B-Platz von BFO führt zu einem erhöhten Strombeitrag unterhalb der Bandlücke von BFO. In dem Fall von Mn-Substitution liegt dieser Beitrag bei einem um zwei Größenordnungen niedrigeren Wert.

Die optische Charakterisierung der Absorptionsveränderung der B-Platz-Substitution in BFO ergibt mit der Ausnahme von Mn-Substitution einen geringen Zugewinn des Absorptionskoeffizienten in dem veränderten Bereich. Die EQE weist nach, dass dieser Absorptionsbereich für Co, Ni und Cu-Substitution auch zur Stromgeneration beiträgt. Zur Funktion des keramischen Absorbers sind dies Voraussetzungen, jedoch ist für die Bewertung der Funktion die Analyse der in Kapitel 2.6 eingeführten charakteristischen Kenngrößen Leerlaufspannung, Kurzschlussstrom, Füllfaktor und Wirkungsgrad nötig. Diese Kennzah-

Tabelle 6.5: Optische und elektrisch bestimmte Werte der Bandlücke B-Platz substituiertes Bismutferrite.

B-Platz Substitution	Sintertemperatur / Sinteratmosphäre	Onset (Abs.) (eV)	Onset (EQE) (eV)	$E_{G,Opt}$ (eV)	$E_{G,EQE}$ (eV)	Haltezeit (h)
Cu (x = 0.1)	500°C / Luft	1.99	1.57	2.49	2.85	3
Co (x = 0.1)	500°C / Luft	1.59	1.67	2.56	2.91	3
Mn (x = 0.1)	500°C / Luft	1.80	1.97	2.44	2.74	3
Ni (x = 0.1)	500°C / Luft	1.48	1.70	2.56	1.86	3
Fe (x = 0)	500°C / Luft	2.15	2.15	2.50	2.79	3

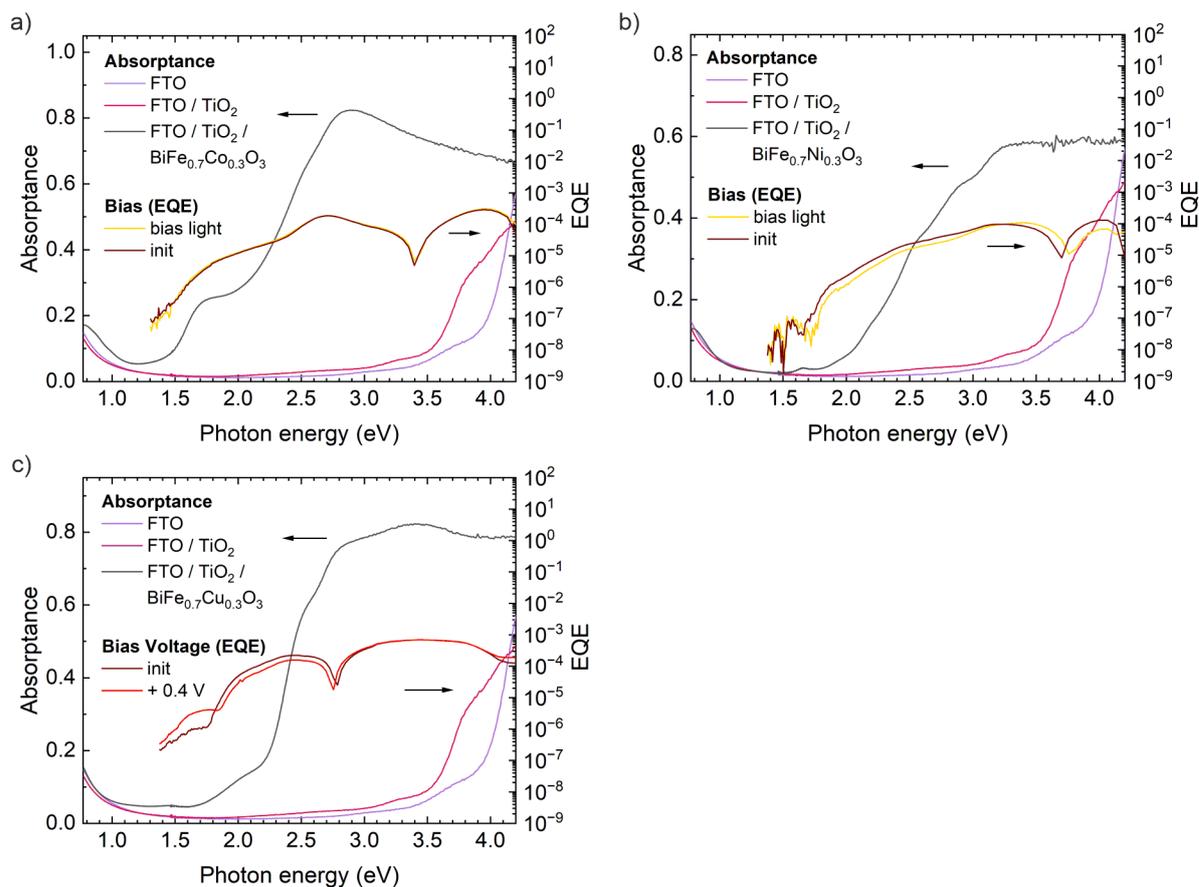


Abbildung 6.31: Kombinierte Darstellung von Absorptionsspektrum der Keramischen Dünnschichten B-Platz substituierten BFOs ($x = 0.3$) und FTO-, sowie FTO / TiO₂-Substraten und dazugehöriger EQE des initialen Bauteilzustands und unter Bias-Beleuchtung (AM1.5G).

len lassen sich aus der charakteristischen Kennlinie der Bauteile ableiten. Aus Kapitel 6.3 ist bekannt, dass je nach Leitfähigkeit des Materials die geometrische Kapazität der Bauteile während der jV-Kennlinien Messung zu elektrodynamischen Ausgleichsströmen führt. Je nach Messgeschwindigkeit und -richtung führt dies zu einer Verfälschung der abgeleiteten Solarzellenparameter. Die Charakterisierung nach dem Messprotokoll in Kapitel 3.3 erlaubt eine Identifikation dieser Effekte durch Variation der Messparameter. Abbildung 6.32 zeigt die charakteristischen jV-Kennlinien von Mn, Co, Ni und Cu substituierten BFO-Bauteilen deren zugehörige EQE in Abbildung 6.30 dargestellt sind. Die Kennlinienmessung wurde in dem Spannungsbereich von -1.5 V bis 1.5 V im Dunkeln, unter AM1.5G (100 mW/cm²) und UV-Beleuchtung ($\lambda = 400$ nm, 100 mW/cm²) durchgeführt. Ein punktsymmetrischer Verlauf der Kennlinie um den Punkt (0 V, 0 μ A/cm²) mit ausgeprägter Hysterese in Abhängigkeit der Spannungsvariationsgeschwindigkeit und der Messrichtung weisen auf überlagertes kapazitives Verhalten innerhalb der Messung

hin (siehe Vergleichsmessungen in Abbildung 6.24 aus Kapitel 6.3). Die Größenordnung der vorhandenen Hysterese für *fast*- und *slow*-Messungen im Vergleich mit dem Verlauf der Dunkelkennlinie lassen indirekte Rückschlüsse auf die Photoleitfähigkeit des Materials zu. Durch eine vorhandene Photoleitfähigkeit können die Ausgleichsströme verursacht durch die angelegte Spannung fließen und führen zu einer verringerten Hysterese innerhalb der Messung. Dies erlaubt eine exakte Bestimmung von Leerlaufspannung und Kurzschlussstrom. Ohne Beleuchtung und damit geringer Leitfähigkeit besitzt die keramische Absorberschicht die Eigenschaften eines Dielektrikums. Die Beleuchtung mit UV-Strahlung stellt einen Extremfall der Ladungsträgeranregung dar und aktiviert die Photoleitfähigkeit des Materials.

In Graph a, b und c der Abbildung 6.32 sind die Kennlinien von Bauteilen Mn substituierten BFOs abgebildet. Ohne Beleuchtung zeigen die *fast*- und *slow*-Kennlinien einen punktsymmetrischen Verlauf und weisen Hystereseverhalten auf. Die Größenordnung der Ströme des Arbeitspunktes bei 0 V liegen bei $\pm 0.9 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ und $\pm 0.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ für die *fast*- und *slow*-Messung. Graph 6.32a zeigt die Kennlinie unter AM1.5G-Beleuchtung. Verglichen mit dem unbeleuchteten Fall in Graph 6.32b weist die Kennlinie über den gesamten Spannungsbereich eine Steigung auf. Diese Veränderung des Kennlinienverlaufs deutet auf eine vorhandene Photoleitfähigkeit hin. Das Hystereseverhalten zwischen den variierten Messgeschwindigkeiten reduziert sich unter Beleuchtung, bleibt aber präsent. Aus der langsam aufgezeichneten Kennlinie in absteigender Messrichtung lassen sich eine Leerlaufspannung von 398 mV sowie ein Kurzschlussstrom von $-0.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ableiten. Tabelle 6.6 listet die Solarzellenparameter dieses Kennlinientyps unter AM1.5G-Beleuchtung für die in dieser Arbeit durchgeführten B-Platz-Substitutionen zum Vergleich der einzelnen Materialderivate. Die unter UV-Beleuchtung gemessenen Kennlinien in Graph 6.32c zeigen näherungsweise den Verlauf eines ohmschen Widerstands und verifizieren damit eine vorhandene Photoleitfähigkeit des Materials. Unter UV-Beleuchtung ist die Hysterese für eine *slow*-Messung nicht mehr vorhanden, jedoch noch präsent innerhalb der *fast*-Messung. Für die hier diskutierte Stöchiometrie von $x = 0.1$ ergab die Kristallphasenanalyse ein reinphasiges Material, jedoch treten mehrere Kristallphasen für die Erhöhung des Mn-Substitutionsanteils auf $x = 0.3$ in Erscheinung. Anhand von Tabelle 6.6 wird ersichtlich, dass die Präsenz mehrerer Kristallphasen in diesem Fall mit einem Verlust von Leerlaufspannung und einer Erhöhung des Kurzschlussstroms verbunden ist.

Die jV-Kennlinien von Bauteilen mit Co substituiertem BFO zeigen ohne Beleuchtung und AM1.5G-Beleuchtung keine Veränderung des Hystereseverhaltens (siehe Graph 6.32d

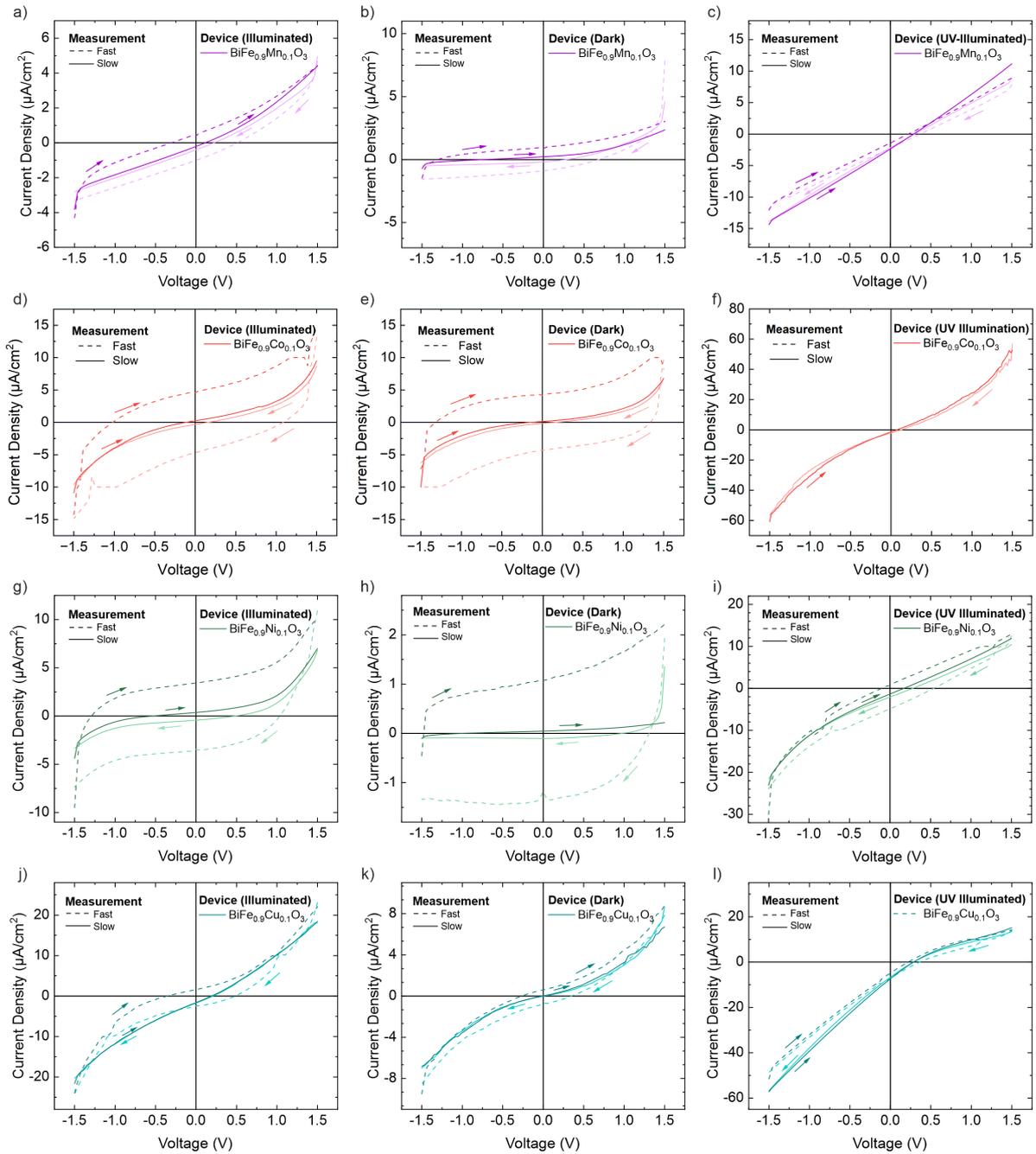


Abbildung 6.32: Charakteristische jV -Kennlinien von Bauteilen mit B-Platz substituiertem BFO als Absorberschicht. Die mit 10 at.% Mn, Co, Ni und Cu substituierten BFO-Bauteile wurden mit schneller (*fast*) und langsamer (*slow*) Messgeschwindigkeit unter AM1.5G-Beleuchtung, im Dunkeln und unter UV-Beleuchtung vermessen. *Fast*- und *slow*-Messungen sind durch gestrichelte und durchgezogene Linien gekennzeichnet. Auf- und absteigende Messrichtung können durch die farbliche Kennzeichnung von hellem und dunklen Farbton, sowie den entsprechenden Pfeilen unterschieden werden.

Tabelle 6.6: Solarzellenkennzahlen der für 3 h bei 500 °C an Sauerstoff und Umgebungsluft gesinterten BiFeO₃ Bauteile mit B-Platz-Substitution von Fe mit Mn, Co, Ni und Cu.

B-Platz Substitution	Sintertemperatur / Sinteratmosphäre	Beleuchtung	V _{OC} (mV)	j _{SC} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	FF (%)	PCE (%)	Haltezeit (h)
Cu (x = 0.1)	500°C / Luft	AM1.5G	209	-1.7	26	$9 \cdot 10^{-5}$	3
Cu (x = 0.3)	500°C / Luft	AM1.5G	182	-0.7	27	$4 \cdot 10^{-5}$	3
Co (x = 0.1)	500°C / Luft	AM1.5G	157	-0.3	45	$1 \cdot 10^{-5}$	3
Co (x = 0.3)	500°C / Luft	AM1.5G	133	-0.5	24	$2 \cdot 10^{-5}$	3
Mn (x = 0.1)	500°C / Luft	AM1.5G	398	-0.2	25	$2 \cdot 10^{-5}$	3
Mn (x = 0.3)	500°C / Luft	AM1.5G	223	-0.4	26	$2 \cdot 10^{-5}$	3
Ni (x = 0.1)	500°C / Luft	AM1.5G	486	-0.4	30	$6 \cdot 10^{-5}$	3
Ni (x = 0.3)	500°C / Luft	AM1.5G	-1	0.0	-	-	3
Fe (x = 0)	500°C / Luft	AM1.5G	261	-3.9	24	$2 \cdot 10^{-4}$	3

und e). Lediglich eine minimale Änderung der Steigung ist für die Kennlinie unter Beleuchtung präsent und lässt eine sehr geringe Photoleitfähigkeit des Materials vermuten. Auch unter UV-Beleuchtung haben die Kennlinien in Graph 6.32f einen punktsymmetrischen Verlauf und sind um eine Leerlaufspannung von 157 mV sowie einen Photostrom von $-0.3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ von dem Ursprung verschoben. Mit erhöhtem Co-Substitutionsanteil von $x = 0.3$ verringert die Leerlaufspannung weiter mit einer Erhöhung des Kurzschlussstroms auf $-0.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (siehe Abbildung 6.33a, b und c). Die für die Stöchiometrie von $x = 0.3$ vorhandenen Sekundärphasen $\text{Bi}_{7.5}\text{Co}_{0.47}\text{O}_{12}$ und $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ haben vermutlich einen negativen Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften des Materials. Die geringe Photoantwort des in dieser Arbeit synthetisierten Co substituierten BFO weist auf eine geringe Eignung des Materials als Solarzellenabsorber hin.

