

Moritz Braun

**BLEIFREIE, OXIDISCHE PEROWSKITE
FÜR DIE PHOTOVOLTAIK**

SCHRIFTENREIHE DES INSTITUTS
FÜR ANGEWANDTE MATERIALIEN

BAND 126



Scientific
Publishing

Moritz Braun

Bleifreie, oxidische Perowskite für die Photovoltaik

**Schriftenreihe
des Instituts für Angewandte Materialien
*Band 126***

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Institut für Angewandte Materialien (IAM)

Eine Übersicht aller bisher in dieser Schriftenreihe erschienenen Bände
finden Sie am Ende des Buches.

Bleifreie, oxidische Perowskite für die Photovoltaik

von
Moritz Braun

Karlsruher Institut für Technologie
Institut für Angewandte Materialien

Bleifreie, oxidische Perowskite für die Photovoltaik

Zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.) von der KIT-Fakultät für Maschinenbau des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) genehmigte Dissertation

von Moritz Braun, M.Sc.

Tag der mündlichen Prüfung: 14. Juni 2024
Hauptreferent: Prof. Dr. Michael J. Hoffmann
Korreferent: Prof. Dr. Ralf Riedel

Impressum



Scientific
Publishing

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
KIT Scientific Publishing
Straße am Forum 2
D-76131 Karlsruhe

KIT Scientific Publishing is a registered trademark
of Karlsruhe Institute of Technology.
Reprint using the book cover is not allowed.

www.bibliothek.kit.edu/ksp.php | E-Mail: info@ksp.kit.edu | Shop: www.ksp.kit.edu



This document – excluding parts marked otherwise, the cover, pictures and graphs – is licensed under a Creative Commons Attribution-Share Alike 4.0 International License (CC BY-SA 4.0): <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.en>



The cover page is licensed under a Creative Commons Attribution-No Derivatives 4.0 International License (CC BY-ND 4.0): <https://creativecommons.org/licenses/by-nd/4.0/deed.en>

Print on Demand 2025 – Gedruckt auf FSC-zertifiziertem Papier

ISSN 2192-9963
ISBN 978-3-7315-1405-3
DOI 10.5445/KSP/1000178040

Danksagung

*I can see clearly now the rain is gone
I can see all obstacles in my way
Gone are the dark clouds that had me blind
It's gonna be a bright,
Bright sunshiny day*

John Lester Nash Jr. - 1971

Zuallererst möchte ich mich bei all jenen von Herzen bedanken, die in jedweder Form zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Ohne diese Beiträge wäre das zugrundeliegende Forschungsvorhaben schlicht nicht umsetzbar gewesen.

Zuvorderst geht mein Dank an Prof. Michael J. Hoffmann, der mich stets in meinem Tun unterstützt, mir Freiheiten in der Ausrichtung meiner wissenschaftlichen Tätigkeit gelassen und mit anregenden Diskussionen bei der Selbstfindung geholfen hat.

Dies gilt mindestens ebenso für Dr. Susanne Wagner, die mir darüber hinaus auch bei allen organisatorischen Dingen geholfen und geduldig meine Diskurse ertragen, sowie mit ihren Anmerkungen unter anderem auch die schriftliche Ausarbeitung maßgeblich verbessert hat.

Ein weiterer großer Dank gilt Prof. Ralf Riedel für die Übernahme des Korreferats.

Diese Arbeit hätte es auch nie gegeben, wenn nicht meine Frau Fernanda die Zeit in Karlsruhe geduldig ertragen hätte. Gracias por la paciencia y tanto amor

∞♡

Meinem Bürokollegen Bastian gebührt tausendfacher Dank unter anderem für die Unterhaltung und Unterstützung in allen Gemütslagen, sei es absolute Verzweiflung oder angehender Wahnsinn, und natürlich auch alles zwischen diesen beiden Extremen.

Meinen Eltern, der Familie und Freunden verdanke ich so viel, dass, um es im Einzelnen aufzuzählen, der verfügbare Platz nicht ausreichen würde.

Meinen (nun ehemaligen) Kollegen vom IAM-Keramische Werkstoffe und Technologien möchte ich danken für Rat & Tat und ihre wertvolle Expertise als Köche, Mechaniker, Baristas, Prozessexperten, Gamemaster, Genießer, Sommeliers, Verwaltungsexperten und Bürokratieversteher, et cetera, et alii, pergite...

Wie auch meiner studentischen Unterstützung namentlich Magdalena Seiler, Sebastian Oschmann, Atiqur Rahman und Tai-Yu Chen.

Am Lichttechnischen Institut an die Arbeitsgruppe von Prof. Alexander Colsmann – Leiter des von der Carl-Zeiss-Stiftung geförderten Projektes Kerasolar, dem ich meine Finanzierung verdanke – geht mein Dank für Diskussionen und Anregungen insbesondere an Alexander Schulz, Jan Bruder und Simon Petrick. Und Dank gebührt natürlich der ganzen Gruppe für die Integrationsbemühungen beim donnerstäglichen [kœri]werk[®]-Genuss.