Die Kennlinien in Graph 6.32g und h von Ni substituiertem BFO weisen ausgeprägtes Hystereseverhalten auf. Die kapazitiven Ausgleichsströme innerhalb der *fast*-Messung erhöhen sich von $1.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ohne Beleuchtung zu $3.4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ unter AM1.5G-Beleuchtung. Die Messung unter Beleuchtung mit dem Sonnenspektrum zeigt eine bleibende Punktsymmetrie des Kennlinienverlaufs ohne eine Änderung der Kennliniensteigung. Der Verlauf wird jedoch innerhalb des Spannungsbereiches von -1.5 V bis 1 V und 1 V bis 1.5 V dem Verlauf einer Diodenkennlinie ähnlicher. Die unter UV-Beleuchtung aufgezeichnete Kennlinie zeigt eine deutliche Änderung der Steigung und Reduktion der Hysterese. Für die Stöchiometrie $x = 0.1$ liegt Ni substituiertes BFO reinphasig in der Kristallstruktur von BFO vor und weist eine Photoleitfähigkeit auf. Die Erhöhung der Ni-Substitutionsanteile auf $x = 0.3$ führt zu dem Verlust der Photoantwort des Materials (siehe Abbildung 6.33d, e und f sowie Tabelle 6.6). Durch die Substitution von Fe mit Cu in der BFO-Einheitszelle wird

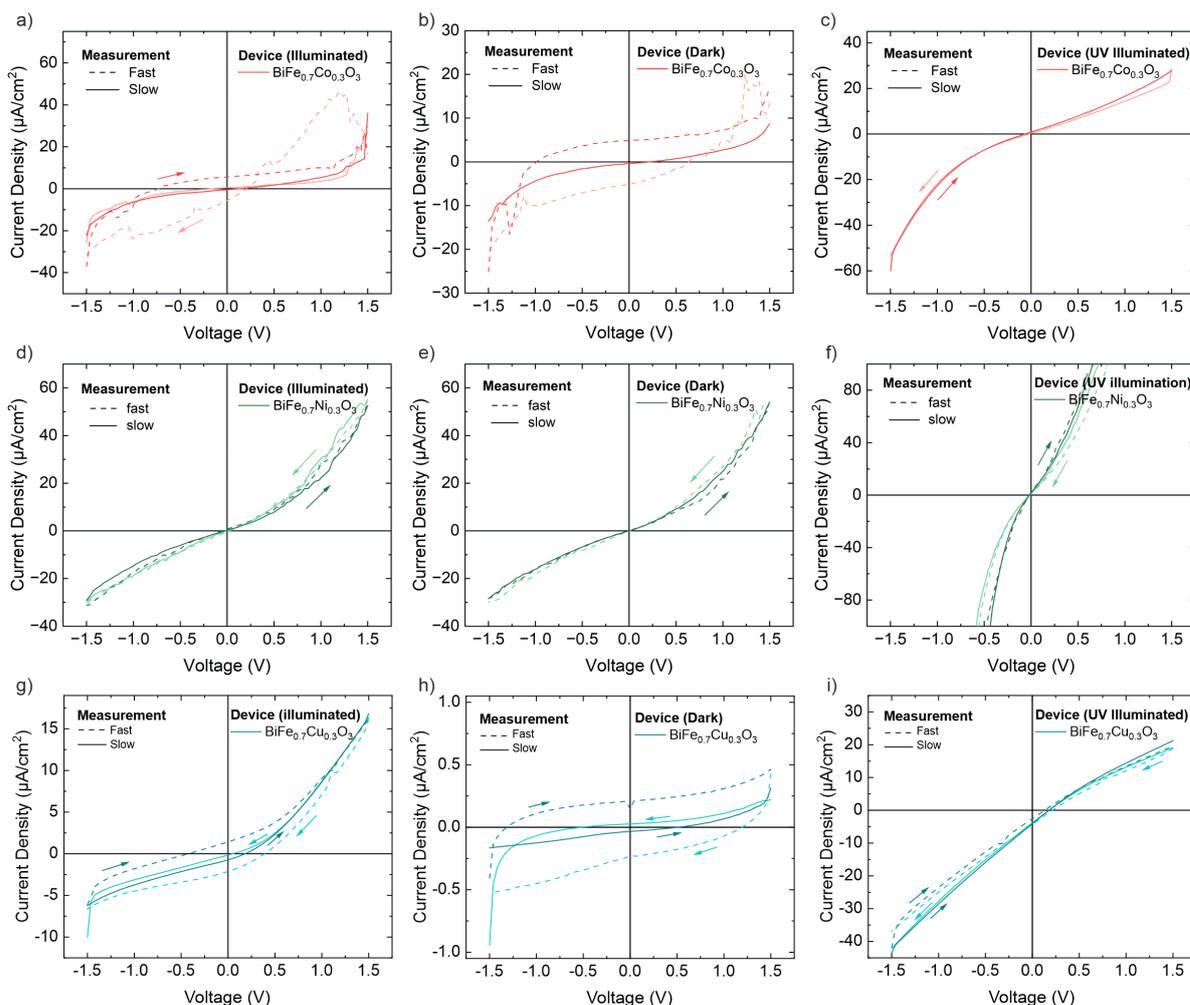


Abbildung 6.33: jV-Kennlinien von Bauteilen mit B-Platz substituiertem BFO als Absorberschicht. Die mit 30 at.% Co, Ni und Cu substituierten Bauteile wurden mit schneller (*fast*) und langsamer (*slow*) Messgeschwindigkeit unter AM1.5G-Beleuchtung, im Dunkeln und unter UV-Beleuchtung vermessen. *Fast*- und *slow*-Messungen sind durch gestrichelte und durchgezogene Linien gekennzeichnet. Auf- und absteigende Messrichtung können durch die farbliche Kennzeichnung von hellem und dunklen Farbton, sowie den entsprechenden Pfeilen unterschieden werden.

bereits unter AM1.5G-Beleuchtung im Vergleich zu den Dunkelkennlinien eine deutliche Verringerung der Hysterese und ein im Vergleich zu den bisher diskutierten B-Platz-Substitutionen der größte Kurzschlussstrom von $1.7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ neben einer Änderung der Kennliniensteigung erreicht. Unter UV-Beleuchtung wiesen die Kennlinien von Cu substituiertem BFO einen zu BFO-Bauteilen aus Kapitel 6.3 ähnlichen Kennlinienverlauf auf. Trotz der Präsenz der Sekundärphase Bi_2CuO_4 hebt sich Cu substituiertes BFO durch die präsenzte Photoleitfähigkeit und der zu niedrigen Photonenenergien erweiterte Absorption als der vielversprechendste Absorber unter den getesteten B-Platz-Substitutionen hervor.

Anhand von Tabelle 6.6 lässt sich jedoch im Vergleich zu BFO durch die Cu-Substitution ein Verlust von 52 mV sowie eine Verringerung des Kurzschlussstromes um $2.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ feststellen.

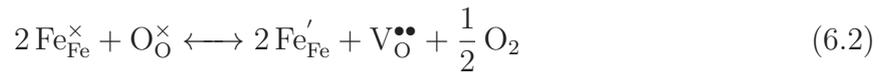
Die Analyse der jV -Kennlinien der veränderten Zielstöchiometrie $\text{Bi}_6(\text{Fe}_{1-x},\text{Cr}_x)_2\text{O}_{15}$ in Abbildung A.2 im Vergleich zu $\text{BiFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ führte zu dem Ergebnis, dass sowohl unter AM1.5G als auch UV-Beleuchtung keine Photoantwort der Materialien festgestellt werden kann. Im Zuge dieser Ergebnisse wurde die Substitution von Fe mit Cr in dieser Arbeit nicht mehr weiter verfolgt.

Im Überblick der elektrischen Eigenschaften der getesteten B-Platz-Substitutionen in BFO zeigt sich abgeleitet von der Steigungsänderung der Kennlinien und Abnahme des Hystereseverhaltens ein Trend abnehmender Photoleitfähigkeit für die Reihenfolge der B-Platz-Substitutionen von Cu, Ni und Mn. Die Größenordnung des während einer *fast*-Messung der jV -Kennlinie fließenden Ausgleichsstromes reduziert sich in der Reihenfolge Ni, Mn und Cu. Da dieser Effekt aufgrund der Bauteilkapazität vorhanden ist, kann der Ursprung neben einer Änderung der Leitfähigkeit durch Beleuchtung auch unter der Annahme konstanter Schichtdicke auf eine durch die Substitution veränderte Dielektrizitätskonstante des Materials zurückzuführen sein. Bauteilarchitekturen mit einer hohen geometrischen Kapazität neigen zu höheren aus der Kennlinie abgeleiteten Leerlaufspannungen. Die Werte aus Tabelle 6.6 folgen dem Trend der Hysteresereduktion mit Verringerung der Leerlaufspannung. Folglich müssen die aus der Kennlinie abgeleiteten Kennwerte für Solarzellen entsprechend kritisch interpretiert werden. Die Eignung einer Keramik für die Anwendung als Absorber in Solarzellen wird nicht nur durch eine geeignete optische und elektrische Bandlücke oder die Präsenz sekundärer Kristallphasen definiert, sondern auch durch die Leitfähigkeit bzw. die Mobilität der Ladungsträger innerhalb des Materials. Sekundäre Kristallphasen können, wie in dem Fall von Cu-Substitution, auch für die Anwendung in der Photovoltaik geeignete Eigenschaften besitzen. Um den Ursprung der beobachteten elektrischen Eigenschaften zu analysieren und zukünftig auch Beeinflussen zu können, wird im folgenden Kapitel der Effekt der vorherrschenden und gezielt verursachten Kristalldefekte innerhalb der über Sol-Gel-Synthese hergestellten Materialien und der B-Platz-Substitution verschiedener Übergangsmetalle diskutiert.

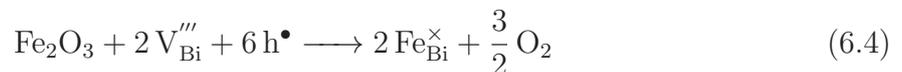
6.4.3 Kristalldefekte in B-Platz substituiertem Bismutferrit und ihr Einfluss auf elektrische Materialeigenschaften

Die halbleitenden Eigenschaften eines Materials werden von dem vorherrschenden Ladungsträgertyp, den Majoritätsladungsträgern, definiert. Die Kristalldefekte in einem kristallinen Material können je nach ihrer Art sowohl Akzeptor- als auch Donator-Zustände verursachen. Dieses Kapitel gibt einen Überblick über die vorherrschenden Kristalldefekte von BFO und ermöglicht damit die Interpretation der beobachteten elektrischen Materialeigenschaften der durchgeführten B-Platz-Substitutionen.

In Kapitel 4 ist bereits Angeklungen, dass die Produkte der Sol-Gel-Synthese generell reich an Kristalldefekten und vor allem eine hohe Dichte an Sauerstoffleerstellen besitzen.[49] Innerhalb von BFO ist die Bildung von Sauerstoffleerstellen anhand von Gleichung 6.2 mit einem Valenzwechsel von Fe^{3+} zu Fe^{2+} verbunden der auch die Absorption des Materials verändert.[137–139, 166]

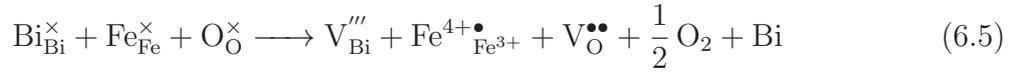


Während der Synthese von BFO zersetzen sich die Metall-Nitrat-Hydrate zunächst in Bismut- und Eisenoxid bevor die Kristallisation von BFO stattfindet. Aufgrund des niedrigen Dampfdrucks von Bi_2O_3 , kann sich die Stöchiometrie des initialen Sol-Ansatzes während der Kalzination des Materials ändern. Mit der Überschreitung einer kritischen Sintertemperatur zersetzt sich BFO nach dem in Kapitel 4.4 diskutierten Phasendiagramm auf Grund des Verlustes von Bismut in $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Dieser Verlust führt in dem BFO-Kristall wie in Gleichung 6.3 notiert, nicht nur zu der Bildung von Bismut-Leerstellen, sondern auch zu Sauerstoffleerstellen. Nach Lahmar et al. können die Bismut-Leerstellen durch Eisenatome auf der Bismut-Position kompensiert werden (siehe Gleichung 6.4).[177]



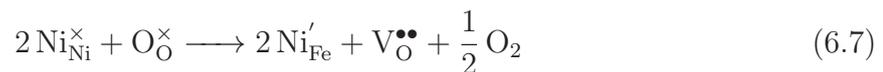
Dieser Kompensationsmechanismus ermöglicht die Bildung der BFO-Kristallstruktur bis zu einem Bismut-Verlust bis zu 17 mol% ohne die Bildung von $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ und zeigt die Defekttoleranz von BFO auf.[95] Rojac et al. wiesen eine weitere Defektspezies an Domänengrenzen nach, die Bismut-Leerstellen durch den Valenzwechsel von Fe^{3+} zu Fe^{4+} kompensiert und damit zu p-leitendem Hopping-Transport beiträgt.[178] Nach Noguchi

et al. ergibt sich damit unter Berücksichtigung aller dominanten Defektkonzentrationen in BFO zu der in Gleichung 6.5 notierten defektchemischen Reaktionsgleichung.[179]



Neben den in Kapitel 6.3 untersuchten Parametern des Sauerstoffpartialdrucks, der Temperatur und der Haltezeit stellt die B-Platz-Substitution von Fe mit einem Übergangsmetall einen chemischen Parameter zur Beeinflussung der sich ausbildenden Kristalldefekte innerhalb von BFO dar. Bisherige Studien in der Literatur legen ihren Fokus auf die Elimination von Leckströmen und den Design multiferroischer Materialeigenschaften von B-Platz substituiertem BFO. Typischerweise werden die Übergangsmetalle anhand ihres Ionenradius nach dem Kriterium der Größe des zu ersetzenden Atoms zu entsprechen ausgewählt. Laut Kharel et al. besteht jedoch keine Stabilisation die den Valenzzustandswechsel von Fe^{3+} zu Fe^{2+} in Abhängigkeit des Ionenradius bei der Substitution von Fe mit Cr, Ti, Mn und Sc in BFO unterdrückt.[149] Die elektrischen und magnetischen Materialeigenschaften sind daher von extrinsischen Parametern, wie Kristalldefekten und Korngrenzen bestimmt. Sowohl Naganuma et al. als auch die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen einen Einfluss des substituierten Elementes auf den Stromtransport innerhalb des Materials.[150] Die Substitution von Fe mit Mn, Cu und Co in BFO unterdrückt im Vergleich zu BFO die Ausbildung eines Leckstroms.

In Abhängigkeit der Valenz des substituierten Elements führt die Substitution der Elemente zu zwei verschiedenen Kompensationsmechanismen. Die Substitution von Fe mit Ni in der Einheitszelle von BFO stellt einen dieser Mechanismen dar. Bezogen auf das Kristallgitter führt die Substitution von Fe^{3+} mit Ni^{2+} zu einem negativen Kristalldefekt und einem fehlenden Elektron, das in Gleichung 6.6 als das Quasiteilchen Loch betrachtet wird. Im Gegensatz zu der klassischen Betrachtungsweise von Halbleitern führt dies nicht zu freien Majoritätsladungsträgern, sondern der BFO-Kristall kompensiert den negativen Kristalldefekt durch die in Gleichung 6.7 notierte Bildung von Sauerstoffleerstellen.[166]



Die Ergebnisse von Kharel et al. zeigen, dass innerhalb der B-Platz-Substitutionen die Valenzen der Substituenten in der Valenz des verwendeten Präkursors vorliegen. Ist dies der Fall, liegt laut der Auflistung der Eigenschaften verwendeter Metall-Nitrat-Hydrate

in Tabelle 4.1 dieser Kompensationsmechanismus über Sauerstoffleerstellen für die Substitution von Fe mit Mn, Co, Ni, Cu und Zn vor.

Die Substitution von Kationen höherer Valenz, wie zum Beispiel Ti^{4+} , wird durch den Einbau von Sauerstoff in das Kristallgitter kompensiert und ist mit einer Reduktion des Leckstroms verbunden.[159, 180] Auf Basis der Ergebnisse von Kapitel 6.3, der beobachteten Leitfähigkeitstrends des B-Platz substituierten BFO und der Sauerstoffleerstellen bildenden Kristalldefekt-Kompensationsmechanismen ist zu folgern, dass der Leitungsmechanismus der BFO-Keramik von der Dichte der vorhandenen Sauerstoffleerstellen bestimmt wird. Die variierenden elektrischen Eigenschaften B-Platz substituiertes BFO-Keramiken weisen auf die unterschiedliche Mobilität von Sauerstoffleerstellen innerhalb der Materialien hin.

Bisher existieren in der Literatur nur theoretische Vorhersagen des Effektes von B-Platz-Substitution auf die Anziehung zwischen Sauerstoffleerstellen und dem substituierten Übergangsmetall. Nach Molekular-Dynamischen-Simulationen von Zhang et al. ergeben sich anhand der Anziehungsenergien zwischen Sauerstoffleerestelle und Übergangsmetall drei Gruppen von Übergangsmetallen mit unterschiedlich stark ausgeprägter Sauerstoffdiffusion bei 727 °C.[181] Der beobachtete Trend bleibt bei einer Extrapolation der Diffusionskoeffizienten zu Raumtemperatur bestehen. Die erste Gruppe der Übergangsmetalle Mg, Mn und Ni als Substituenten von Fe auf dem B-Platz weist hohe Bindungsenergien von Sauerstoffleerstellen auf und verringert dadurch die Diffusion von Sauerstoffleerstellen. Die zwei anderen von Zhang et al. betrachteten Gruppen entsprechen A-Platz Substitutionen von Bi mit Rb und Ba sowie Sr, Na und Ca. Die Substitution von Bi mit Rb und Ba zeigt einen vernachlässigbaren Effekt auf die Sauerstoffdiffusion, während dem Substitution von Bi mit Sr, Na und Ca aufgrund von geringen Bindungsenergien zu Sauerstoffleerstellen die Sauerstoffdiffusion maximieren. DFT-Simulationen von Noguchi et al. bei denen die elektrostatische Anziehung zwischen der Atomposition des Übergangsmetalle und Sauerstoffleerstellen berechnet wurden, zeigen vergleichbare Trends auf.[179] Berechnete Kristallgitter mit Ti-, V- und Cr-Substitution von Fe führen zu elektrostatischer Abstoßung von Sauerstoffleerstellen. Die durch die B-Platz-Substitution eingebrachten Kristalldefekte werden in diesem Fall durch den Einbau von Sauerstoff kompensiert. Im Gegensatz dazu führt die Substitution von Fe mit Mn, Co, Ni und Cu zu starker Anziehung der Sauerstoffleerstellen und verringerter Diffusion. In beiden Fällen der Kompensation der B-Platz-Substitution führt diese zu einer Reduktion des Leckstromes.

Die bisherigen Ergebnisse dieser Arbeit zeigen für die perspektivische Verwendung von B-Platz substituiertem BFO in Solarzellen auf, dass die erzeugten Intra-Bandlückenzustände innerhalb der EQE von Ni, Co und Cu Substitution von Fe in BFO zur Stromerzeugung beitragen, aber der Leitungsmechanismus des Materials stark von der Ausbildung von Sauerstoffleerstellen abhängig ist und nur mit hohen Aktivierungsenergien funktioniert. Der beobachtete Trend der abnehmenden Photoleitfähigkeit von Cu, Ni und Mn substituiertem BFO innerhalb der jV-Kennlinienanalyse verifiziert den vorhergesagten Einfluss der Sauerstoffdiffusion in den Simulationsergebnissen von Noguchi et al. und Zhang et al.. Die vorhergesagte Maximierung der Sauerstoffdiffusion durch Substitution von Bi mit Sr, Na und Ca motiviert eine experimentelle Analyse des Effektes von A- und B-Platz-Substitution, wodurch eine Erweiterung der Absorption zu niedrigen Photonenenergien in Kombination mit erhöhtem Ladungstransport erreicht werden könnte.

6.4.4 Kombinierte A- und B-Platz-Substitution von Bismutferrit mit Calcium und Kupfer

Der Leitfähigkeit erhöhende Effekt der Substitution von Bi mit Ca auf dem A-Platz der BFO-Kristallstruktur wurde von Mao et al. bereits experimentell verifiziert und konnte von Marcel Habrik nach dem in dieser Arbeit entwickelten Herstellungsprozess reproduziert werden.[140] Die Substitution von Bi mit Ca in BFO führt zu einem um den Faktor 1.5 erhöhten Kurzschlussstrom unter AM1.5G-Beleuchtung und einer Steigerung des Kurzschlussstroms um den Faktor 30 unter UV-Beleuchtung im Vergleich zu BFO-Absorberschichten (vgl. Tabelle 6.7 und 6.3). In Kombination dieser Ergebnisse mit den aus Kapitel 6.3 bekannten Effekten der Atmosphäre mit hohem Sauerstoffpartialdruck, Sintertemperatur und Haltezeit, wird die Auswirkung des Sinterns bei 500 °C für 16 h an Sauerstoffatmosphäre und Umgebungsluft für Ca und Cu substituierte BFO-Bauteile

Tabelle 6.7: Aus jV-Kennlinien von Ca substituierten BFO Schichten in Bauteilarchitektur abgeleitete Solarzellenkennzahlen gemessen unter AM1.5G- und UV-Beleuchtung. Die Ergebnisse wurden von Marcel Habrik zur Verfügung gestellt und entsprechen dem Herstellungsprozess in Kapitel 5.3

Substitution	Sinter Temperatur	Illumination	V_{OC} (mV)	j_{SC} ($\mu A/cm^2$)	FF (%)	PCE (%)	Total Hold time (h)
Ca (x = 0.05)	500 °C / Air	AM1.5G	186	-9.4	23	$4 \cdot 10^{-4}$	8
Ca (x = 0.1)	500 °C / Air	AM1.5G	350	-25.5	24	$2 \cdot 10^{-3}$	8
Ca (x = 0.3)	500 °C / Air	AM1.5G	45	-7.7	15	$5 \cdot 10^{-5}$	8
Ca (x = 0.05)	500 °C / Air	UV	190	-143	24	$6 \cdot 10^{-3}$	8
Ca (x = 0.1)	500 °C / Air	UV	592	-315	18	$3 \cdot 10^{-2}$	8
Ca (x = 0.3)	500 °C / Air	UV	204	-113	26	$6 \cdot 10^{-3}$	8

untersucht. Abbildung 6.34 zeigt die kombinierte Darstellung von Absorptionsspektren und EQE-Messungen, aus denen sich der Beginn des EQE-Signals nach Helmers et al. auf 1.6 eV bestimmen lässt.[41] Dieser Wert liegt 0.1 eV über dem von Matsuo et al. per DFT-Simulation vorhergesagten Intra-Bandlückenzustand. Die für A- und B-Platz-Substitution von Bi und Fe mit Ca und Cu ausgebildete Kristallphase folgt dem bereits bekannten Verhalten der Cu-Substitution. Die Substitution von Bi und Fe mit 10 at.% Ca und Cu führt zu der Bildung einer verzerrten BFO-Kristallstruktur ohne sekundäre Kristallphasen. Mit erhöhtem Cu-Substitutionsanteil von 30 at.% tritt Bi_2CuO_4 auf. Die Bildung dieser Kristallphasen ist unabhängig von dem vorherrschenden Sauerstoffpartialdruck während der Kalzination und dem Sintern. Die Analyse der aufgenommenen jV-Kennlinien in Abbildung A.3 liefert niedrige Werte des Kurzschlussstroms in dem Bereich um 1 bis 3 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ unter AM1.5G-Beleuchtung, obwohl eine spektrale Erweiterung stromgenerierender Photonenenergien vorliegt (siehe Tabelle 6.8). Unter UV-Beleuchtung liegt durch die vorhandene und ausreichend aktivierte Photoleitfähigkeit eine Verbesserung des Stromtransports vor und führt zu Kurzschlussströmen um 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Diese Werte liegen unter den erreichten Werten für keramische Bauteile mit reinem BFO. Die erzielten Ergebnisse mit Bauteilen kombinierter A- und B-Platz-Substitution stehen im starken Kontrast zu rein mit Ca auf dem A-Platz substituierten BFO, für das Kurzschlussströme von 25 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ unter AM1.5G und bis zu 315 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ unter UV-Beleuchtung erreicht werden konnten (siehe Tabelle 6.7).

Aus den bisherigen defektchemischen Betrachtungen lässt sich schließen, dass die B-Platz-Substitution von Fe mit Cu innerhalb von BFO einen elektrostatischen Fallenzustand für Sauerstoffleerstellen darstellt und damit der durch Ca-Substitution erzielten Steigerung der Sauerstoffleerstellendiffusion entgegen wirkt. Da alternative Übergangsmetalle mit dem Potenzial für die Absorption von Sonnenlicht attraktive Intra-Bandlückenzustände zu bilden, ein zu Cu ähnliches Sauerstoffleerstellen bindendes Verhalten aufweisen, führt das Konzept, die Effekte von A- und B-Platz-Substitution zu kombinieren, zu einem aus defektchemischer Sicht widersprüchlichem Optimierungsziel.

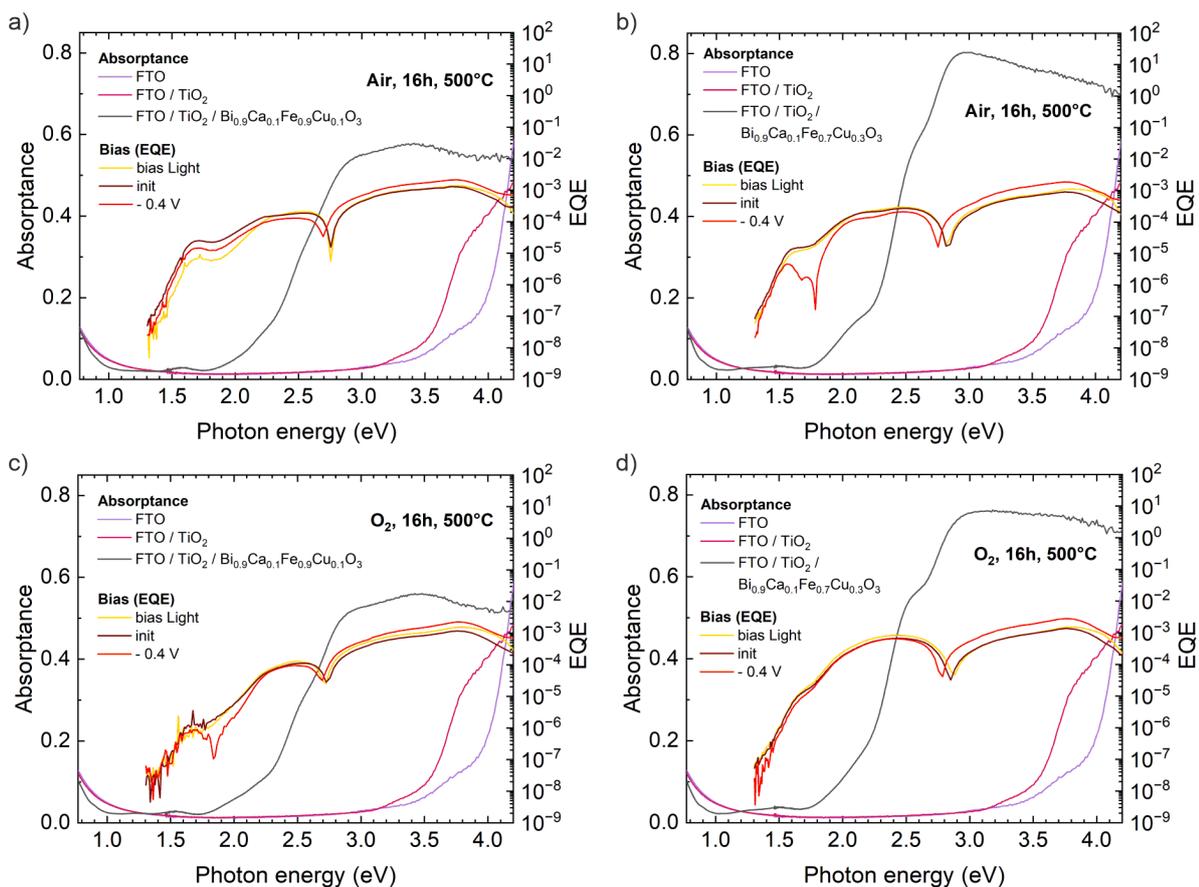


Abbildung 6.34: Kombinierte Darstellung von Absorptionsspektrum der Keramischen Dünnschichten mit Ca- und Cu-Substitution von Bi und Fe auf den A- und B-Plätzen von BFO und der EQE dieser Bauteile. Die Absorptionsspektren von FTO-, sowie FTO / TiO₂-Substraten sind als Referenzspektren abgebildet. Die EQE wurde in dem initial Zustand der Bauteile, unter Bias-Beleuchtung (AM1.5G), sowie unter einer elektrischen Vorspannung von -0.4 V gemessen.

Tabelle 6.8: Solarzellenkennzahlen der für 16 h bei 500 °C an Sauerstoff und Umgebungsluft gesinterten BiFeO₃ Bauteile mit A- und B-Platz-Substitution von Bi und Fe mit Ca und Cu.

B-Platz Substitution	Sintertemperatur / Sinteratmosphäre	Beleuchtung	V _{OC} (mV)	j _{SC} (μA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)	Haltezeit (h)
Cu (x = 0.1)	500°C / Luft	AM1.5G	-57	1.1	22	1 · 10 ⁻⁵	16
Cu (x = 0.1)	500°C / O ₂	AM1.5G	437	-0.7	27	8 · 10 ⁻⁵	16
Cu (x = 0.3)	500°C / Luft	AM1.5G	135	-0.8	26	3 · 10 ⁻⁵	16
Cu (x = 0.3)	500°C / O ₂	AM1.5G	-58	2.7	23	4 · 10 ⁻⁵	16
Cu (x = 0.1)	500°C / Luft	UV	267	-6.8	23	4 · 10 ⁻⁴	16
Cu (x = 0.1)	500°C / O ₂	UV	579	-10.8	24	2 · 10 ⁻³	16
Cu (x = 0.3)	500°C / Luft	UV	538	-10.7	25	1 · 10 ⁻³	16
Cu (x = 0.3)	500°C / O ₂	UV	176	-12.0	26	6 · 10 ⁻⁴	16

7 Zusammenfassung und Ausblick

In den letzten Jahren stieg die Zahl der Veröffentlichungen zu Keramiken, die anhand ihres Reflexionsverhaltens als Absorber empfohlen werden. Die vorliegende Arbeit ermöglicht durch die entwickelte Sol-Gel-Synthese mittels Metall-Nitrat-Hydrat-Präkursoren die Flüssigprozessierung von Keramiken in Dünnschichtform. In dieser Form können die keramischen Absorber hinsichtlich der effizienten Absorption des Sonnenspektrums zu untersucht werden. Die Integration in eine Solarzellenarchitektur erlaubt die Analyse der die Extraktion von Ladungsträgern in Abhängigkeit der Photonenenergie. Damit ist die Identifikation von farbbegebenden aber Ladungsträger bindenden Absorptionsmechanismen innerhalb des Absorptionsspektrums möglich. Das Vorkommen solcher Absorptionsmechanismen eignet sich als zusätzliches Maß zur Bewertung der Eignung keramischer Absorber für die Photovoltaik. Begrenzt durch die Temperatur vollständiger Zersetzung der Metall-Nitrat-Hydrate und der Glasübergangstemperatur des Kalk-Natron-Glases mit FTO-Beschichtung ergibt sich bei der Sol-Gel-Synthese ein Temperaturfenster von 400 bis 550 °C. Für BFO ist dieses Temperaturfenster nicht limitierend, da Temperaturen über 400 °C zur Bildung der Kristallphase ausreichen. Über 600 °C bildet sich durch das Abdampfen von Bismut die Sekundärphase $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ aus.

Die Reduktion der Porosität in flüssigprozessierten keramischen Dünnschichten kann mittels Trocknung durch Diffusion in einer wasserfreien Atmosphäre sowie Pyrolyse zur Elimination der Hygroskopizität des Gel-Films erreicht werden. Je nach Materialkombination muss der Zitronensäureanteil und damit der pH-Wert im Sol entsprechend der Elektronegativität der Metalle angepasst werden, um ein Ausfallen von Metallhydroxid-Komplexen als Feststoff zu unterdrücken. Findet die Fällung statt, führt dies zur Ausbildung von sekundären Kristallphasen.

Zur Integration der BFO-Schichten in eine Solarzellenarchitektur hebt sich TiO_2 als selektives Elektronentransportmaterial aufgrund der chemischen Beständigkeit gegen Wasser und Säuren sowie der Temperaturkompatibilität hervor. Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Ausbildung von kristalliner Anatase-Phase nicht zwin-

gend notwendig für die elektrische Funktion der Dünnschicht ist. Eine auf Titanisopropoxid (TTIP) und Ethanol reduzierte Synthese mit thermischer Behandlung für 1.5 h bei 300 °C, gefolgt von 15 min UV-Beleuchtung erzielt eine gleichwertige elektrische Funktion der Dünnschicht als Elektronentransportmaterial im Vergleich zu bei 500 °C gesinterten TiO₂-Dünnschichten.

Die Ladungstransporteigenschaften von BFO-Dünnschichten in Solarzellenarchitekturen sind dominiert von Kristalldefekten. In Abhängigkeit der Schichtdicke besteht aufgrund der Kristalldefekte eine Änderung des Absorptionsspektrums. Diese Farbänderung steht im Zusammenhang mit dem Valenzwechsel von Fe³⁺ zu Fe²⁺ ausgelöst durch Sauerstoffleerstellen. Der Einbau von Sauerstoff in das Kristallgitter ist Abhängig von Diffusion, die durch die Stellgrößen Temperatur, Konzentration (pO₂) und Zeit beeinflusst werden kann. Die Maximierung der Sauerstoffdiffusion durch Sintern in Sauerstoffatmosphäre kombiniert mit verlängerter Haltezeit auf bis zu 16 h, ermöglicht in EQE-Messungen die gesteigerte Extraktion von Ladungsträgern im Bereich der durch Fe²⁺-Präsenz verursachten Absorption. Die Variation von Haltezeit und Sinteratmosphäre hat in dem vorgegebenen Temperaturfenster einen geringen Einfluss auf die Zahl der Sauerstoffleerstellen, da die Fe²⁺-Absorption weiter vorhanden ist.

Zur effizienten Nutzung des Sonnenspektrums liegt die Absorptionskante von BFO bei zu hohen Photonenenergien. Die B-Platz-Substitution von Fe mit Cr, Mn, Ni, Co und Cu senkt die Photonenenergie der Absorptionskante ab und erlaubt die Absorption von zusätzlichem Sonnenlicht. Die Bandlücke bleibt dabei vorwiegend unverändert, jedoch werden durch die B-Platz-Substitution Intra-Bandlückenzustände erzeugt. Bis zu einem Substitutionsanteil von $x < 0.3$ ist die B-Platz-Substitution mit vernachlässigbaren Fremdphasenanteilen möglich. Eine signifikante spektrale Erweiterung des Absorptionsspektrums durch die B-Platz-Substitution ist jedoch erst bei höheren Absorptionsanteilen vorhanden. Die Substitution von Fe mit Mn zeigt die beste erreichte spektrale Anpassung an das Sonnenspektrum, jedoch weist die EQE in dem erweiterten Spektralbereich nur geringe Ladungsträgerextraktion aus dem Bauteil auf. Im Gegensatz dazu führt die Substitution von Fe mit Cu neben der Ausbildung von BFO zu Bi₂CuO₄ in geringen Anteilen. Die EQE weist Ladungsträgerextraktion in der Größenordnung von Bauteilen mit reinem BFO-Absorber im Bereich des erweiterten Absorptionsspektrums auf. Die Beteiligung von Bi₂CuO₄ hat dabei keinen negativen Effekt. Ein Alleinstellungsmerkmal Cu substituierter BFOs gegenüber der B-Platz-Substitution mit anderen Übergangsmetallen sind die zu BFO ähnlichen Solarzellenkennzahlen der Bauteile. Für alle in dieser Arbeit elektrisch

evaluierten B-Platz-Substitutionen führt die Defektkompensation des Kristalls zu einer verringerten Mobilität der Sauerstoffleerstellen. Dies wirkt sich auf den Ladungstransport innerhalb des Bauteils aus und führt zu einer niedrigen Kurzschlussstromdichte. Die Ergebnisse der Substitution von Fe mit Cu in BFO zeigen, dass neuartige Absorber nicht auf Materialien mit einer Kristallphase beschränkt sind. Das Limit der Sauerstoffdiffusion durch die thermische Beständigkeit des FTO-Substrates könnte durch die Entwicklung eines photonischen Sinterprozesses eliminiert werden. Ein solcher Prozess bietet das Potential höhere Sintertemperaturen ohne die Erhitzung des Substrates zu ermöglichen. Die dabei auftretenden thermisch-induzierten mechanischen Verspannungen zwischen Dünnschicht und Substrat stellen jedoch eine prozesstechnische Herausforderung dar. Zur gezielten Analyse des Ladungsträgertransports in Metall-Oxiden ist die genaue Kontrolle der Sauerstoffpartialdrücke und der Kristalldefektkonzentrationen essentiell. In diesem Punkt bieten epitaktische Schichtdepositionsverfahren im Gegensatz zu der Verbrennungssynthese eines Gels vermutlich eine kontrollierbarere Prozessumgebung.

Danksagung

An erster Stelle möchte ich Apl. Prof. Dr. Alexander Colsmann danken, in dessen Arbeitsgruppe ich meine Promotion durchführen durfte. Die Chance auf einem großen Projekt ohne Finanzierungssorgen für die Laufzeit meiner Promotion in ein neues Thema eintauchen zu dürfen, habe ich ihm zu verdanken. Seine Tipps für das wissenschaftliche Schreiben von Publikationen waren eine große Hilfe. Die Organisationsstruktur der Laborverantwortlichkeiten innerhalb der OPV-Arbeitsgruppe und das Hochhalten von sicherem Arbeiten hat mich geprägt und ist mir für das kommende Arbeitsleben Vorbild.