Am Institut für technische Physik an die Arbeitsgruppe von Dr. Jens Hänisch und Prof. Bernhard Holzapfel für die Nutzung und Expertise der Laserdeposition.

Und ebenfalls geht mein Dank an Joaquín Urrutia, vom Institut für Biologische und Chemische Systeme am Campus Nord, für die gemeinsamen Mittagessen und Ablenkungen durch spannende Programmierprojekte.

Und dann wären da noch unzählig andere, die von verschiedenen Instituten bei unterschiedlichen Gelegenheiten, bewusst oder unbewusst - kurzum: ich bin für die erhaltene Unterstützung sehr dankbar!

Für meinen Yayo Jakob

Kurzfassung

Ein Baustein für die erfolgreiche Energiewende hin zu erneuerbaren Technologien ist die Photovoltaik. Solarzellen aus Silizium sind bereits technologisch ausgereift und seit längerer Zeit Standard in der Industrie. Doch besteht aufgrund ihrer Anforderungen nach hoher Reinheit und Materialbedarf Optimierungspotenzial. Eine Lösung für eine einfache Prozessierung in Dünnschichttechnologie liefern Solarzellen, die aus organischem Metallhalogenid-Perowskit Methylammoniumbleiiodid gefertigt werden und die im Labor bereits hinsichtlich ihrer Effizienz Siliziumsolarzellen übertreffen. Dabei ist vor allem ihre Eigenschaft zur Defekttoleranz herausragend. Obwohl kontrovers diskutiert, könnte Ferroelektrizität eine entscheidende Rolle zur effizienten Ladungsträgerseparation spielen.

Da Stabilitäts- und Umweltprobleme bei diesem Materialsystem bislang ungelöst sind, beschäftigt sich diese Arbeit mit bleifreien Metalloxiden. Es werden zwei unterschiedliche Perowskitssysteme untersucht: Das eine ist ein ungeordneter Perowskit mit Summenformel $\text{BaCu}_{1/3}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_{2/3}\text{O}_3$ mit $x = \{0, 0,1, 0,2, \dots, 1\}$, dessen homogene Mischkristallbildung gezeigt werden kann. Darauf aufbauend findet eine Charakterisierung des Materialsystems hinsichtlich Ferroelektrizität statt. Eine Analyse mittels Rietveld-Methode führt zur Annahme der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe $P4mm$, mit einer tetragonalen Aufspaltung von 3,3 % bis 3,5 %. Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen zeigen Domänenmuster im Rückstreu- und Sekundärelektronenbild. Eine Überprüfung mittels Piezoantwort-Rasterkraftmikroskopie identifiziert Domänen mit unterschiedlichen Polarisationsrichtungen, weshalb das Material als ferroelektrisch angesehen werden kann. Mithilfe der Laserablation hergestellte Dünnschichten geben Aufschluss über die Absorptionskoeffizienten und elektronische Bandstruktur des Halbleiters. Durch die Substitution von Tantal mit Niob wird das Energieniveau

des Leitungsbands sukzessive verringert, bis eine Bandlücke von 2,1 eV erreicht wird. Eine Charakterisierung der Solarzellcharakteristika sowie der Photolumineszenz legt nahe, dass trotz der Ferroelektrizität die Defektdichte des Materials zu hoch ist, weshalb keine Ladungsträgergeneration gemessen werden kann.

Für das Materialsystem $\text{Ba}_2\text{CuW}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ mit $x = \{0, 0,1, 0,2, \dots, 1\}$ ergibt sich hingegen eine limitierte Mischkristallbildung mit einem maximalen Anteil von 30 % Molybdän ($x = 0,3$). Darunter bildet das Materialsystem eine lückenlose Mischkristallreihe, die keine Inhomogenitäten aufweisen. Die Rietveld-Methode legt eine zentrosymmetrischen Raumgruppe $I4/m$ oder $I4/mmm$ nahe, die aufgrund der Jahn-Teller-Verzerrung eine tetragonale Aufspaltung von über 9,7 % besitzt. Das Röntgen-Pulverdiffraktogramm deutet ebenfalls auf keine Domänenbildung und damit auf keine Verzerrung der Kristallstruktur hin. Mittels Rasterelektronenmikroskopie können aber vereinzelt Bereiche mit unterschiedlicher Kristallorientierung identifiziert werden. Die Piezoantwort-Rasterkraftmikroskopie liefert keine eindeutigen Ergebnisse. Es finden sich aber Anzeichen eines Relaxors, wobei lokale Heterogenität zur Ausbildung von ferroelektrischen Domänen führen könnte. An den mittels Laserablation hergestellten Dünnschichten kann die Generierung von Photoelektronen gemessen werden, wobei die Effizienz sehr gering bleibt. Durch Quanteneffizienzmessung wird gezeigt, dass diese Ladungsträger in der Absorberschicht erzeugt werden. Die Bandstruktur wird durch die Substitution von Wolfram durch Molybdän aufgrund von niedrigeren Leitungsbandzuständen von 2,45 eV ($x = 0$) auf bis zu 2,3 eV ($x = 0,3$) verringert, wie die Analyse der Absorption sowie der Photoelektronenspektroskopie ergibt.

Abstract

To achieve a successful transfer of our energy production system towards renewables, photovoltaics are essential. Solar cells made of silicon are close to their theoretical limit and are already a mature technology product. However, they require high purity and thick material layers. Thin-film organometallic perovskites made of methylammonium lead iodide, which already outperform silicon solar cells in the laboratory in terms of efficiency, are promising easy solution based processed. Their defect tolerance property is particularly outstanding. Although controversial discussed in science, ferroelectricity could play a key role in efficient charge carrier separation.

Since stability and environmental issues remain unsolved for this material system, this work investigates metal oxide ferroelectrics with perovskite structure. Two different material systems are probed: One is a disordered perovskite with molecular formula $\text{BaCu}_{1/3}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_{2/3}\text{O}_3$ with $x = \{0, 0.1, 0.2, \dots, 1\}$, whose homogeneous solid solution formation is shown. Based on this, a characterization of the material system with respect to its ferroelectric characteristics is taken. The Rietveld method leads to the assumption of a non-centrosymmetric space group $P4mm$, with a tetragonal distortion of 3.5 % to 3.3 %. Scanning electron microscopy reveals domain patterns with backscattered and secondary electron imaging. By piezoresponse force microscopy domains with different polarization orientations can be identified. Therefore, the material can be considered ferroelectric. The absorption coefficient of thin films prepared by pulsed laser deposition is shown to be 10^3cm^{-1} for photon energies higher than 2.3 eV and assumptions of the electronic states are made. By substituting tantalum with niobium, the energy level of the conduction band is successively narrowed down to a band gap of 2.1 eV. A characterization of the solar cell characteristics as well as photoluminescence

suggests that despite the ferroelectricity, the defect density of the material is too high, and therefore no charge carrier generation can be measured.

Furthermore, solid solutions of $\text{Ba}_2\text{CuW}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ with $x = \{0, 0.1, 0.2, \dots, 1\}$ can be synthesized in a limited range with a maximum content of 30 % Molybdenum ($x = 0.3$). Below that, the material system forms solid solutions with no detectable inhomogeneities. The Rietveld method leads to a centrosymmetric space group $I4/m$ or $I4/mmm$ respectively, with a tetragonal distortion of 9.7 % due to the Jahn-Teller effect. The X-ray powder diffraction pattern also indicates no domains and thus no permanent deflection. However, by scanning electron microscopy, in isolated grains domains with different contrast can be identified. Piezoelectric force microscopy does not provide clear results, but indicates that the material is a possible relaxor ferroelectric in which local heterogeneity leads to the formation of ferroelectric domains. Charge carrier generation can be measured on thin films prepared by laser ablation, although the efficiency remains very low. Quantum efficiency measurements show that some of these charge carriers are generated in the absorber layer. The band gap is narrowed by substitution of tungsten with molybdenum through lower conduction band states of molybdenum down to 2.3 eV, as revealed by analysis of absorption measurements as well as photoelectron spectroscopy.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	i
Kurzfassung	v
Abstract	vii
1 Einleitung	1
2 Physikalische Grundlagen	3
2.1 Struktur oxidischer Perowskite	3
2.2 Kristalldefekte	4
2.3 Bandstruktur von Metalloxiden	6
2.3.1 Elektrische Leitfähigkeit	8
2.3.2 Generierung und Rekombination von Ladungsträgern	11
2.4 Der Jahn-Teller-Effekt und Ferroelektrizität	12
3 Materialauswahl und Herstellung	17
3.1 Mischkristallsysteme	17
3.1.1 Ungeordnete Perowskite	18
3.1.2 Perowskite mit Kationenordnung	20
3.2 Festkörpersynthese	22
3.2.1 Kalzinieren	24
3.2.2 Formgebung	25
3.2.3 Sintern	25
3.3 Laserdeposition	26

4	Verwendete Charakterisierungsmethoden	29
4.1	Röntgendiffraktometrie	29
4.1.1	Rietveld-Methode	31
4.2	Rasterelektronenmikroskopie	33
4.2.1	Energiedispersive Röntgenspektroskopie	35
4.3	Rasterkraftmikroskopie	37
4.4	UV/VIS/NIR-Spektroskopie	39
4.4.1	Photolumineszenzspektroskopie	40
4.4.2	Photoelektronenspektroskopie	41
4.5	Strom-Spannung-Charakterisierung	42
4.5.1	Quanteneffizienz	43
5	Ergebnisse und Diskussion	45
5.1	Ungeordnete Perowskite: $\text{BaCu}_{1/3}\text{M}_{2/3}^{5+}\text{O}_3$	47
5.1.1	Mischkristallbildung	47
5.1.2	Ferroische Eigenschaften	58
5.1.3	Optoelektronische Eigenschaften	64
5.2	Perowskite mit Fernordnung: $\text{Ba}_2\text{CuM}^{6+}\text{O}_6$	67
5.2.1	Mischkristallbildung	68
5.2.2	Ferroische Eigenschaften	77
5.2.3	Optoelektronische Eigenschaften	82
5.3	Dünnschichten	84
5.3.1	Materialanalyse	85
5.3.2	Optische Charakterisierung	90
5.3.3	Photoelektrische Eigenschaften	95
5.4	Abschließende Diskussion	100
6	Fazit und Ausblick	109
7	Anhang	113
	Abbildungsverzeichnis	115
	Tabellenverzeichnis	119
	Wissenschaftliche Beiträge	121