An zweiter Stelle steht der Dank an Prof. M.J. Hoffmann, der mir in dem Rahmen dieser Arbeit sämtliche relevante Laborinfrastruktur des IAM-KWT zur Verfügung gestellt hat, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Diskussionen mit Ihnen und die Betriebsausflüge des IAM-KWT werde ich in guter Erinnerung behalten. An dritter Stelle möchte ich Prof. B. Holzapfel für die spontane Übernahme des Korreferats und die Ermöglichung meines Prüfungstermins im Januar danken. Weiter möchte ich den Kollegen am IAM-KWT für ihre Unterstützung und Geduld danken, wenn ich gerade mal wieder nicht an zwei Orten gleichzeitig sein konnte. Insbesondere erwähnt seien hierbei Moritz Braun, Dominik Creek, Ali Sabir, Manuel Hinterstein, Claudia Bucharsky und Günter Schell. Auch Prof. Uli Lemmer sei gedankt für Unterstützung und Zugang zu Equipment des LTI-Reinraumes. Besonderer Dank gilt auch Rainer Nast vom ITEP, der die Laserstrukturierung von FTO-Substraten zusammen mit mir entwickelt und in regelmäßigen Abständen durchgeführt hat. Die Laserstrukturierung und die unkomplizierte Terminfindung war sehr wertvoll für diese Arbeit.

Die Studierenden Clemens Feucht, Moritz Lauser, Marc Wipfler, Moritz Götz, Marcel Habrik und Linus Brauer haben im Rahmen ihrer Abschlussarbeiten in großem Maße zu dem Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Besonders bedanken möchte ich mich auch bei Olivia Wenzel und Alexander Zintler, die mir die Techniken der Rasterelektronenmikroskopie erklärt und mit mir Ergebnisse sowie Problemstellungen diskutiert haben. Diese Diskussionen haben mich oft um einiges weiter gebracht. Neben Yohanes Pramudya, als

Ansprechpartner für DFT-Simulationen mit Bezug zu meiner Arbeit, möchte ich mich bei allen Beteiligten des KeraSolar Projektes für Diskussionen, Feedback und Unterstützung bedanken. Als Träger des KeraSolar Projektes gilt der Carl Zeiss Stiftung besonderer Dank für die Finanzierung dieser Doktorarbeit.

Nun gilt der Dank allen Kollegen innerhalb der Arbeitsgruppe Colsmann, sowie Markus Matz und Sarah Pallox und allen anderen im Großraumbüro R302 des MZE, die in Motivationslöchern immer für ein Schwätzchen parat waren. Die gute Gesellschaft unter allen Kollegen und Studenten der Arbeitsgruppe während der unzähligen Mittagessen beim Waldemar, Habibi, KoeriWerk und in der Mensa werde ich vermissen.

Liebe Eltern ich schätze eure Unterstützung mit Rat und Tat sehr! Für mich war eure Tür und euer Ohr immer offen für alles Durchlebte. Mir so einiges von der Seele zu quatschen hat oft gut getan. Zum Schluss möchte ich meiner Frau Helena danken, die mich ermutigt und mit Neugier immer wieder für mein Thema begeistert hat. Ich bin so Dankbar für deine Unterstützung und Geduld!

Simon Petrick

Abkürzungsverzeichnis

V_{OC} Leerlaufspannung (engl. open circuit voltage)

j_{SC} Kurzschlussstrom (engl. short circuit current)

FF Füllfaktor (engl. fill factor)

PCE Wirkungsgrad (engl. power conversion efficiency)

ETL Elektronentransportschicht (engl. electron transport layer)

HTL Lochtransportschicht (engl. hole transport layer)

LS Beleuchtung von Proben vor der Messung (engl. Lightsoaking)

FTO Fluor-dotiertes Zinnoxid (engl. flourine doped tin-oxide)

SLG Kalk-Natron-Silikatglas (engl. soda lime glass)

TiO₂ Titandioxid

TTIP Titanisopropoxid

EtOH Ethanol

BFO Bismutferrit (BiFeO₃)

XRD Röntgendiffraktometrie (engl. x-ray diffraction)

DTA Differential Thermoanalyse

TGA Thermogravimetrische Analyse

SEM Rasterelektronenmikroskopie (engl. scanning electron microscopy)

ETD Everhard-Thornley Detektor

CBS Circular Backscatter Detector

TEM Transmissions Elektronenmikroskopie (engl. transmission electron microscopy)

XPS Röntgenphotoelektronenspektroskopie

UPS Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie

A Appendix

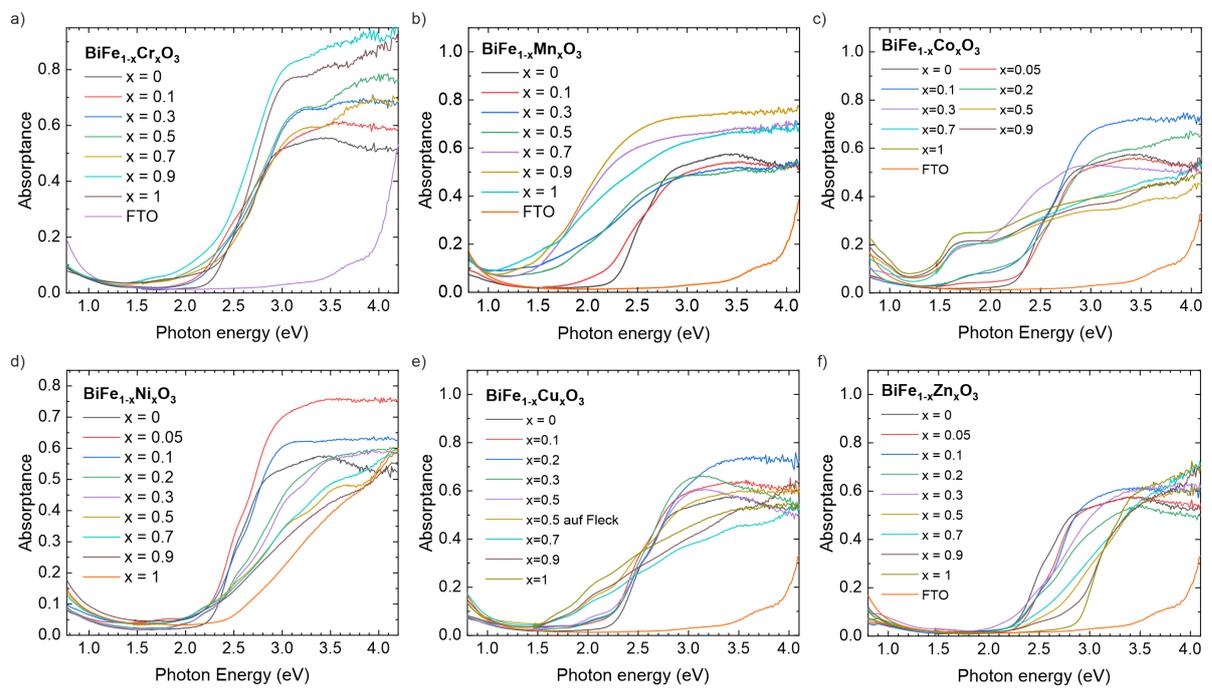


Abbildung A.1: Absorptionsspektren der einzelnen Materialstöchiometrien für die zur B-Platz Substitution verwendeten Übergangsmetalle der ersten Reihe des Periodensystems. Das Absorptionsspektrum von FTO ist als Referenz für die keramischen Dünnschichten auf dem FTO Substrat abgebildet.

Tabelle A.1: Überblick über verschiedene in der Literatur veröffentlichte Syntheserouten für TiO₂ sortiert nach in dieser Arbeit definierten Schlüsselparametern der Synthese. In der Auflistung werden folgende Abkürzungen verwendet: Light Loading (LS), Atomic Layer Depositon (ALD) und Photovoltaik (PV).[77–79, 108, 109, 126, 182–190]

Reference	Physical state	Formulation	pH adjustment	Time	Hydrolysis	Calcination Temperature	Crystal phase	UV-Treatment	Application
Yazid et al., 2019	Thin-film	TTIP in H ₂ O	<input checked="" type="checkbox"/> 37% HCl in H ₂ O	3h stirring, 48h ageing	In solution	1h @500°C	Anatase & Rutile	No	Photodegradation, dipcoating
Wu et al., 2013	Thin-film	TTIP in IPA, H ₂ O, EtOH	<input checked="" type="checkbox"/> 37% HCl in H ₂ O	1h stirring	1h in solution	3h @ 450°C	Anatase	No	Photodegradation
Fischer et al., 2017	Nano particles on membrane	TTIP in H ₂ O	<input checked="" type="checkbox"/> 37% HCl	4h stirring	In solution	20h @ 25–130°C	Anatase, Rutile, Brookite	No	Photodegradation
Nadzirah et al., 2017	Thin-film	TTIP in EtOH	<input checked="" type="checkbox"/> Acetic acid	1h stirring @ 85°C	-	30 min @ 400, 500, 600, 700°C	Anatase & Rutile	No	Biosensor, 3x coating, seed crystals
Arango et al., 2000	Thin-film	Titanium-ethoxide in EtOH, H ₂ O	<input checked="" type="checkbox"/> HCl	45min @78°C (vacuum)	-	30min @ 450°C	Anatase	No	OPV
Kim et al., 2006	Thin-film	TTIP in 2-Methoxyethanol	<input checked="" type="checkbox"/> Ethanolamine (basic)	2h @ 80°C, 1h 120°C (Ar)	1h (Air)	10min @ 150°C (N ₂)	Amorph	No	OPV
Eperon et al., 2014	Thin-film	TTIP in EtOH	<input checked="" type="checkbox"/> acidic	-	-	30min @ 500°C	-	No	Perovskite PV
Vivo et al., 2017	Thin-film	TTIP in EtOH TTIP in IPA	<input checked="" type="checkbox"/> HCl	2x 120°C (10 min)	-	30min @ 450°C	Anatase	No	Perovskite PV, compact + mesoporous layer
Lu et al., 2017	Thin-film	Tetra-butyl-titanate in EtOH	<input type="checkbox"/>	-	30 min (Air)	2h @ 500°C	Anatase	No	Perovskite PV, ALD + sol-gel bilayer
Tan et al., 2017	Nano particles	TiCl ₄ with benzylalcohol	<input checked="" type="checkbox"/> Self adjusted	7-21 days @ 40°C	-	24h @ 150°C	Anatase	Long term LS	Perovskite PV
Niederberger et al., 2002	Nano particles	TiCl ₄ with benzylalcohol	<input checked="" type="checkbox"/> Self adjusted	7-21 days @ 40°C, 24h @ 150°C	-	5h @ 450°C	Anatase	No	Photocatalysis
Ma et al., 2018	Thin-film	TTIP in EtOH	<input checked="" type="checkbox"/> HCl	12h @RT	-	30 min @500°C (N ₂)	Anatase	10 min UV	Perovskite PV, TiCl ₄ post-treatment
Ma et al., 2018	Grater-like structured thin-film	TTIP in 2-Methoxyethanol	<input checked="" type="checkbox"/> Acetylacetonate (weak acid)	10 min @ RT	-	30 min @500°C	Anatase	10 min UV	Perovskite PV
Singh et al., 2019	Nano particles	TiCl ₄ with benzylalcohol	<input checked="" type="checkbox"/> Self adjusted	2-12h @ 70°C	-	30min @ 50-250°C	Anatase	UV-Ozone Treatment	Perovskite PV
Singh et al., 2019	Thin-film	Titaniumdiisopropoxide -bis-acetylacetonate in 1-butanol	<input type="checkbox"/>	-	-	30min @ 500°C	Anatase	UV-Ozone Treatment	Perovskite PV, TiCl ₄ post-treatment
Sun et al., 2020	Thin-film	Titaniumdiisopropoxide -bis-acetylacetonate in n-butanol	<input type="checkbox"/>	4h stirring, drying 3min @ 155°C	-	40min @ 500°C	-	No	Perovskite PV
Ho et al., 2017	Thin-film	TTIP in EtOH	<input checked="" type="checkbox"/> HCl	500°C (Air / O ₂) stirring	-	500°C (Air / O ₂)	-	No	Perovskite PV

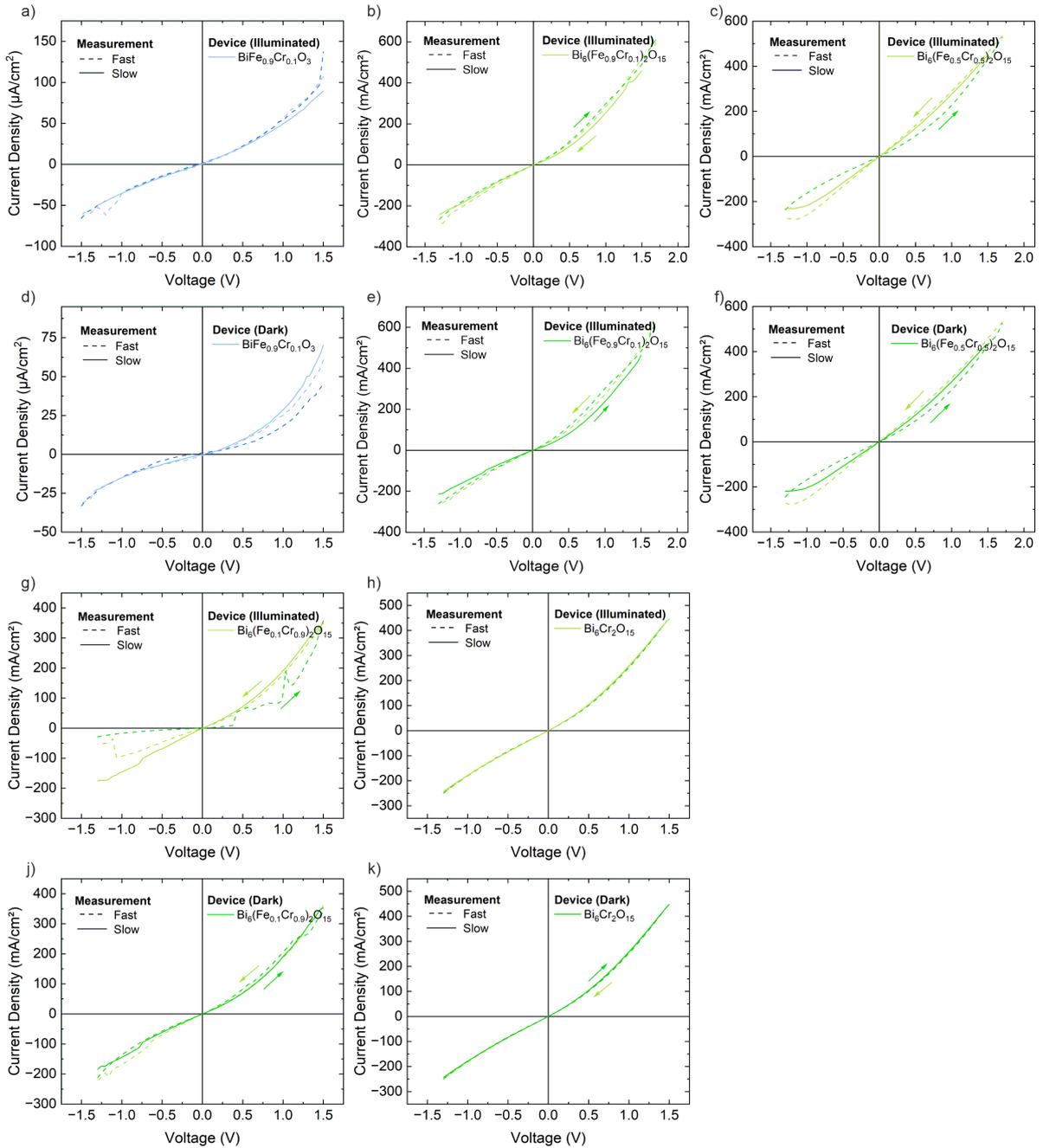


Abbildung A.2: Charakteristische jV-Kennlinien von Cr substituierten BFO Bauteilen. Während der Synthese der in Graph a und d dargestellten Kennlinien wurde die Stöchiometrie von BFO anvisiert. In allen anderen Graphen ist die Synthese an die Kristallphase $\text{Bi}_6\text{Cr}_2\text{O}_{15}$ mit entsprechender Substitution von Cr mit Fe angepasst. Die Bauteile wurden mit schneller (fast) und langsamer (slow) Spannungsvariationsgeschwindigkeit unter AM1.5G Beleuchtung, im Dunkeln und unter UV-Beleuchtung vermessen. Fast- und slow-Messungen sind durch gestrichelte und durchgezogene Linien gekennzeichnet. Auf- und absteigende Messrichtung der Spannungsvariation können durch die farbliche Kennzeichnung von hellem und dunklen Farbton, sowie den entsprechenden Pfeilen unterschieden werden.