Quellenverzeichnis	123
---------------------------	------------

1 Einleitung

Der Ausstieg aus den fossilen Energien erfordert eine Umstellung der bisherigen Energieinfrastruktur und einen massiven Ausbau erneuerbarer Energien. Ein Standbein ist die Photovoltaik, mithilfe derer Sonnenenergie in elektrische Energie umgewandelt werden kann. Weite Verbreitung finden hierfür Solarzellen aus Silizium. Diese besitzen allerdings den Nachteil, dass sie empfindlich gegenüber Defekten sind und Ausgangsmaterialien hoher Reinheit benötigen. Zudem ist die Energierücklaufzeit mit einem Jahr vergleichsweise hoch, da die Schichten des Aktivmaterials über 50 μm dick sind.

Vielversprechend zeigen sich hier organische Bleihalogenid-Perowskite, die flüssig prozessiert werden können und mittlerweile Wirkungsgrade im Labormaßstab erzielen, die jenseits der 20 % liegen [1, 2]. Dabei ist die Defektdichte im Materialsystem im Vergleich zu Absorberschichten aus Silizium ausgesprochen hoch. Diese ungewöhnliche Eigenschaft der Defekttoleranz ist ein breit diskutiertes Thema in der Wissenschaft. Ein Erklärungsversuch ist die Bindungsstruktur, die mit bindenden und antibindenden Zuständen im selben Valenz- beziehungsweise Leitungsband nur Defekte innerhalb des Bandes oder nahe an der Bandkante erzeugen soll. [3–8]

Jüngere Ergebnisse sehen die Ursache der Defekttoleranz in der Selbstheilung des Kristalls oder in Kombination mit den nicht tief in der Bandlücke liegenden Defekten [9, 10].

Eine kontrovers diskutierte Eigenschaft ist die der Ferroelektrizität in organischen Bleihalogenid-Perowskiten, während es Hinweise auf ferroelektrische Domänen aufgrund von Piezoantwort-Rasterkraftmikroskopieaufnahmen gibt und Simulationen die positive Auswirkung auf die Effizienz bestätigen. [11–15]

Nachteile organischer Bleihalogenid-Perowskite sind allerdings der Einsatz giftiger Bleisalze bei der Herstellung, sowie die Instabilität des Materials und die damit einhergehende Bildung von giftigem Bleiiodid.

Bleifreie, stabile Perowskite, die ferroelektrisch sein können, finden sich vor allem in der Werkstoffklasse der Oxide. Diese Materialien versprechen hohe Langzeitstabilität und günstige Prozessierung, mit der Möglichkeit zur Flüssigapplikation [16]. Da Metalloxide allerdings voller Defekte sind, gibt es bislang nur wenige Veröffentlichungen von Solarzellen mit Effizienzen im einstelligen Prozentbereich [16]. Hervorzuheben sind oxidische Solarzellen aus Cu_2O und $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ mit ferroelektrischer Perowskitstruktur, die Wirkungsgrade von bis zu 8 % erreichen [17]. Allerdings ist es herausfordernd solche Ergebnisse zu reproduzieren, wie die geringe Anzahl an Publikationen zeigt, weil die Defektdichte abhängig vom jeweiligen Herstellungsprozess bei Oxiden sehr stark variieren kann. [16, 17] Zudem zeichnen sich Oxide meistens durch hohe Bandlücken und geringe Ladungsträgerbeweglichkeiten aus [18]. Für die hohen Bandlücken ist der ionische Charakter der Metalloxide verantwortlich, verursacht durch die große Differenz der Elektronegativität zwischen Anion und Kation. [19, 20] Die d-Orbitale der Übergangsmetallkationen führen zu lokalisierten Zuständen und damit hohen effektiven Massen, die wiederum die Ladungsträgerbeweglichkeit einschränken. [21]

Als ferroelektrischer Perowskit ist BaTiO_3 eine bleifreie Alternative, allerdings ist die Bandlücke mit 3,1 eV zu hoch, um sichtbares Licht zu absorbieren [22]. In dieser Arbeit soll deshalb eine Substitution des B-Platz Kations Titan durch Kupfer, das in der Verbindung Cu_2O hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten aufweist, untersucht werden [18]. Darüber hinaus wird durch die teilweise besetzten $3d^9$ -Orbitale im oktaedrischen Ligandenfeld eine Jahn-Teller-Verzerrung induziert, die Ferroelektrizität ermöglicht und so die Ladungsträgertrennung verbessern könnte. Zum Ladungsausgleich wird neben Kupfer mit einem fünf- beziehungsweise sechswertigen Übergangsmetallion substituiert.

2 Physikalische Grundlagen

2.1 Struktur oxidischer Perowskite

Die Perowskitstruktur ABO_3 ist idealerweise eine kubische Struktur, bei der das größere A-Platz-Kation auf den Ecken der Elementarzelle sitzt. Das kleinere B-Platz-Kation befindet sich in deren Mitte, umgeben von einem Oktaeder, dessen Ecken mit Sauerstoffanionen besetzt sind. Daraus ergibt sich eine zwölfmalige Koordination des A-Platz-Kations, das B-Platz-Kation ist dagegen sechsmal koordiniert [23].

Durch die Goldschmidt-Regel in Gleichung 2.1 lässt sich anhand der Ionenradien abschätzen, ob sich eine Perowskitstruktur bildet:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (2.1)$$

Für Werte von $0,89 < t < 1$ nimmt der Perowskit eine kubische Struktur an [24–26]. Nimmt die Größe des A-Platz-Kations ab, verringert sich die Symmetrie zu einer orthorhombischen Struktur. Wird das A-Platz-Kation im Verhältnis zum B-Platz-Kation größer, ändert sich die Kristallstruktur zu einer tetragonalen oder hexagonalen Struktur [27]. In Abbildung 2.1 a) ist die kubische Perowskitstruktur am Beispiel Bariumtitanats dargestellt. Für das Größenverhältnis von Barium auf dem A-Platz zu Titan auf dem B-Platz bildet sich die tetragonale Kristallstruktur bei Raumtemperatur aus (Abbildung 2.1 b)). Eine Besonderheit von Bariumtitanat ist seine ferroelektrische Eigenschaft. Dabei existieren für das B-Platz-Kation zwei energetisch günstigere Zustände ungleich des Mittelpunkts, was eine Verschiebung des Titankations und damit einen permanenten Dipol induziert. Für

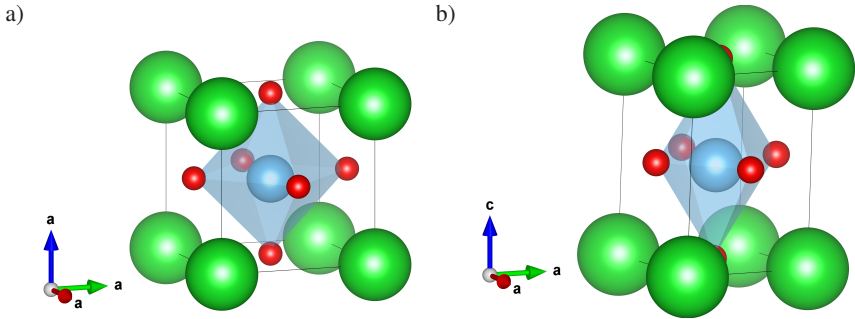


Abbildung 2.1: a) eine kubische Perowskitstruktur. b) eine in z-Richtung verzerrte tetragonale Elementarzelle mit einer c-Achse länger als die a- und b-Achse.

den nicht-zentrosymmetrischen Fall ergeben sich zwei Gleichgewichtszustände der Auslenkung in $[001]$ -Richtung.

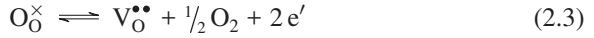
2.2 Kristalldefekte

Kristallbaufehler in Oxidkeramiken sind mannigfaltig und haben einen großen Einfluss auf elektronische und optische Eigenschaften. Polykristalline Keramiken bestehen aus Körnern, wobei die Elementarzellen innerhalb eines Kornes die gleiche Kristallorientierung aufweisen. Reicht die Fernordnung der Kristallorientierung bis zur Korngrenze können null- und eindimensionale Gitterfehler auftreten. Bei den nulldimensionalen Kristallbaufehler unterscheidet man Leerstellen, wobei man Frenkel- oder Schottky-Defekte unterteilt. Die Perowskitstruktur ist eine Kristallstruktur mit hoher Raumfüllung. Dies bedeutet, dass Frenkel-Defekte unwahrscheinlich sind [28, 29]. Die Schottky-Defekte, oder allgemein Leerstellen im Kristall, sind abhängig vom thermodynamischen Gleichgewicht:

$$N(T) = N_0 e^{-\frac{E_A}{k_B T}} \quad (2.2)$$

$N(T)$ steht für die temperaturabhängigen Anzahl an Leerstellen, N_0 für der Gesamtzahl der Atome, E_A für die Aktivierungsenergie der Defekte und k_B für

der Boltzmannkonstante. Die Temperatur wird mit T bezeichnet [23]. Die positiv geladene Sauerstoffleerstelle steht im Gleichgewicht mit freien Elektronen, wie die Kröger-Vink-Notation verdeutlicht [30]:



Dabei spielt die Sinteratmosphäre eine entscheidende Rolle, denn abhängig vom Sauerstoffpartialdruck entstehen Sauerstoffleerstellen und freie Ladungsträger [31]:

$$N(T) = [\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] n^2 p_{\text{O}_2}^{1/2} \quad (2.4)$$

$$N'(T) = [\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] p^{-2} p_{\text{O}_2}^{1/2} \quad (2.5)$$

Dies führt in Abhängigkeit der Leerstellen zu einem Gleichgewicht mit freien Ladungsträgern. Dementsprechend ändert sich nahe der stöchiometrischen Zusammensetzung die Anzahl an freien Elektronen mit $n \sim p_{\text{O}_2}^{-1/4}$, beziehungsweise der Löcher mit $p \sim p_{\text{O}_2}^{1/4}$ [31]. Ein Austausch der Sauerstoffleerstellen mit den Kationen kann abhängig vom Oxidationszustand stattfinden.

Betrachtet man eindimensionale Defekte innerhalb eines Korns, spricht man auch von Stufen- oder Schraubenversetzungen. Zweidimensionale Defekte treten an Korngrenzen und an Zwillingssebenen auf. Letztere bedeuten, dass mittels Spiegelung an der Zwillingssebene der Kristall in einen anderen überführt werden kann. Dies ist in ferroischen Materialien an Domänenwänden der Fall.

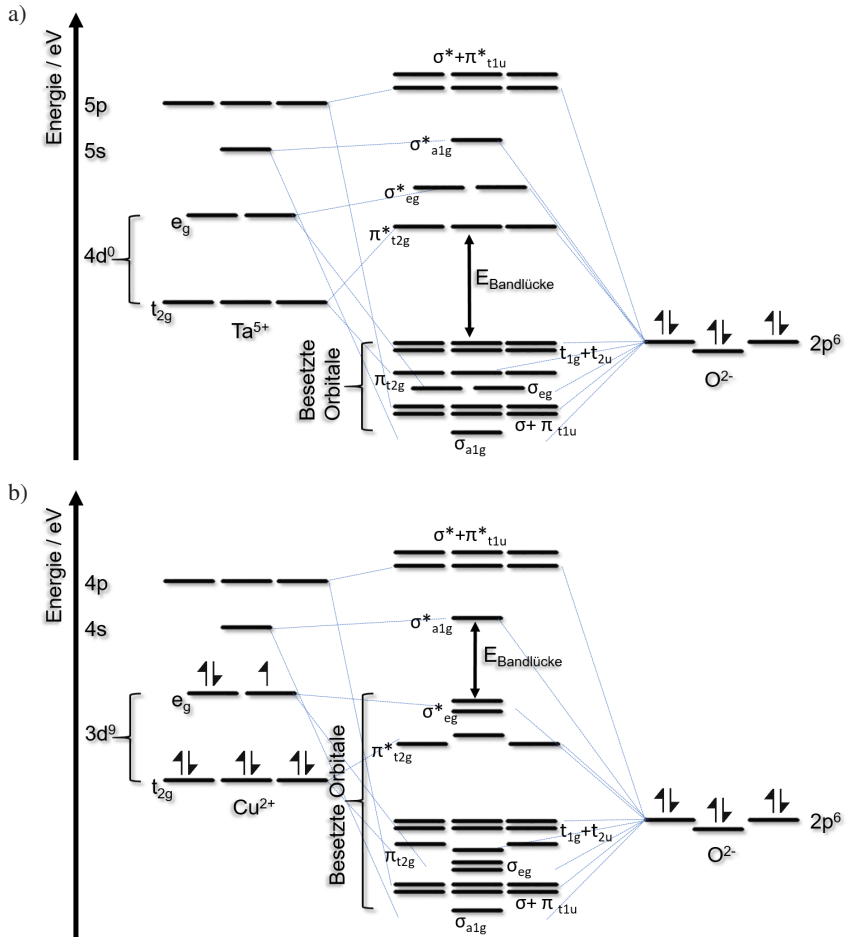
Die Fehlstellen mit spezifischen Energien können Zwischenzustände innerhalb der Bandlücke erzeugen [29]. Falls die Zustände innerhalb der Bandlücke liegen, können abhängig von der Position der Fehlstellen eine n- oder p-Dotierung des Halbleiters entstehen. Defekte haben nicht nur einen Einfluss auf die elektrischen und optischen Eigenschaften eines Materials, sondern wirken sich auch auf die Herstellung aus. Das Sintern von Keramiken ermöglicht eine Verdichtung der gepressten Pulver aufgrund von Diffusionsprozessen [32]. Die Triebkraft ist die Verringerung der Oberflächen- beziehungsweise Korngrenzenergie. Fehlstellen

beeinflussen sowohl die Richtung als auch die Geschwindigkeit der Diffusionsvorgänge, die sich über die Temperatur und die Sinterzeit steuern lassen. Oxidische Keramik wird bei unterschiedlichen Prozessgasatmosphären und Temperaturen gesintert. Durch Veränderung der Prozessparameter können Gitterfehlstellen, Kornwachstum und Porosität beeinflusst werden.