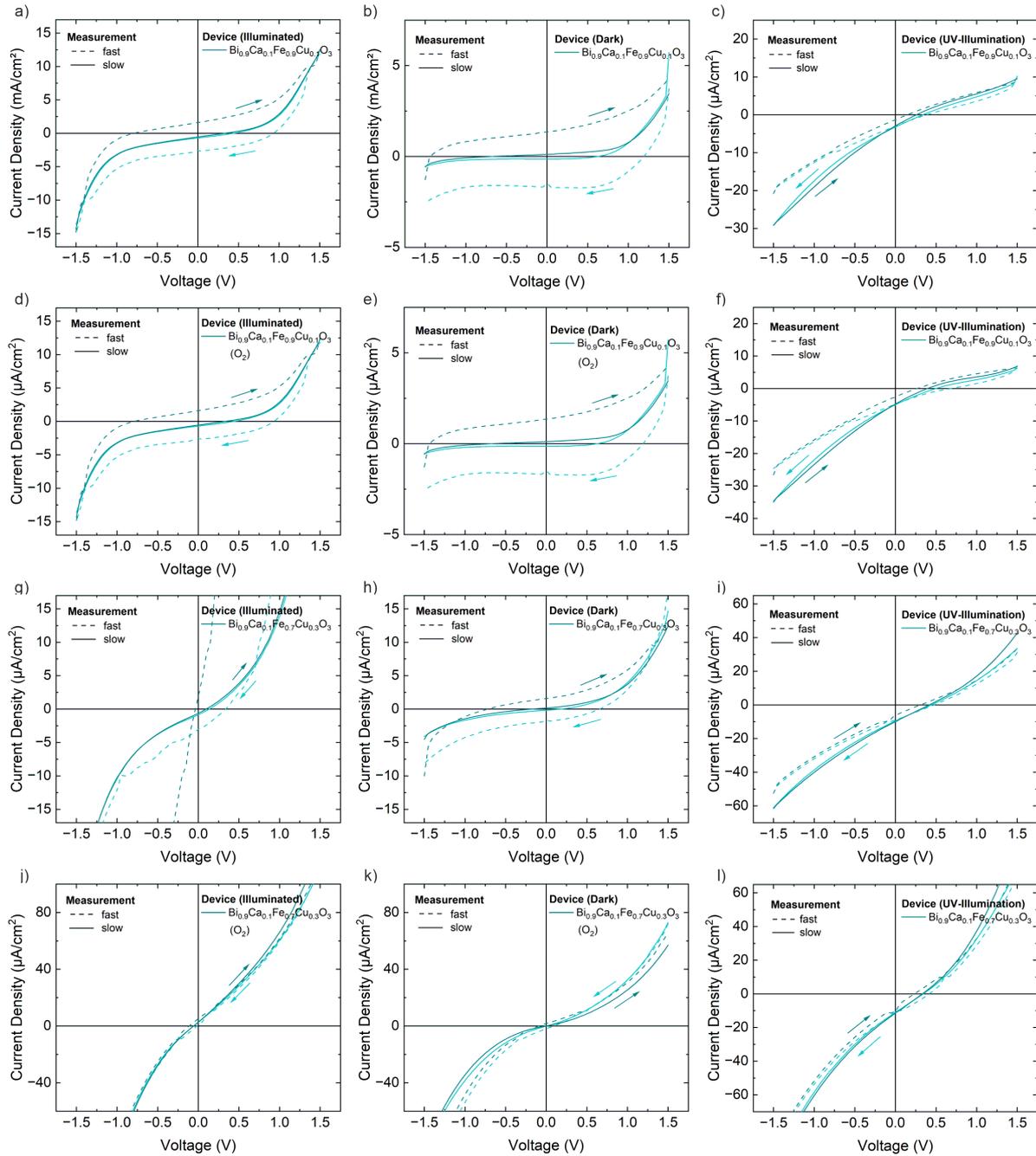


Abbildung A.3: Charakteristische jV-Kennlinien von A- und B-Platz substituierten BFO Bauteilen mit Ca und Cu. Die Bauteile wurden mit schneller (fast) und langsamer (slow) Spannungsvariationsgeschwindigkeit unter AM1.5G Beleuchtung, im Dunkeln und unter UV-Beleuchtung vermessen. Fast- und slow-Messungen sind durch gestrichelte und durchgezogene Linien gekennzeichnet. Auf- und absteigende Messrichtung der Spannungsvariation können durch die farbliche Kennzeichnung von hellem und dunklen Farbton, sowie den entsprechenden Pfeilen unterschieden werden.

Tabelle A.2: Die BFO-Schichten der in dieser Tabelle gelisteten Solarzellenkennzahlen wurden epitaktisch auf das Substrat aufgewachsen.

Photovoltaic heterostructures	V_{OC} (V)	j_{SC} ($\mu A/cm^2$)	Incident light (nm)	Light intensity (mW/cm^2)	PCE (%)	Source
Gr/BFO/ZnO/Gr/ITO	0.675	14500	220	11	7.4	[142]
ITO/ZnO/BFO/Au	0.34	8000	220	11	4.1	[142]
ITO/ZnO/BFO/Au (O2 annealing)	0.67	14500	220	11	5.3	[142]

Tabelle A.3: Die BFO-Schichten der in dieser Tabelle gelisteten Solarzellenkennzahlen wurden von einem gefertigten Materialtarget gesputtert.

Photovoltaic heterostructures	V_{OC} (V)	j_{SC} ($\mu A/cm^2$)	Incident light (nm)	Light intensity (mW/cm^2)	PCE (%)	Source
ITO/ZnO/BFO/Pt	0.165 - 0.225	110 - 430	435	22.3	0.1-0.33	[3]

Tabelle A.4: Die BFO-Bauteile, deren Solarzellenkennzahlen in dieser Tabelle gelistet sind, wurden aus Schichten polierter BFO Pellets angefertigt.

Photovoltaic heterostructures	V_{OC} (V)	j_{SC} ($\mu A/cm^2$)	Incident light (nm)	Light intensity (mW/cm^2)	PCE (%)	Source
ITO/BFO/Au	0.58	5	405	10	0.005	[141]
ITO/BFO Sm/Au	0.7	94	405	10	0.25	[141]

Tabelle A.5: Solarzellenkennzahlen von Bauteilen deren Dünnschichtprozesse in der Literatur veröffentlicht wurden und zu dem in dieser Arbeit entwickeltem Prozess vergleichbar sind.

Photovoltaic Heterostructures	V_{OC} (V)	j_{SC} ($\mu A/cm^2$)	Beleuchtung (nm)	Intensität (mW/cm^2)	Synthese Route	Quelle
FTO/BFO/ITO	0.2	3.6	AM 1.5G	100	2Methoxy	[191]
FTO/BLaFO/ITO	0.2	5.3	AM 1.5G	100	2Methoxy	[191]
FTO/BLaFO/AuNPs/ITO	0.3	18.5	AM 1.5G	100	2Methoxy	[191]
FTO/TiO2/BFO/Spiro/Ag	0.29	62.6	AM1.5G	100	2Methoxy	[145]
FTO/BFO/Au	0.6	0.3	AM1.5G	100	2Methoxy	[192]
FTO/BKFO/Au	0.41	1.3	AM1.5G	100	2Methoxy x12 coating	[192]
FTO/BFO/Au	6.9	6.0	AM1.5G	100	H2O, NaOH slurry 600nm	[147]
STO/LSMO/BFO/Pt Epitaxial Growth	0.186	15600	405	1500	2Methoxy x5 100nm thick	[146]

Tabelle A.6: Liste der Kristallsysteme, Raumgruppen, Gitterparameter a , b und c der Einheitszelle verschiedener Materialien sowie der Winkel α , β und γ innerhalb der Einheitszelle. Die Werte wurden der anorganischen Kristallstrukturdatenbank (ICSD) des Leibniz Institutes in Karlsruhe und der Datenbank des Internationalen Zentrums für Diffraktometriedaten (ICDD) entnommen und mit dem entsprechendem Collection Code gelistet.[96, 193]

Material	Kristallsystem	Raumgruppe	a	b	c	α	β	γ	ICSD Coll.Code
Bi ₆ Cr ₂ O ₁₅	Orthorhombisch	Ccc2	12.302	19.875	5.882	90	90	90	51716
BiMn ₂ O ₅	Orthorhombisch	Pbam	7.546	8.526	5.762	90	90	90	169734
CoFe ₂ O ₄	Kubisch	Fd-3mZ	8,388	8,388	8,388	90	90	90	33181
NiFe ₂ O ₄	Kubisch	Fd-3mS	8,338	8,338	8,338	90	90	90	39030
Bi ₂ CuO ₄	Tetragonal	P4/nccS	8.506	8.506	5.822	90	90	90	202994
Bi _{7.5} Co _{0.47} O ₁₂	Tetragonal	P-421c	7.731	7.731	5.636				PDF 00-049-1762
Bi _{7.47} Ni _{0.53} O _{11.7}	Tetragonal	P-421c	7.721	7.721	5.645				PDF 00-043-0209

Literatur

- [1] I. Klöckl. *Grundlagen, Pigmente und Farbmittel*. De Gruyter, Jan. 2020. ISBN: 9783110649154. DOI: 10.1515/9783110649154. URL: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/9783110649154/html>.
- [2] P. Wöhrle. *Zahnpasta ohne Titandioxid*. 2023. URL: <https://www.br.de/radio/bayern1/zahnpasta-ohne-titandioxid-100.html> (besucht am 08.11.2023).
- [3] Y. Zhang, H. Sun, C. Yang, H. Su und X. Liu. “Modulating Photovoltaic Conversion Efficiency of BiFeO₃-Based Ferroelectric Films by the Introduction of Electron Transport Layers”. In: *ACS Applied Energy Materials* 2.8 (Aug. 2019), S. 5540–5546. ISSN: 2574-0962. DOI: 10.1021/acsaem.9b00722. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsaem.9b00722>.
- [4] B. E. A. Saleh und M. C. Teich. *Fundamentals of photonics*. 2. ed. Wiley series in pure and applied optics. Hoboken, N.J.: Wiley, 2007, S. 289–323. ISBN: 9780471358329. URL: <http://swbplus.bsz-bw.de/bsz253454905cov.htm>.
- [5] D. M. Pozar. *Microwave engineering*. Fourth Edi. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc., 2012. ISBN: 9780470631553. URL: <http://www.loc.gov/catdir/enhancements/fy1210/2011033196-d.html>.
- [6] V. Wesselak und S. Voswinckel. *Photovoltaik*. Bd. 2. Technik im Fokus. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012. ISBN: 978-3-642-24296-0. DOI: 10.1007/978-3-642-24297-7. URL: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-24297-7>.
- [7] NASA und Mysid. *Elektromagnetische Absorption der Erdatmosphäre*. 2009. URL: https://de.m.wikipedia.org/wiki/Datei:Atmosph%7B%5C%22%7Ba%7D%7Dre%7B%5C_%7D-%7B%5C_%7DUndurchl%7B%5C%22%7Ba%7D%7Dssigkeit%7B%5C_%7Ddes%7B%5C_%7DEM-Spektrums.svg (besucht am 08.11.2023).
- [8] D. Kasang. *Atmosphäre (einfach)*. URL: [https://wiki.bildungsserver.de/klimawandel/index.php/Atmosph%7B%5C%22%7Ba%7D%7Dre%7B%5C_%7D\(einfach\)](https://wiki.bildungsserver.de/klimawandel/index.php/Atmosph%7B%5C%22%7Ba%7D%7Dre%7B%5C_%7D(einfach)) (besucht am 08.11.2023).

- [9] P. König und A. Lipp. *Lehrbuch für Forschungstaucher*. 5. Auflage. Hamburg: Institut für Meeresforschung der Universität Hamburg, 2007, S. 22.
- [10] N. Y. Kiang, A. Segura, G. Tinetti, Govindjee, R. E. Blankenship, M. Cohen, J. Siefert, D. Crisp und V. S. Meadows. “Spectral Signatures of Photosynthesis. II. Coevolution with Other Stars And The Atmosphere on Extrasolar Worlds”. In: *Astrobiology* 7.1 (Feb. 2007), S. 252–274. ISSN: 1531-1074. DOI: 10.1089/ast.2006.0108. URL: <http://www.liebertpub.com/doi/10.1089/ast.2006.0108>.
- [11] L. Bergmann, C. Schaefer, M. Fink, R.-D. Heuer, H. Kleinpoppen, K.-P. Lieb, N. Risch, P. Schmüser und W. Raith. *Bestandteile der Materie*. Berlin, New York: Walter de Gruyter, Juni 2003. ISBN: 978-3-11-016800-6. DOI: 10.1515/9783110198003. URL: <https://doi.org/10.1515/9783110198003>.
- [12] T. Schmiermund. *The discovery of the periodic table of the chemical elements. essentials*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2022. ISBN: 978-3-658-36447-2. DOI: 10.1007/978-3-658-36448-9. URL: <https://link.springer.com/10.1007/978-3-658-36448-9>.
- [13] W. Borchardt-Ott und H. Sowa. *Kristallographie*. 7. Auflage. Springer-Lehrbuch. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2018, S. 327–344. ISBN: 978-3-662-56815-6. DOI: 10.1007/978-3-662-56816-3. URL: http://link.springer.com/10.1007/978-3-662-56816-3%7B%5C_%7D13.
- [14] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken und C. Genzel. “Methoden der Röntgenbeugung”. In: *Moderne Röntgenbeugung*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2019, S. 167–234. ISBN: 9783834812193. DOI: http://link.springer.com/10.1007/978-3-8348-8232-5%7B%5C_%7D5.
- [15] W. Demtröder. *Experimentalphysik 3*. Bd. 6. Springer-Lehrbuch August. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010. ISBN: 978-3-642-03910-2. DOI: 10.1007/978-3-642-03911-9. URL: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-03911-9>.
- [16] Ibach und Lüth. *Festkörperphysik*. Bd. 6. Springer-Lehrbuch August. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009, S. 128. ISBN: 978-3-540-85794-5. DOI: 10.1007/978-3-540-85795-2. URL: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-540-85795-2>.
- [17] R. Telle, Hrsg. *Keramik*. Springer Berlin Heidelberg, 2007. ISBN: 978-3-540-63273-3. DOI: 10.1007/978-3-540-49469-0. URL: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-540-49469-0>.

-
- [18] F. A. Kröger und H. J. Vink. *The Chemistry of Imperfect Crystals*. Amsterdam: Amsterdam: North-Holland, 1974.
- [19] U. Guth. “Kröger-Vinks Notation of Point Defects”. In: *Encyclopedia of Applied Electrochemistry*. New York, NY: Springer New York, 2014, S. 1159–1160. ISBN: 978-1-4419-6995-8. DOI: 10.1007/978-1-4419-6996-5_310. URL: http://link.springer.com/10.1007/978-1-4419-6996-5%7B%5C_%7D310.
- [20] H. Rickert. “Fehlordnung in festen Stoffen”. In: *Einführung in die Elektrochemie fester Stoffe*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1973, S. 5–46. DOI: 10.1007/978-3-662-06852-6_2. URL: http://link.springer.com/10.1007/978-3-662-06852-6%7B%5C_%7D2.
- [21] J. Nowotny. *Oxide semiconductors for solar energy conversion : titanium dioxide*. Green chemistry and chemical engineering. Boca Raton, Fla. [u.a.]: CRC Press, 2012. ISBN: 9781439848395; 1439848394; 9781439848463; 1439848467.
- [22] G. H. Bauer. *Photovoltaik - Physikalische Grundlagen und Konzepte*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2023. ISBN: 978-3-662-66290-8. DOI: 10.1007/978-3-662-66291-5. URL: <https://link.springer.com/10.1007/978-3-662-66291-5>.
- [23] H. Röhm. “Ferroelektrizität in Methylammoniumbleiiodid-Soalrzellen”. Doktorarbeit. Karlsruher Institut für Technologie, 2019.
- [24] J. Nelson. “The Physics of Solar Cells”. In: *Imperial College Press* 1.Ausgabe (2003).
- [25] P. Hierrezuelo-Cardet, A. F. Palechor-Ocampo, J. Caram, F. Ventosinos, D. Pérez-del-Rey, H. J. Bolink und J. A. Schmidt. “External quantum efficiency measurements used to study the stability of differently deposited perovskite solar cells”. In: *Journal of Applied Physics* 127.23 (Juni 2020), S. 235501. ISSN: 0021-8979. DOI: 10.1063/5.0011503. URL: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/5.0011503>.
- [26] F. Manger. “Organische Solarzellen: Kolloidale Stabilisierung von organischen Nanopartikeldispersionen durch elektrische Dotierung”. Doktorarbeit. Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2022.

- [27] F. A. Shah, K. Ruscsák und A. Palmquist. “50 years of scanning electron microscopy of bone - a comprehensive overview of the important discoveries made and insights gained into bone material properties in health, disease, and taphonomy”. In: *Bone Research* 7.1 (Dez. 2019), S. 15. ISSN: 2095-6231. DOI: 10.1038/s41413-019-0053-z. URL: <http://dx.doi.org/10.1038/s41413-019-0053-z><http://www.nature.com/articles/s41413-019-0053-z>.
- [28] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. Ritchie, J. H. J. Scott und D. C. Joy. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. New York, NY: Springer New York, 2018. ISBN: 978-1-4939-6674-5. DOI: 10.1007/978-1-4939-6676-9. URL: <https://link.springer.com/10.1007/978-1-4939-6676-9>.
- [29] Ponor. *Teardrop-shaped electron-matter interaction volume and limits to the depths from which each signal type can be emitted or detected*. 2020. URL: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/e/e2/Electron-matter%7B%5C_%7Dinteraction%7B%5C_%7Dvolume%7B%5C_%7Dand%7B%5C_%7Dvarious%7B%5C_%7Dtypes%7B%5C_%7Dof%7B%5C_%7Dsignal%7B%5C_%7Dgenerated%7B%5C_%7D-%7B%5C_%7Dv2.svg (besucht am 08.11.2023).
- [30] A. Nischwitz, M. Fischer, P. Haberäcker und G. Socher. *Bildverarbeitung*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2020. ISBN: 978-3-658-28704-7. DOI: 10.1007/978-3-658-28705-4. URL: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-658-28705-4>.
- [31] N. Otsu. “A Threshold Selection Method from Gray-Level Histograms”. In: *IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics* 9.1 (Jan. 1979), S. 62–66. ISSN: 0018-9472. DOI: 10.1109/TSMC.1979.4310076. URL: <http://ieeexplore.ieee.org/document/4310076/>.
- [32] S. Chen. “Chaotic spread spectrum watermarking for remote sensing images”. In: *Journal of Electronic Imaging* 13.1 (Jan. 2004), S. 220. ISSN: 1017-9909. DOI: 10.1117/1.1631316. URL: <http://electronicimaging.spiedigitallibrary.org/article.aspx?doi=10.1117/1.1631316>.
- [33] D. W. Scott. “On optimal and data-based histograms”. In: *Biometrika* 66.3 (1979), S. 605–610. ISSN: 00063444. DOI: 10.1093/biomet/66.3.605.
- [34] L. Lemos da Silva, K.-Y. Lee, S. Petrick, M. Etter, A. Schökel, C. G. Chaves, N. Oliveira da Silva, K. V. Lalitha, G. Picht, M. J. Hoffmann und M. Hinterstein. “Uncovering the symmetry of the induced ferroelectric phase transformation in polycrystalline barium titanate”. In: *Journal of Applied Physics* 130.23

- (Dez. 2021), S. 234101. ISSN: 0021-8979. DOI: 10.1063/5.0068703. URL: <https://pubs.aip.org/aip/jap/article/158320>.
- [35] A. R. Zanatta. “Revisiting the optical bandgap of semiconductors and the proposal of a unified methodology to its determination”. In: *Scientific Reports* 9.1 (Dez. 2019), S. 11225. ISSN: 2045-2322. DOI: 10.1038/s41598-019-47670-y. URL: <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-019-47670-y><http://www.nature.com/articles/s41598-019-47670-y>.
- [36] Kubelka und Munk. “An Article on Optics of Paint Layers”. In: *Technische Physik* 12.1931 (1931), S. 593–609. ISSN: 15281140.
- [37] A. Sagdeo, A. Nagwanshi, P. Pokhriyal, A. K. Sinha, P. Rajput, V. Mishra und P. R. Sagdeo. “Disappearance of dielectric anomaly in spite of presence of structural phase transition in reduced BaTiO₃: Effect of defect states within the bandgap”. In: *Journal of Applied Physics* 123.16 (2018). ISSN: 10897550. DOI: 10.1063/1.5010870. URL: <http://dx.doi.org/10.1063/1.5010870>.
- [38] B. D. Viezbicke, S. Patel, B. E. Davis und D. P. Birnie. “Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system”. In: *Physica Status Solidi (B) Basic Research* 252.8 (2015), S. 1700–1710. ISSN: 15213951. DOI: 10.1002/pssb.201552007.
- [39] L. Brauer. “Photovoltaische Eigenschaften B-Platz-substituierter Bismutferrit-Dünnschichten”. Bachelor Thesis. Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2023, S. 87.
- [40] F. Urbach. “The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids”. In: *Physical Review* 92.5 (Dez. 1953), S. 1324–1324. ISSN: 0031-899X. DOI: 10.1103/PhysRev.92.1324. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.92.1324>.
- [41] H. Helmers, C. Karcher und A. W. Bett. “Bandgap determination based on electrical quantum efficiency”. In: *Applied Physics Letters* 103.3 (Juli 2013), S. 032108. ISSN: 0003-6951. DOI: 10.1063/1.4816079. URL: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4816079>.
- [42] J. F. Watts und J. Wolstenholme. *An introduction to surface analysis by XPS and AES*. Second edi. Hoboken, NJ: Wiley, 2020. ISBN: 9781119417583/9781119417620; 9781119417644. URL: <https://www.gbv.de/dms/tib-ub-hannover/1668237024.pdf>.

- [43] D. S. Sholl und J. A. Steckel. *Density functional theory : a practical introduction*. Hoboken, NJ: Wiley, 2009. ISBN: 0470373172; 9780470373170. URL: <https://swbplus.bsz-bw.de/bsz306857901cov.jpg>.
- [44] D. Hülsenberg. *Keramik*. Technik im Fokus. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014. ISBN: 978-3-642-53882-7. DOI: 10.1007/978-3-642-53883-4. URL: <https://link.springer.com/10.1007/978-3-642-53883-4>.
- [45] M. Valant, A. K. Axelsson und N. Alford. “Peculiarities of a solid-state synthesis of multiferroic polycrystalline BiFeO₃”. In: *Chemistry of Materials* 19.22 (2007), S. 5431–5436. ISSN: 08974756. DOI: 10.1021/cm071730+. URL: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm071730+>.
- [46] G. L. Yuan, S. W. Or, Y. P. Wang, Z. G. Liu und J. M. Liu. “Preparation and multi-properties of insulated single-phase BiFeO₃ ceramics”. In: *Solid State Communications* 138.2 (2006), S. 76–81. ISSN: 00381098. DOI: 10.1016/j.ssc.2006.02.005.
- [47] IUPAC. “A fluid colloidal system of two or more components, e.g. a protein sol, a gold sol, an emulsion, a surfactant solution above the critical micelle concentration.” In: *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology*. Bd. 577. International Union of Pure und Applied Chemistry (IUPAC), 2014, S. 5727. DOI: 10.1351/goldbook.S05727.
- [48] P. C. Hiemenz und R. Rajagopalan. “Principles of colloid and surface chemistry. 3rd”. In: *Revised and Expanded. Printed by Mareei Dekker (1997)*, S. 105–114.
- [49] A. Varma, A. S. Mukasyan, A. S. Rogachev und K. V. Manukyan. “Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials”. In: *Chemical Reviews* 116.23 (2016), S. 14493–14586. ISSN: 15206890. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00279.
- [50] M. P. Pechini. *Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor*. 1967. URL: <https://patents.google.com/patent/US3330697A/en>.
- [51] M. Kaltschmitt, H. Hartmann und H. Hofbauer, Hrsg. *Energie aus Biomasse*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2016. ISBN: 978-3-662-47437-2. DOI: 10.1007/978-3-662-47438-9. URL: <https://link.springer.com/10.1007/978-3-662-47438-9>.

- [52] E. A. Cochran, K. N. Woods, D. W. Johnson, C. J. Page und S. W. Boettcher. “Unique chemistries of metal-nitrate precursors to form metal-oxide thin films from solution: materials for electronic and energy applications”. In: *Journal of Materials Chemistry A* 7.42 (2019), S. 24124–24149. ISSN: 2050-7488. DOI: 10.1039/C9TA07727H. URL: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C9TA07727H>.
- [53] B. Małecka, A. Łącz, E. Drożdż und A. Małecki. “Thermal decomposition of d-metal nitrates supported on alumina”. In: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 119.2 (Feb. 2015), S. 1053–1061. ISSN: 1388-6150. DOI: 10.1007/s10973-014-4262-9. URL: <http://link.springer.com/10.1007/s10973-014-4262-9>.
- [54] T. Cseri, S. Békássy, G. Kenessey, G. Liptay und F. Figueras. “Characterization of metal nitrates and clay supported metal nitrates by thermal analysis”. In: *Thermochimica Acta* 288.1-2 (Okt. 1996), S. 137–154. ISSN: 00406031. DOI: 10.1016/S0040-6031(96)03037-7. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040603196030377>.
- [55] J. Mu und D. Perlmutter. “Thermal decomposition of metal nitrates and their hydrates”. In: *Thermochimica Acta* 56.3 (Aug. 1982), S. 253–260. ISSN: 00406031. DOI: 10.1016/0040-6031(82)87033-0. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0040603182870330>.
- [56] J. W. Anthony, R. A. Bideaux, K. W. Bladh und M. C. Nichols. *Handbook of Mineralogy*. VA 20151-1. 2. Chantilly (USA): Mineralogical Society of America, 2005, S. 2005.
- [57] U.S. Geological Survey. *Mineral Commodity Summaries*. Techn. Ber. Reston, Virginia: U.S. Department of the Interior, 2021, S. 35. DOI: 10.3133/mcs2021. URL: <https://doi.org/10.3133/mcs2021>.
- [58] F. Enke. *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie : in 3 Bänden*. 3., umgear. Stuttgart: Brauer, Georg, 1975. ISBN: 3432023286.
- [59] H. Schmidt, A. Asztalos, F. Bok und W. Voigt. “New iron(III) nitrate hydrates: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ with $x = 4, 5$ and 6 ”. In: *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications* 68.6 (Juni 2012), S. i29–i33. ISSN: 0108-2701. DOI: 10.1107/S0108270112015855. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1107/S0108270112015855>.
- [60] D. C. Bradley. *Alkoxo and Aryloxo Derivatives of Metals*. Elsevier, 2001. ISBN: 9780121241407. DOI: 10.1016/B978-0-12-124140-7.X5000-2. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780121241407X50002>.

- [61] M. Zabiszak, M. Nowak, K. Taras-Goslinska, M. T. Kaczmarek, Z. Hnatejko und R. Jastrzab. "Carboxyl groups of citric acid in the process of complex formation with bivalent and trivalent metal ions in biological systems". In: *Journal of Inorganic Biochemistry* 182. September 2017 (Mai 2018), S. 37–47. ISSN: 01620134. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2018.01.017. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0162013417306414>.
- [62] M. M. Barbooti und D. A. Al-Sammerrai. "Thermal decomposition of citric acid". In: *Thermochimica Acta* 98 (Feb. 1986), S. 119–126. ISSN: 00406031. DOI: 10.1016/0040-6031(86)87081-2. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0040603186870812>.
- [63] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra und D. P. Gaur. *Metal alkoxides*. London [u.a.]: Acad. Pr., 1978. ISBN: 0121242501.
- [64] Y. Li, T. J. White und S. H. Lim. "Low-temperature synthesis and microstructural control of titania nano-particles". In: *Journal of Solid State Chemistry* 177.4-5 (2004), S. 1372–1381. ISSN: 00224596. DOI: 10.1016/j.jssc.2003.11.016.
- [65] A. Shmakov, O. Korobeinichev, D. Knyazkov, A. Paletsky, R. Maksutov, I. Gerasimov, T. Bolshova, V. Kiselev und N. Gritsan. "Combustion chemistry of $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ in premixed flat burner-stabilized $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ flame at 1 atm". In: *Proceedings of the Combustion Institute* 34.1 (2013), S. 1143–1149. ISSN: 15407489. DOI: 10.1016/j.proci.2012.05.081. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S154074891200082X>.
- [66] P. Buerger, D. Nurkowski, J. Akroyd und M. Kraft. "A kinetic mechanism for the thermal decomposition of titanium tetraisopropoxide". In: *Proceedings of the Combustion Institute* 36.1 (2017), S. 1019–1027. ISSN: 15407489. DOI: 10.1016/j.proci.2016.08.062. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.proci.2016.08.062>
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1540748916304515>.
- [67] C. P. Fictorie, J. F. Evans und W. L. Gladfelter. "Kinetic and mechanistic study of the chemical vapor deposition of titanium dioxide thin films using tetrakis-(isopropoxy)-titanium(IV)". In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 12.4 (Juli 1994), S. 1108–1113. ISSN: 0734-2101. DOI: 10.1116/1.579173. URL: <https://pubs.aip.org/avs/jva/article/12/4/1108-1113/1014666>.

- [68] Z. Fei Yin, L. Wu, H. Gui Yang und Y. Hua Su. “Recent progress in biomedical applications of titanium dioxide”. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 15.14 (2013), S. 4844. ISSN: 1463-9076. DOI: 10.1039/c3cp43938k. URL: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3cp43938k>.
- [69] A. Lavacchi, M. Bellini, E. Berretti, Y. Chen, A. Marchionni, H. A. Miller und F. Vizza. “Titanium dioxide nanomaterials in electrocatalysis for energy”. In: *Current Opinion in Electrochemistry* 28. February (2021), S. 100720. ISSN: 24519111. DOI: 10.1016/j.coelec.2021.100720. URL: <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2021.100720>.
- [70] K. P. Gopinath, N. V. Madhav, A. Krishnan, R. Malolan und G. Rangarajan. “Present applications of titanium dioxide for the photocatalytic removal of pollutants from water: A review”. In: *Journal of Environmental Management* 270. April (Sep. 2020), S. 110906. ISSN: 03014797. DOI: 10.1016/j.jenvman.2020.110906. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301479720308367>.
- [71] S. Nadzirah, S. C. Gopinath, N. A. Parmin, A. A. Hamzah, M. A. Mohamed, E. Y. Chang und C. F. Dee. “State-of-the-Art on Functional Titanium Dioxide-Integrated Nano-Hybrids in Electrical Biosensors”. In: *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 52.3 (2022), S. 637–648. ISSN: 15476510. DOI: 10.1080/10408347.2020.1816447. URL: <https://doi.org/10.1080/10408347.2020.1816447>.
- [72] Q. Zhang, R. Yan, X. Peng, Y. Wang und S. Feng. “TiO_{2-x} films for bolometer applications: recent progress and perspectives”. In: *Materials Research Express* 9.1 (Jan. 2022), S. 012002. ISSN: 2053-1591. DOI: 10.1088/2053-1591/ac4327. URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1591/ac4327>.
- [73] J. Winkler. *Titandioxid : Produktion, Eigenschaften und effektiver Einsatz*. 2., überar. Farbe-und-Lack-Edition. Hannover: Vincentz Network, 2013. ISBN: 978-3-866-30893-0. URL: <http://d-nb.info/1038272998/04>.
- [74] *Mineralienatlas*. 2023. URL: <https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?mineral=Anatas> (besucht am 08.11.2023).
- [75] *Mineralienatlas*. 2023. URL: <https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?mineral=Rutil> (besucht am 08.11.2023).
- [76] *Mineralienatlas*. 2023. URL: <https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?mineral=Brookit> (besucht am 08.11.2023).

- [77] S. Nadzirah, U. Hashim, M. Kashif und S. A. Shamsuddin. “Stable electrical, morphological and optical properties of titanium dioxide nanoparticles affected by annealing temperature”. In: *Microsystem Technologies* 23.6 (2017), S. 1743–1750. ISSN: 09467076. DOI: 10.1007/s00542-016-2913-4.
- [78] S. A. Yazid, Z. M. Rosli und J. M. Juoi. “Effect of titanium (IV) isopropoxide molarity on the crystallinity and photocatalytic activity of titanium dioxide thin film deposited via green sol-gel route”. In: *Journal of Materials Research and Technology* 8.1 (Jan. 2019), S. 1434–1439. ISSN: 22387854. DOI: 10.1016/j.jmrt.2018.10.009. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S223878541830303X>.
- [79] K. Fischer, A. Gawel, D. Rosen, M. Krause, A. Abdul Latif, J. Griebel, A. Prager und A. Schulze. “Low-Temperature Synthesis of Anatase/Rutile/Brookite TiO₂ Nanoparticles on a Polymer Membrane for Photocatalysis”. In: *Catalysts* 7.7 (Juli 2017), S. 209. ISSN: 2073-4344. DOI: 10.3390/catal7070209. URL: <http://www.mdpi.com/2073-4344/7/7/209>.
- [80] M. K. Nowotny, T. Bak und J. Nowotny. “Electrical properties and defect chemistry of TiO₂ single crystal. III. Equilibration kinetics and chemical diffusion”. In: *Journal of Physical Chemistry B* 110.33 (2006), S. 16292–16301. ISSN: 15206106. DOI: 10.1021/jp060623k.
- [81] M. Wu, G. Lin, D. Chen, G. Wang, D. He, S. Feng und R. Xu. “Sol-hydrothermal synthesis and hydrothermally structural evolution of nanocrystal titanium dioxide”. In: *Chemistry of Materials* 14.5 (2002), S. 1974–1980. ISSN: 08974756. DOI: 10.1021/cm0102739.
- [82] B. W. Faughnan und Z. J. Kiss. “Photoinduced Reversible Charge-Transfer Processes in Transition-Metal-Doped Single-Crystal SrTiO₃”. In: *Physical Review Letters* 21.18 (Okt. 1968), S. 1331–1334. ISSN: 0031-9007. DOI: 10.1103/PhysRevLett.21.1331. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.21.1331>.
- [83] T. Bak, J. Nowotny, N. J. Sucher und E. D. Wachsman. “Photocatalytic water disinfection on oxide semiconductors: Part 1 - basic concepts of TiO₂ photocatalysis”. In: *Advances in Applied Ceramics* 111.1-2 (Feb. 2012), S. 4–15. ISSN: 1743-6753. DOI: 10.1179/1743676111Y.0000000036. URL: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/1743676111Y.0000000036>.

- [84] M. K. Nowotny, T. Bak, J. Nowotny und C. C. Sorrell. “Titanium vacancies in nonstoichiometric TiO_2 single crystal”. In: *physica status solidi (b)* 242.11 (Sep. 2005), R88–R90. ISSN: 0370-1972. DOI: 10.1002/pssb.200541186. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pssb.200541186>.
- [85] P. R. Vanga, R. Mangalaraja und M. Ashok. “Effect of (Nd, Ni) co-doped on the multiferroic and photocatalytic properties of BiFeO_3 ”. In: *Materials Research Bulletin* 72 (Dez. 2015), S. 299–305. ISSN: 00255408. DOI: 10.1016/j.materresbull.2015.08.015. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025540815300817>.
- [86] S. Bera, S. Ghosh, S. Shyamal, C. Bhattacharya und R. N. Basu. “Photocatalytic hydrogen generation using gold decorated BiFeO_3 heterostructures as an efficient catalyst under visible light irradiation”. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 194. September 2018 (2019), S. 195–206. ISSN: 09270248. DOI: 10.1016/j.solmat.2019.01.042. URL: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.01.042>.
- [87] N. Anjum, S. N. E. Lamia, M. Y. Arafat, M. Mahboob und M. A. Basith. “Photocatalytic properties of Ti-doped BiFeO_3 bulk and nanoparticles for solar hydrogen fuel generation”. In: *AIP Conference Proceedings* 1980. July (2018). ISSN: 15517616. DOI: 10.1063/1.5044372.
- [88] J. Yin, G. Liao, J. Zhou, C. Huang, Y. Ling, P. Lu und L. Li. “High performance of magnetic BiFeO_3 nanoparticle-mediated photocatalytic ozonation for wastewater decontamination”. In: *Separation and Purification Technology* 168 (2016), S. 134–140. ISSN: 18733794. DOI: 10.1016/j.seppur.2016.05.049. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2016.05.049>.
- [89] S.-W. Chang Chien, D.-Q. Ng, D. Kumar, S.-M. Lam und Z. H. Jaffari. “Investigating the effects of various synthesis routes on morphological, optical, photoelectrochemical and photocatalytic properties of single-phase perovskite BiFeO_3 ”. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 160. June 2021 (Jan. 2022), S. 110342. ISSN: 00223697. DOI: 10.1016/j.jpcs.2021.110342. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2021.110342%20https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002236972100408X>.
- [90] P. Reddy Vanga, R. Mangalaraja und M. Ashok. “Structural, magnetic and photocatalytic properties of La and alkaline co-doped BiFeO_3 nanoparticles”. In: *Materials Science in Semiconductor Processing* 40 (Dez. 2015), S. 796–802. ISSN:

13698001. DOI: 10.1016/j.mssp.2015.07.078. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369800115301141>.
- [91] J. R. Teague, R. Gerson und W. James. “Dielectric hysteresis in single crystal BiFeO_3 ”. In: *Solid State Communications* 8.13 (Juli 1970), S. 1073–1074. ISSN: 00381098. DOI: 10.1016/0038-1098(70)90262-0. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0038109870902620>.
- [92] S. V. Kiselev, R. P. Ozerov und G. S. Zhdanov. “Detection of magnetic order in ferroelectric BiFeO_3 by neutron diffraction”. In: *Soviet Physics Doklady*. Bd. 7. 1963, S. 742.
- [93] J. Wang, H. Zheng, Z. Ma, S. Prasertchoung, M. Wuttig, R. Droopad, J. Yu, K. Eisenbeiser und R. Ramesh. “Epitaxial BiFeO_3 thin films on Si”. In: *Applied Physics Letters* 85.13 (2004), S. 2574–2576. ISSN: 00036951. DOI: 10.1063/1.1799234.
- [94] M. Kumar, K. L. Yadav und G. D. Varma. “Large magnetization and weak polarization in sol-gel derived BiFeO_3 ceramics”. In: *Materials Letters* 62.8-9 (2008), S. 1159–1161. ISSN: 0167577X. DOI: 10.1016/j.matlet.2007.07.075.
- [95] R. Palai, R. S. Katiyar, H. Schmid, P. Tissot, S. J. Clark, J. Robertson, S. A. T. Redfern, G. Catalan und J. F. Scott. “ β phase and $\gamma\beta$ metal-insulator transition in multiferroic Bismuthferrite”. In: *Physical Review B* 77.1 (Jan. 2008), S. 014110. ISSN: 1098-0121. DOI: 10.1103/PhysRevB.77.014110. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.77.014110>.
- [96] *Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)*. 2023. URL: <https://icsd.products.fiz-karlsruhe.de/> (besucht am 08.11.2023).
- [97] R. Morrish, M. Rahman, J. M. MacElroy und C. A. Wolden. “Activation of hematite nanorod arrays for photoelectrochemical water splitting”. In: *ChemSusChem* 4.4 (2011), S. 474–479. ISSN: 1864564X. DOI: 10.1002/cssc.201100066.
- [98] A. Annamalai, A. Subramanian, U. Kang, H. Park, S. H. Choi und J. S. Jang. “Activation of hematite photoanodes for solar water splitting: Effect of FTO deformation”. In: *Journal of Physical Chemistry C* 119.7 (2015), S. 3810–3817. ISSN: 19327455. DOI: 10.1021/jp512189c.

- [99] G. Schwind, F. von Blücher, M. Drass und J. Schneider. “Double ring bending tests on heat pretreated soda-lime silicate glass”. In: *Glass Structures and Engineering* 5.3 (2020), S. 429–443. ISSN: 23635150. DOI: 10.1007/s40940-020-00129-3. URL: <https://doi.org/10.1007/s40940-020-00129-3>.
- [100] Y. Yan, X. Li, R. Dhere, M. Al-Jassim, K. Jones, M. Young und M. Scott. “SiO₂ as barrier layer for Na out-diffusion from soda-lime glass”. In: *2010 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. Bd. 1. IEEE, Juni 2010, S. 002519–002521. ISBN: 978-1-4244-5890-5. DOI: 10.1109/PVSC.2010.5614657. URL: <http://ieeexplore.ieee.org/document/5614657/>.
- [101] G. Schwind, F. von Blücher, M. Drass und J. Schneider. “Experimental investigations on the fracture strength of soda-lime silica glass at elevated temperatures”. In: *ce/papers* 4.6 (Dez. 2021), S. 123–133. ISSN: 2509-7075. DOI: 10.1002/cepa.1631. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cepa.1631>.
- [102] S. L. Triana, Kusumandari und R. Suryana. “Effect of wet etching process on the morphology and transmittance of fluorine doped tin oxide (FTO)”. In: *Journal of Physics: Conference Series* 776.1 (Nov. 2016), S. 012005. ISSN: 1742-6588. DOI: 10.1088/1742-6596/776/1/012005. URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/776/1/012005>.
- [103] S. P. Koiry, P. Jha, P. Veerender, C. Sridevi, A. K. Debnath, A. K. Chauhan, K. P. Muthe und S. C. Gadkari. “An Electrochemical Method for Fast and Controlled Etching of Fluorine-Doped Tin Oxide Coated Glass Substrates”. In: *Journal of The Electrochemical Society* 164.2 (Dez. 2017), E1–E4. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/2.0171702jes. URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/2.0171702jes>.
- [104] V. A. Kotok, V. V. Malyshev, V. A. Solovov und V. L. Kovalenko. “Soft Electrochemical Etching of FTO-Coated Glass for Use in Ni(OH)₂-Based Electrochromic Devices”. In: *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 6.12 (Nov. 2017), P772–P777. ISSN: 2162-8769. DOI: 10.1149/2.0071712jss. URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/2.0071712jss>.
- [105] M. I. Zaki, A. K. Nohman, G. A. Mekhmer und H. A. Mohamed. “Low-temperature synthesis of high-purity BiFeO₃ via carbonized metal citrate xerogel”. In: *Journal of Alloys and Compounds* 843 (2020), S. 155928. ISSN: 09258388. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.155928. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155928>.

- [106] A. Abramov, D. Alikin, A. Sobol, D. Myakishev, V. Slabov, L. Trusov, V. Safina, A. Turygin, A. Vasiliev, V. Shur und A. Kholkin. “Chemical Solution Deposition of BiFeO₃ Films with Layer-by-Layer Control of the Coverage and Composition”. In: *Coatings* 10.5 (Apr. 2020), S. 438. ISSN: 2079-6412. DOI: 10.3390/coatings10050438. URL: <https://www.mdpi.com/2079-6412/10/5/438>.
- [107] S. Kossar, R. Amiruddin und A. Rasool. “Study on thickness-dependence characteristics of bismuth ferrite (BFO) for ultraviolet (UV) photodetector application”. In: *Micro and Nano Systems Letters* 9.1 (2021), S. 1–10. ISSN: 22139621. DOI: 10.1186/s40486-020-00128-7. URL: <https://doi.org/10.1186/s40486-020-00128-7>.
- [108] J. Y. Kim, S. H. Kim, H.-H. Lee, K. Lee, W. Ma, X. Gong und A. J. Heeger. “New Architecture for High-Efficiency Polymer Photovoltaic Cells Using Solution-Based Titanium Oxide as an Optical Spacer”. In: *Advanced Materials* 18.5 (März 2006), S. 572–576. ISSN: 0935-9648. DOI: 10.1002/adma.200501825. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.200501825>.
- [109] S. Ma, J. Ahn, Y. Oh, H. C. Kwon, E. Lee, K. Kim, S. C. Yun und J. Moon. “Facile Sol-Gel-Derived Craterlike Dual-Functioning TiO₂ Electron Transport Layer for High-Efficiency Perovskite Solar Cells”. In: *ACS Applied Materials and Interfaces* 10.17 (2018), S. 14649–14658. ISSN: 19448252. DOI: 10.1021/acsami.8b00549.
- [110] S. Hong, G. Kim, B. Park, J. H. Kim, J. Kim, Y. Pak, J. Kim, S. Kwon und K. Lee. “Direct observation of continuous networks of sol-gel processed metal oxide thin film for organic and perovskite photovoltaic modules with long-term stability”. In: *Journal of Materials Chemistry A* 8.36 (2020), S. 18659–18667. ISSN: 20507496. DOI: 10.1039/d0ta02813d.
- [111] Y. A. K. Reddy, I. K. Kang, Y. B. Shin, H. C. Lee und P. S. Reddy. “Oxygen partial pressure and thermal annealing dependent properties of RF magnetron sputtered TiO_{2-x} films”. In: *Materials Science in Semiconductor Processing* 32 (2015), S. 107–116. ISSN: 13698001. DOI: 10.1016/j.mssp.2014.12.080. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2014.12.080>.
- [112] Y. A. K. Reddy, B. Ajitha, M. Reddeppa und A. Sreedhar. “Improvement of UV photodetector properties of reactively sputtered TiO_{2-x} films through vacuum annealing”. In: *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 30.23 (2019), S. 20687–20695. ISSN: 1573482X. DOI: 10.1007/s10854-019-02434-2. URL: <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02434-2>.

- [113] L. Noori, V. Hoseinpour und Z. Shariatinia. “Optimization of TiO_2 paste concentration employed as electron transport layers in fully ambient air processed perovskite solar cells with a low-cost architecture”. In: *Ceramics International* 48.1 (2022), S. 320–336. ISSN: 02728842. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.09.107. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.09.107>.
- [114] G.-H. Kim und D. S. Kim. “Development of perovskite solar cells with 25% conversion efficiency”. In: *Joule* 5.5 (Mai 2021), S. 1033–1035. ISSN: 25424351. DOI: 10.1016/j.joule.2021.04.008. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S254243512100194X>.
- [115] H. Frenck, W. Kulisch, M. Kuhr und R. Kassing. “Deposition of TiO_2 thin films by plasma-enhanced decomposition of tetraisopropyltitanate”. In: *Thin Solid Films* 201.2 (Juni 1991), S. 327–335. ISSN: 00406090. DOI: 10.1016/0040-6090(91)90121-D. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/004060909190121D>.
- [116] C. Sprau, F. Buss, M. Wagner, D. Landerer, M. Koppitz, A. Schulz, D. Bahro, W. Schabel, P. Scharfer und A. Colsmann. “Highly efficient polymer solar cells cast from non-halogenated xylene/anisaldehyde solution”. In: *Energy Environ. Sci.* 8.9 (2015), S. 2744–2752. ISSN: 1754-5692. DOI: 10.1039/C5EE01917F. URL: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5EE01917F>.
- [117] C. Sun, Y. Wu, W. Zhang, N. Jiang, T. Jiu und J. Fang. “Improving Efficiency by Hybrid TiO_2 Nanorods with 1,10-Phenanthroline as a Cathode Buffer Layer for Inverted Organic Solar Cells”. In: *ACS Applied Materials & Interfaces* 6.2 (Jan. 2014), S. 739–744. ISSN: 1944-8244. DOI: 10.1021/am404423k. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/am404423k>.
- [118] K. Pandi, K. Peramaiah und B. Neppolian. “A Light Soaking Free Solution Processable Metal Oxide Cathode Interfacial Layer Enables High Efficiency in Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells”. In: *ACS Applied Energy Materials* 4.10 (Okt. 2021), S. 11480–11487. ISSN: 2574-0962. DOI: 10.1021/acsaem.1c02227. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsaem.1c02227>.
- [119] M. Thambidurai, F. Shini, J. Y. Kim, C. Lee und C. Dang. “Solution-processed Ga- TiO_2 electron transport layer for efficient inverted organic solar cells”. In: *Materials Letters* 274 (Sep. 2020), S. 128003. ISSN: 0167577X. DOI: 10.1016/j.matlet.2020.128003. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X20307084>.

- [120] J. C. Wang, X. C. Ren, S. Q. Shi, C. W. Leung und P. K. L. Chan. “Charge accumulation induced S-shape J-V curves in bilayer heterojunction organic solar cells”. In: *Organic Electronics: physics, materials, applications* 12.6 (2011), S. 880–885. ISSN: 15661199. DOI: 10.1016/j.orgel.2011.02.016. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.orgel.2011.02.016>.
- [121] L. Sims, U. Hörmann, R. Hanfland, R. C. MacKenzie, F. R. Kogler, R. Steim, W. Brütting und P. Schilinsky. “Investigation of the s-shape caused by the hole selective layer in bulk heterojunction solar cells”. In: *Organic Electronics* 15.11 (Nov. 2014), S. 2862–2867. ISSN: 15661199. DOI: 10.1016/j.orgel.2014.08.010. URL: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1566119914003280>.
- [122] A. Sundqvist, O. J. Sandberg, M. Nyman, J. H. Smått und R. Österbacka. “Origin of the S-Shaped JV Curve and the Light-Soaking Issue in Inverted Organic Solar Cells”. In: *Advanced Energy Materials* 6.6 (2016). ISSN: 16146840. DOI: 10.1002/aenm.201502265.
- [123] M. Setvin, J. Hulva, G. S. Parkinson, M. Schmid und U. Diebold. “Electron transfer between anatase TiO₂ and an O₂ molecule directly observed by atomic force microscopy”. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 114.13 (2017), E2556–E2562. ISSN: 10916490. DOI: 10.1073/pnas.1618723114.
- [124] U. Kirner, K. Schierbaum, W. Göpel, B. Leibold, N. Nicoloso, W. Weppner, D. Fischer und W. Chu. “Low and high temperature TiO₂ oxygen sensors”. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 1.1-6 (Jan. 1990), S. 103–107. ISSN: 09254005. DOI: 10.1016/0925-4005(90)80181-X. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/092540059080181X>.
- [125] W. Dai, X. Chen, X. Zheng, Z. Ding, X. Wang, P. Liu und X. Fu. “Photocatalytic oxidation of CO on TiO₂: Chemisorption of O₂, CO, and H₂”. In: *ChemPhysChem* 10.2 (2009), S. 411–419. ISSN: 14397641. DOI: 10.1002/cphc.200800465.
- [126] R. Singh, I. Ryu, H. Yadav, J. Park, J. W. Jo, S. Yim und J. J. Lee. “Non-hydrolytic sol-gel route to synthesize TiO₂ nanoparticles under ambient condition for highly efficient and stable perovskite solar cells”. In: *Solar Energy* 185.April (2019), S. 307–314. ISSN: 0038092X. DOI: 10.1016/j.solener.2019.04.066. URL: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.04.066>.

-
- [127] M. G. Helander, M. T. Greiner, Z. B. Wang, W. M. Tang und Z. H. Lu. “Work function of fluorine doped tin oxide”. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 29.1 (Jan. 2011), S. 011019. ISSN: 0734-2101. DOI: 10.1116/1.3525641. URL: <https://pubs.aip.org/avs/jva/article/244332>.
- [128] P. Schulz, J. O. Tjepelt, J. A. Christians, I. Levine, E. Edri, E. M. Sanehira, G. Hodes, D. Cahen und A. Kahn. “High-Work-Function Molybdenum Oxide Hole Extraction Contacts in Hybrid Organic-Inorganic Perovskite Solar Cells”. In: *ACS Applied Materials & Interfaces* 8.46 (Nov. 2016), S. 31491–31499. ISSN: 1944-8244. DOI: 10.1021/acsami.6b10898. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.6b10898>.
- [129] J.-H. Chang, K.-M. Chiang, H.-W. Kang, W.-J. Chi, J.-H. Chang, C.-I. Wu und H.-W. Lin. “A solution-processed molybdenum oxide treated silver nanowire network: a highly conductive transparent conducting electrode with superior mechanical and hole injection properties”. In: *Nanoscale* 7.10 (2015), S. 4572–4579. ISSN: 2040-3364. DOI: 10.1039/C4NR06805J. URL: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4NR06805J>.
- [130] H. J. Bolink, E. Coronado, J. Orozco und M. Sessolo. “Efficient Polymer Light-Emitting Diode Using Air-Stable Metal Oxides as Electrodes”. In: *Advanced Materials* 21.1 (Jan. 2009), S. 79–82. ISSN: 09359648. DOI: 10.1002/adma.200802155. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.200802155>.
- [131] K. Mahmood, S. Sarwar und M. T. Mehran. “Current status of electron transport layers in perovskite solar cells: materials and properties”. In: *RSC Advances* 7.28 (2017), S. 17044–17062. ISSN: 20462069. DOI: 10.1039/c7ra00002b.
- [132] R. Nechache, C. Harnagea, S. Li, L. Cardenas, W. Huang, J. Chakrabartty und F. Rosei. “Bandgap tuning of multiferroic oxide solar cells”. In: *Nature Photonics* 9.1 (Jan. 2015), S. 61–67. ISSN: 1749-4885. DOI: 10.1038/nphoton.2014.255. URL: <http://dx.doi.org/10.1038/nphoton.2014.255%20http://www.nature.com/articles/nphoton.2014.255>.
- [133] Y. Sun, J. H. Seo, C. J. Takacs, J. Seifert und A. J. Heeger. “Inverted Polymer Solar Cells Integrated with a Low-Temperature-Annealed Sol-Gel-Derived ZnO Film as an Electron Transport Layer”. In: *Advanced Materials* 23.14 (Apr. 2011), S. 1679–1683. ISSN: 09359648. DOI: 10.1002/adma.201004301. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.201004301>.

- [134] H. B. Michaelson. “The work function of the elements and its periodicity”. In: *Journal of Applied Physics* 48.11 (Nov. 1977), S. 4729–4733. ISSN: 0021-8979. DOI: 10.1063/1.323539. URL: <https://pubs.aip.org/aip/jap/article/48/11/4729-4733/502131>.
- [135] V. M. Fridkin. *Photoferroelectrics*. Springer series in solid-state sciences ; 9. Berlin: Springer, 1979. ISBN: 3540094180; 0387094180. URL: <https://swbplus.bsz-bw.de/bsz011262141cov.jpg>.
- [136] J. I. Pankove. *Optical processes in semiconductors*. Solid state physical electronics series Prentice-Hall electrical engineering series. Englewood Cliffs (N. J.): Prentice-Hall, 1971.
- [137] S. R. Basu, L. W. Martin, Y. H. Chu, M. Gajek, R. Ramesh, R. C. Rai, X. Xu und J. L. Musfeldt. “Photoconductivity in BiFeO₃ thin films”. In: *Applied Physics Letters* 92.9 (März 2008), S. 091905. ISSN: 0003-6951. DOI: 10.1063/1.2887908. URL: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.2887908>.
- [138] X. S. Xu, T. V. Brinzari, S. Lee, Y. H. Chu, L. W. Martin, A. Kumar, S. McGill, R. C. Rai, R. Ramesh, V. Gopalan, S. W. Cheong und J. L. Musfeldt. “Optical properties and magnetochromism in multiferroic BiFeO₃”. In: *Physical Review B* 79.13 (Apr. 2009), S. 134425. ISSN: 1098-0121. DOI: 10.1103/PhysRevB.79.134425. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.134425>.
- [139] C. Ederer und N. A. Spaldin. “Influence of strain and oxygen vacancies on the magnetoelectric properties of multiferroic bismuth ferrite”. In: *Physical Review B* 71.22 (Juni 2005), S. 224103. ISSN: 1098-0121. DOI: 10.1103/PhysRevB.71.224103. arXiv: 0502364 [cond-mat]. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.71.224103>.
- [140] W. Mao, Q. Yao, N. Liu, H. Shu, J. Zhu, Y. Pu und X. Li. “Effect of Ca doping on photovoltaic effect of BiFeO₃”. In: *Applied Physics A: Materials Science and Processing* 127.7 (2021), S. 21–26. ISSN: 14320630. DOI: 10.1007/s00339-021-04651-1.
- [141] C. S. Tu, C. S. Chen, P. Y. Chen, H. H. Wei, V. H. Schmidt, C. Y. Lin, J. Anthoniappen und J. M. Lee. “Enhanced photovoltaic effects in A-site samarium doped BiFeO₃ ceramics: The roles of domain structure and electronic state”. In: *Journal of the European Ceramic Society* 36.5 (2016), S. 1149–1157. ISSN: 1873619X. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2015.12.019. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.12.019>.

- [142] A. M. Afzal, Y. Javed, S. Hussain, A. Ali, M. Z. Yaqoob und S. Mumtaz. “Enhancement in photovoltaic properties of bismuth ferrite/zinc oxide heterostructure solar cell device with graphene/indium tin oxide hybrid electrodes”. In: *Ceramics International* 46.7 (2020), S. 9161–9169. ISSN: 02728842. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.12.166. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.166>.
- [143] M. M. Seyfour, Q. Liu, J. Yang, Y. Sun, X. Dai, J. Shi, X. Tan, S. Li, T. Wu und D. Wang. “New insights on the substantially reduced bandgap of bismuth layered perovskite oxide thin films”. In: *Journal of Materials Chemistry C* (2021). ISSN: 2050-7526. DOI: 10.1039/d0tc05300g.
- [144] Z. Fan, K. Yao und J. Wang. “Photovoltaic effect in an indium-tin-oxide / ZnO / BiFeO₃ / Pt heterostructure”. In: *Applied Physics Letters* 105.16 (2014). ISSN: 00036951. DOI: 10.1063/1.4899146. URL: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4899146>.
- [145] Q. Yao, W. Liu, R. Zhang, Y. Ma, Y. Wang, R. Hu, W. Mao, Y. Pu und X. Li. “Enhanced Adjustable Photovoltaic Response in Multilayer BiFeO₃ Films”. In: *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* 7.14 (2019), S. 12439–12446. ISSN: 21680485. DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b01984.
- [146] P. Machado, M. Scigaj, J. Gazquez, E. Rueda, A. Sánchez-Díaz, I. Fina, M. Gibert-Roca, T. Puig, X. Obradors, M. Campoy-Quiles und M. Coll. “Band Gap Tuning of Solution-Processed Ferroelectric Perovskite BiFe_{1-x}Co_xO₃ Thin Films”. In: *Chemistry of Materials* 31.3 (Feb. 2019), S. 947–954. ISSN: 0897-4756. DOI: 10.1021/acs.chemmater.8b04380. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemmater.8b04380>.
- [147] X. L. Liang, J. Q. Dai, C. C. Zhang und T. F. Cao. “Effects of solvents and Al doping on structure and physical properties of BiFeO₃ thin films”. In: *Journal of Sol-Gel Science and Technology* (2021), S. 45–53. ISSN: 15734846. DOI: 10.1007/s10971-021-05489-y.
- [148] C. Nie, S. Zhao, Y. Bai und Q. Lu. “The ferroelectric photovoltaic effect of BiCrO₃/BiFeO₃ bilayer composite films”. In: *Ceramics International* 42.12 (2016), S. 14036–14040. ISSN: 02728842. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.06.010.
- [149] P. Kharel, S. Talebi, B. Ramachandran, A. Dixit, V. M. Naik, M. B. Sahana, C. Sudakar, R. Naik, M. S. Rao und G. Lawes. “Structural, magnetic, and electrical studies on polycrystalline transition-metal-doped BiFeO₃ thin films”. In: *Journal*

- of Physics Condensed Matter* 21.3 (2009). ISSN: 09538984. DOI: 10.1088/0953-8984/21/3/036001.
- [150] H. Naganuma, J. Miura und S. Okamura. “Ferroelectric, electrical and magnetic properties of Cr, Mn, Co, Ni, Cu added polycrystalline BiFeO₃ films”. In: *Applied Physics Letters* 93.5 (2008), S. 2006–2009. ISSN: 00036951. DOI: 10.1063/1.2965799.
- [151] H. Matsuo, Y. Noguchi und M. Miyayama. “Gap-state engineering of visible-light-active ferroelectrics for photovoltaic applications”. In: *Nature Communications* 8.1 (Dez. 2017), S. 207. ISSN: 2041-1723. DOI: 10.1038/s41467-017-00245-9. URL: <http://www.nature.com/articles/s41467-017-00245-9>.
- [152] R. Nechache, C. Harnagea, L. Gunawan, L.-p. Carignan, C. Maunders, D. Menard, G. Botton und A. Pignolet. “Growth, structure, and properties of BiFeO₃-BiCrO₃ films obtained by dual cross beam PLD”. In: *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control* 54.12 (Dez. 2007), S. 2645–2652. ISSN: 0885-3010. DOI: 10.1109/TUFFC.2007.593. URL: <http://ieeexplore.ieee.org/document/4430057/>.
- [153] R. Nechache, L.-P. Carignan, L. Gunawan, C. Harnagea, G. A. Botton, D. Ménard und A. Pignolet. “Epitaxial thin films of multiferroic Bi₂FeCrO₆ with B-site cationic order”. In: *Journal of Materials Research* 22.8 (Aug. 2007). Hrsg. von Intergovernmental Panel on Climate Change, S. 2102–2110. ISSN: 0884-2914. DOI: 10.1557/jmr.2007.0273. arXiv: arXiv:1011.1669v3. URL: https://www.cambridge.org/core/product/identifier/S0884291400036086/type/journal%7B%5C_%7Darticle.
- [154] R. Nechache, C. Harnagea und A. Pignolet. “Multiferroic properties-structure relationships in epitaxial Bi₂FeCrO₆ thin films: recent developments”. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 24.9 (März 2012), S. 096001. ISSN: 0953-8984. DOI: 10.1088/0953-8984/24/9/096001. URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-8984/24/9/096001>.
- [155] R. Nechache, C. Harnagea, S. Licoccia, E. Traversa, A. Ruediger, A. Pignolet und F. Rosei. “Photovoltaic properties of Bi₂FeCrO₆ epitaxial thin films”. In: *Applied Physics Letters* 98.20 (2011), S. 2009–2012. ISSN: 00036951. DOI: 10.1063/1.3590270.

- [156] R. Nechache, C. Harnagea, L. P. Carignan, O. Gautreau, L. Pintilie, M. P. Singh, D. Mnard, P. Fournier, M. Alexe und A. Pignolet. “Epitaxial thin films of the multiferroic double perovskite $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ grown on (100)-oriented SrTiO_3 substrates: Growth, characterization, and optimization”. In: *Journal of Applied Physics* 105.6 (2009). ISSN: 00218979. DOI: 10.1063/1.3073826.
- [157] B. Janani, A. Syed, H. A. AL-Shwaiman, M. M. Alkhulaifi, A. M. Elgorban und S. S. Khan. “Performance analysis of novel $\text{Bi}_6\text{Cr}_2\text{O}_{15}$ coupled Co_3O_4 nano-heterostructure constructed by ultrasonic assisted method: Visible-light driven photocatalyst and antibacterial agent”. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 622.April (2021), S. 126671. ISSN: 18734359. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2021.126671. URL: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126671>.
- [158] X. S. Xu, J. F. Ihlefeld, J. H. Lee, O. K. Ezekoye, E. Vlahos, R. Ramesh, V. Gopalan, X. Q. Pan, D. G. Schlom und J. L. Musfeldt. “Tunable band gap in $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ films”. In: *Applied Physics Letters* 96.19 (Mai 2010), S. 192901. ISSN: 0003-6951. DOI: 10.1063/1.3427499. URL: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3427499>.
- [159] A. Blázquez Martínez, N. Godard, N. Aruchamy, C. Milesi-Brault, O. Condurache, A. Bencan, S. Glinsek und T. Granzow. “Solution-processed BiFeO_3 thin films with low leakage current”. In: *Journal of the European Ceramic Society* 41.13 (2021), S. 6449–6455. ISSN: 1873619X. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.05.051.
- [160] R. Diliautas, A. Beganskiene, D. Karoblis, K. Mazeika, D. Baltrunas, A. Zarkov, R. Raudonis und A. Kareiva. “Reinspection of formation of $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ solid solutions via low temperature sol-gel synthesis route”. In: *Solid State Sciences* 111.October 2020 (Jan. 2021), S. 106458. ISSN: 12932558. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2020.106458. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1293255820313303>.
- [161] J. Sales, R. da Silva, L. Lara, S. Ramos, J. Soares, T. Soares, G. Machado, S. Manhabosco, A. de Oliveira, H. de Carvalho, R. Batista, H. Stumpf und T. Manhabosco. “Structural, optical, and magnetic evaluation of Co-, Ni-, and Mn-modified multiferroic BiFeO_3 ceramics”. In: *Ceramics International* 47.17 (Sep. 2021), S. 24564–24573. ISSN: 02728842. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.05.176. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884221015765>.

- [162] X. Yang, X. Lian, S. Liu, G. Wang, C. Jiang, J. Tian, J. Chen und R. Wang. “Enhanced photocatalytic performance: A β - Bi_2O_3 thin film by nanoporous surface”. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 46.3 (2013). ISSN: 00223727. DOI: 10.1088/0022-3727/46/3/035103.
- [163] B. L. Zhu und X. Z. Zhao. “Study on structure and optical properties of Bi_2O_3 thin films prepared by reactive pulsed laser deposition”. In: *Optical Materials* 29.2-3 (2006), S. 192–198. ISSN: 09253467. DOI: 10.1016/j.optmat.2005.08.025.
- [164] H. Y. Jiang, P. Li, G. Liu, J. Ye und J. Lin. “Synthesis and photocatalytic properties of metastable β - Bi_2O_3 stabilized by surface-coordination effects”. In: *Journal of Materials Chemistry A* 3.9 (2015), S. 5119–5125. ISSN: 20507496. DOI: 10.1039/c4ta06235c.
- [165] D. K. Mishra und X. Qi. “Energy levels and photoluminescence properties of nickel-doped bismuth ferrite”. In: *Journal of Alloys and Compounds* 504.1 (2010), S. 27–31. ISSN: 09258388. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.05.107. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.05.107>.
- [166] X. Deng, Z. Zeng, R. Gao, Z. Wang, G. Chen, W. Cai und C. Fu. “Study of structural, optical and enhanced multiferroic properties of Ni doped BFO thin films synthesized by sol-gel method”. In: *Journal of Alloys and Compounds* 831 (2020), S. 154857. ISSN: 09258388. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.154857. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154857>.
- [167] A. Sathiya Priya, D. Geetha und J. Henry. “Effect of Cu and Sm doping on the ferroelectric character of bismuth ferrite thin films”. In: *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* 197.3 (März 2022), S. 158–163. ISSN: 1042-6507. DOI: 10.1080/10426507.2021.2012679. URL: <https://doi.org/10.1080/10426507.2021.2012679> <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10426507.2021.2012679>.
- [168] R. V. Pisarev, V. V. Pavlov, A. M. Kalashnikova und A. S. Moskvin. “Near-band gap electronic structure of the tetragonal rare-earth cuprates R_2CuO_4 and the bismuth cuprate Bi_2CuO_4 ”. In: *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 82.22 (2010), S. 1–7. ISSN: 10980121. DOI: 10.1103/PhysRevB.82.224502.
- [169] O. Janson und H. Rosner. “Electronic structure and magnetic properties of Bi_2CuO_4 ”. In: *Physica C: Superconductivity and its Applications* 460-462.SPEC. ISS. (Sep.

- 2007), S. 458–459. ISSN: 09214534. DOI: 10.1016/j.physc.2007.03.430. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921453407001141>.
- [170] S. Matsushima, K. Yamada, H. Nakamura, M. Arai und K. Kobayashi. “Electronic structure of Bi_2CuO_4 with antiferromagnetic spin ordering”. In: *Journal of the Ceramic Society of Japan* 116.1352 (2008), S. 589–592. ISSN: 13486535. DOI: 10.2109/jcersj2.116.589.
- [171] Y. Zhang, G. Li, H. Zhao, F. Tian, S. Xiao und R. Chen. “Controllable synthesis of hierarchical Bi_2CuO_4 microspheres in aqueous solution and their highly efficient visible-light-driven photocatalytic activities”. In: *CrystEngComm* 15.40 (2013), S. 8159–8165. ISSN: 14668033. DOI: 10.1039/c3ce41170b.
- [172] A. E. Praveen, T. Samanta, S. Ganguli und V. Mahalingam. “Efficient Photodegradation of Organic Pollutants By Using a $\text{Bi}_2\text{CuO}_4/\text{BiPO}_4$ Heterojunction Photocatalyst”. In: *ChemPhotoChem* 3.4 (2019), S. 204–210. ISSN: 23670932. DOI: 10.1002/cptc.201800226.
- [173] G. Liu, M. Liu, J. Liu, S. Deng und A. Peng. “Mossbauer studies of Zn-substituted BiFeO_3 multiferroic”. In: *Modern Physics Letters B* 35.18 (Juni 2021), S. 2150309. ISSN: 0217-9849. DOI: 10.1142/S0217984921503097.
- [174] H. A. Notonegoro, B. Soegijono, R. A. Rafsanjani, I. Mudzakir und T. Y. Raksa. “Structural and Optical Studies of Zinc doped BiFeO_3 on the Bi-site”. In: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 599.1 (2019). ISSN: 1757899X. DOI: 10.1088/1757-899X/599/1/012018.
- [175] A. Anshul, A. Kumar, B. K. Gupta, R. K. Kotnala, J. F. Scott und R. S. Katiyar. “Photoluminescence and time-resolved spectroscopy in multiferroic BiFeO_3 : Effects of electric fields and sample aging”. In: *Applied Physics Letters* 102.22 (Juni 2013), S. 222901. ISSN: 0003-6951. DOI: 10.1063/1.4808450. URL: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4808450>.
- [176] J. Liu, H. Deng, X. Zhai, T. Lin, X. Meng, Y. Zhang, W. Zhou, P. Yang und J. Chu. “Influence of Zn doping on structural, optical and magnetic properties of BiFeO_3 films fabricated by the sol-gel technique”. In: *Materials Letters* 133 (2014), S. 49–52. ISSN: 0167577X. DOI: 10.1016/j.matlet.2014.06.142.
- [177] A. Lahmar, K. Zhao, S. Habouti, M. Dietze, C.-H. Solterbeck und M. Es-Souni. “Off-stoichiometry effects on BiFeO_3 thin films”. In: *Solid State Ionics* 202.1 (Nov. 2011), S. 1–5. ISSN: 01672738. DOI: 10.1016/j.ssi.2011.03.017. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167273811001718>.

- [178] T. Rojac, A. Bencan, G. Drazic, N. Sakamoto, H. Ursic, B. Jancar, G. Tavcar, M. Makarovic, J. Walker, B. Malic und D. Damjanovic. “Domain-wall conduction in ferroelectric BiFeO₃ controlled by accumulation of charged defects”. In: *Nature Materials* 16.3 (März 2017), S. 322–327. ISSN: 1476-1122. DOI: 10.1038/nmat4799. URL: <https://www.nature.com/articles/nmat4799>.
- [179] Y. Noguchi, H. Matsuo, Y. Kitanaka und M. Miyayama. “Ferroelectrics with a controlled oxygen-vacancy distribution by design”. In: *Scientific Reports* 9.1 (2019), S. 1–10. ISSN: 20452322. DOI: 10.1038/s41598-019-40717-0. URL: <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-019-40717-0>.
- [180] X. Qi, J. Dho, R. Tomov, M. G. Blamire und J. L. MacManus-Driscoll. “Greatly reduced leakage current and conduction mechanism in aliovalent-ion-doped BiFeO₃”. In: *Applied Physics Letters* 86.6 (2005), S. 1–3. ISSN: 00036951. DOI: 10.1063/1.1862336.
- [181] H. Zhang und R. A. De Souza. “Optimising oxygen diffusion in non-cubic, non-dilute perovskite oxides based on BiFeO₃”. In: *Journal of Materials Chemistry A* 7.44 (2019), S. 25274–25278. ISSN: 20507496. DOI: 10.1039/c9ta08980b.
- [182] H. Tan, A. Jain, O. Voznyy, X. Lan, F. P. García de Arquer, J. Z. Fan, R. Quintero-Bermudez, M. Yuan, B. Zhang, Y. Zhao, F. Fan, P. Li, L. N. Quan, Y. Zhao, Z.-H. Lu, Z. Yang, S. Hoogland und E. H. Sargent. “Efficient and stable solution-processed planar perovskite solar cells via contact passivation”. In: *Science* 355.6326 (Feb. 2017), S. 722–726. ISSN: 0036-8075. DOI: 10.1126/science.aai9081. URL: <https://www.sciencemag.org/lookup/doi/10.1126/science.aai9081>.
- [183] M. Niederberger, M. H. Bartl und G. D. Stucky. “Benzyl Alcohol and Transition Metal Chlorides as a Versatile Reaction System for the Nonaqueous and Low-Temperature Synthesis of Crystalline Nano-Objects with Controlled Dimensionality”. In: *Journal of the American Chemical Society* 124.46 (Nov. 2002), S. 13642–13643. ISSN: 0002-7863. DOI: 10.1021/ja027115i. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja027115i>.
- [184] Y. Sun, Y. Gao, J. Hu, C. Liu, Y. Sui, S. Lv, F. Wang und L. Yang. “Comparison of effects of ZnO and TiO₂ compact layer on performance of perovskite solar cells”. In: *Journal of Solid State Chemistry* 287. January (2020), S. 121387. ISSN: 1095726X. DOI: 10.1016/j.jssc.2020.121387. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121387>.

- [185] Y. C. Ho, M. N. F. Hoque, E. Stoneham, J. Warzywoda, T. Dallas und Z. Fan. “Reduction of Oxygen Vacancy Related Traps in TiO_2 and the Impacts on Hybrid Perovskite Solar Cells”. In: *Journal of Physical Chemistry C* 121.43 (2017), S. 23939–23946. ISSN: 19327455. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b08384.
- [186] C.-Y. Wu, Y.-L. Lee, Y.-S. Lo, C.-J. Lin und C.-H. Wu. “Thickness-dependent photocatalytic performance of nanocrystalline TiO_2 thin films prepared by sol-gel spin coating”. In: *Applied Surface Science* 280 (Sep. 2013), S. 737–744. ISSN: 01694332. DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.05.053. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S016943321300980X>.
- [187] A. Arango, L. Johnson, V. Bliznyuk, Z. Schlesinger, S. A. Carter und H.-h. Hörhold. “ TiO_2 Synthese Arango methode 1”. In: 22 (2000), S. 1689–1692.
- [188] G. E. Eperon, V. M. Burlakov, P. Docampo, A. Goriely und H. J. Snaith. “Morphological control for high performance, solution-processed planar heterojunction perovskite solar cells”. In: *Advanced Functional Materials* 24.1 (2014), S. 151–157. ISSN: 1616301X. DOI: 10.1002/adfm.201302090.
- [189] P. Vivo, A. Ojanperä, J. H. Smått, S. Sandén, S. G. Hashmi, K. Kaunisto, P. Ihalainen, M. T. Masood, R. Österbacka, P. D. Lund und H. Lemmetyinen. “Influence of TiO_2 compact layer precursor on the performance of perovskite solar cells”. In: *Organic Electronics* 41 (2017), S. 287–293. ISSN: 15661199. DOI: 10.1016/j.orgel.2016.11.017.
- [190] H. Lu, W. Tian, B. Gu, Y. Zhu und L. Li. “ TiO_2 Electron Transport Bilayer for Highly Efficient Planar Perovskite Solar Cell”. In: *Small* 13.38 (2017), S. 1–9. ISSN: 16136829. DOI: 10.1002/smll.201701535.
- [191] F. Z. Li, H. W. Zheng, M. S. Zhu, X. A. Zhang, G. L. Yuan, Z. S. Xie, X. H. Li, G. T. Yue und W. F. Zhang. “Photovoltaic enhancement by Au surface-plasmon effect for La doped BiFeO_3 films”. In: *J. Mater. Chem. C* 5.40 (2017), S. 10615–10623. ISSN: 2050-7526. DOI: 10.1039/C7TC03371K. URL: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C7TC03371K>.
- [192] Y. Li, X. Liu, Y. Sun, S. Sheng, H. Liu, P. Yang und S. Yang. “Enhanced photovoltaic effect in K substituted BiFeO_3 films”. In: *Journal of Alloys and Compounds* 644 (Sep. 2015), S. 602–606. ISSN: 09258388. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.04.147. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.04.147%20https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838815011718>.

- [193] *International Centre for Diffraction Data (ICDD)*. 2023. URL: <https://www.icdd.com> (besucht am 08.11.2023).