2.3 Bandstruktur von Metalloxiden

Metalloxide sind vor allem wegen ihrer isolierenden Eigenschaften bekannt. Dies lässt sich durch den hohen ionischen Bindungsanteil erklären. Die Differenz der Elektronegativität gibt hierfür einen Anhaltspunkt. Für Sauerstoff liegt dieser nach Pauling bei 3,44, während er für Übergangsmetallionen deutlich kleiner ist [19]. Da Sauerstoff meistens zweifach negativ geladen vorliegt, ergibt sich im Fall von oxidischen Bindungen oftmals eine Aufspaltung der Energieniveaus in besetzte Sauerstofforbitale $2p^6$, die das Valenzband bilden, und unbesetzte Orbitale der Übergangsmetallionen d^0 , wie in Abbildung 2.2 a) dargestellt [33]. Die Differenz der Energieniveaus der Bänder, die Bandlücke, ist in den meisten Fällen groß, während die Mobilität der Ladungsträger aufgrund lokalisierter Zustände der d-Orbitale gering ist [21]. Wenige Ausnahmen bilden hier die Metalle mit vollständig besetzten d-Orbitalen. So ist für Kupfer(II)-oxid CuO das $4s^0$ -Orbital nicht besetzt, während die d-Orbitale $3d^9$ mit 9 Elektronen gefüllt sind. Hier überlappen sich die Zustände des Valenzbandes von Kupfer und Sauerstoff, während das Leitungsband aus Kupfer $4s^0$ Zuständen besteht (siehe Abbildung 2.2 b)) [34].

Die diskreten Energieniveaus in einem Molekül können für einen Kristall mit unzählig vielen diskreten Energieniveaus abhängig von der Raumrichtung dargestellt werden. Dafür nutzt man ein reduziertes Bandschema, das die Dispersionsrelationen der Elektronen in den jeweiligen Brillouin-Zonen des reziproken Gitters zeigt. Dafür wird für den Wellenvektor $|\vec{k}|$ in unterschiedliche Raumrichtungen vom Punkt Γ (0, 0, 0) ausgehend die Dispersionsrelation dargestellt. Aus der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen lässt sich damit die Zustandsdichte



simulieren. Wenn der Übergang der Elektronen vom Leitungs- ins Valenzband ohne Änderung des $|\vec{k}|$ Vektors stattfindet, spricht man von einem direkten Bandübergang. Wird zusätzlich die Raumrichtung geändert, ist die Interaktion mit einem Phonon nötig. Dies bezeichnet man als indirekten Bandübergang und ist entsprechend unwahrscheinlicher. Der indirekte Bandübergang spiegelt sich in einem niedrigeren Absorptionskoeffizienten und geringerer Photolumineszenz wider [37]. Um auf Aussagen über die Leitfähigkeit des Materials zu schließen, kann die effektive Masse der Ladungsträger berechnet werden. Dafür wird eine parabolische Näherung gemäß Gleichung 2.6 verwendet [38]:

$$[m^{-1}]_{ij}^* = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j} \quad (2.6)$$

Dies entspricht der Energie in Ableitung nach dem reziproken Vektor im k-Raum. Daraus lässt sich die Ladungsträgermobilität berechnen, die sich gemäß Gleichung 2.7 ergibt:

$$\mu = \frac{q\tau}{m^*} \quad (2.7)$$

mit der Ladungsträgermobilität μ und der mittleren Stoßzeit τ , sowie der Elementarladung q .

2.3.1 Elektrische Leitfähigkeit

Die Leitfähigkeit ist von der Mobilität der Elektronen, die in einem Halbleiter mit der effektiven Masse der Ladungsträger und mittleren Stoßzeit zusammenhängt, sowie von der Anzahl an verfügbarer Ladungsträger abhängig. [39–41] Dabei können sowohl Elektronen, als auch Löcher oder Ionen zur Leitfähigkeit beitragen. Die Leitfähigkeit ist temperaturabhängig: Mit steigender Temperatur nimmt die Anzahl der Ladungsträger zu. Dabei gibt es eine Unterscheidung zwischen dotierten und undotierten Halbleitern. Für niedrige Temperaturen im Bereich von $E_D \gg k_B T$ mit dem Dotierniveau E_D ergibt sich die Störstellenreserve, bei der Dotanten freie Elektronen, beziehungsweise Löcher (n, p), generieren:

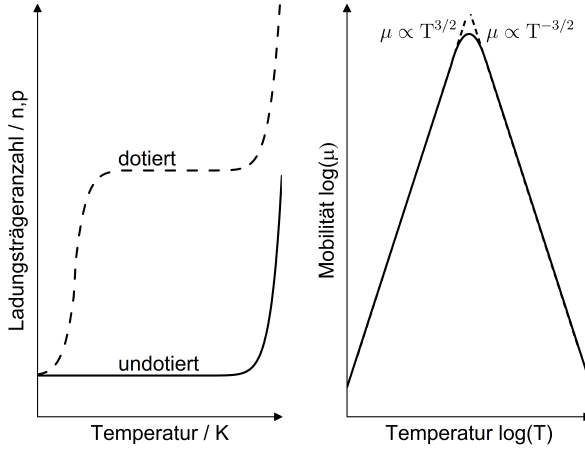


Abbildung 2.3: Auf der einen Seite ist der Zusammenhang zwischen der Anzahl an Ladungsträger abhängig von der Temperatur für einen dotierten und undotierten Halbleiter dargestellt. Die andere Seite zeigt die Ladungsträgermobilität in Abhängigkeit der Temperatur. Für niedrigere Temperaturen ist die Mobilität durch Streuung an Störstellen limitiert, für höhere Temperaturen nimmt sie aufgrund von erhöhten Gitterschwingungen ab.

$$n, p \propto e^{-E_D/2k_B T} \quad (2.8)$$

Wird die Temperatur weiter erhöht, ergibt sich für $E_D \gg k_B T \gg E_G$ mit der Bandlückenenergie E_G ein konstanter Bereich, in dem die Anzahl der Ladungsträger nicht variiert (vergleiche Abbildung 2.3). Eine Eigenleitung wird für intrinsische und dotierte Halbleiter erreicht, wenn die Temperatur im Bereich $k_B T \gg E_D$ liegt. Die Anzahl der Ladungsträger folgt der Proportionalität:

$$n, p \propto e^{-E_G/2k_B T} \quad (2.9)$$

Für die Mobilität der Ladungsträger gibt es wiederum zwei Bereiche, wie sie in Abbildung 2.3 zu sehen sind. Für geringe Temperaturen werden die Ladungsträger an Störstellen gestreut. Die ionisierten Störstellen nehmen mit zunehmender Temperatur ab. Eine Proportionalität ergibt sich gemäß:

$$\mu_{n,p} \propto T^{3/2} \quad (2.10)$$

während für hohe Temperaturen die Gitterschwingungen zunehmen und damit die Mobilität aufgrund von Wechselwirkung der Ladungsträger mit den Phononen abnimmt:

$$\mu_{n,p} \propto T^{-3/2} \quad (2.11)$$

Für niedrige Temperaturen ist die Ionenleitfähigkeit vernachlässigbar gering, woraus sich für die Gesamtheit der Leitfähigkeit ergibt [23, 42]:

$$\sigma = e_0(n\mu_n + p\mu_p) \quad (2.12)$$

mit der Elementarladung e_0 und der Mobilität der Ladungsträger $\mu_{n,p}$. Eine Eigenschaft der Leitfähigkeit in Übergangsmetalloxiden ist die Eigenschaft, unterschiedliche Wertigkeiten anzunehmen [42]. Dies kann zu einer thermisch aktivierten Änderung der Oxidationszahl führen, was mit einem Übergang eines Elektrons von Ion zu Ion verbunden ist und als Hopping-Leitung bezeichnet wird. Einflüsse auf die Leitfähigkeit gibt es bei polykristallinen Ferroelektrika durch Korngrenzen, die eine Anhäufung von Ionen und damit Potentialbarrieren darstellen, sowie durch ferroelektrische Domänen [40, 43]. Die Korngrenzeigenschaften und die Höhe der Potentialbarriere sind von der Gesamtzahl der Defekte, sowie der Ionenmobilität beeinflusst [44].

2.3.2 Generierung und Rekombination von Ladungsträgern

Die Absorption von Photonen erfolgt durch die Interaktion mit Elektronen [35]. Ein Photon mit spezifischer Energie hebt demnach ein Elektron um den entsprechenden Betrag im Energieniveau an. Dies ist allerdings nur für den Fall möglich, wenn das Elektron das Energieniveau einnehmen kann. Der verbotene Bereich in der Bandlücke kann entsprechend nicht besetzt werden, außer wenn Fehlstellen entsprechender Energien existieren. Dementsprechend sind für die Bandübergänge und damit der Generierung freier Ladungsträger Photonen mit Energien größer der Bandlücke nötig. Wird ein Elektron aus dem Valenzband durch Wechselwirkung mit einem Photon in das Leitungsband angeregt, ist die Wahrscheinlichkeit dafür abhängig von der Art des Übergangs. Findet eine direkte Absorption statt, ist die Wahrscheinlichkeit für die Absorption deutlich höher als für einen indirekten Bandübergang, der eine 3-Teilchen Interaktion mit einem Phonon erfordert. Wird ein Elektron aus dem Valenzband in das Leitungsband angehoben, gibt es einen gebundenen Zustand mit dem Loch, das im Valenzband zurückgelassen wurde. Diese Quasiteilchen werden Exzitonen genannt und besitzen eine spezifische Bindungsenergie. Ist die thermische Energie ausreichend, sodass das Exziton dissoziiert, können die entstandenen Ladungsträger energetisch genutzt werden. Rekombinieren Ladungsträger aus Valenz- und Leitungsband, gibt es die Möglichkeit der strahlenden und nicht strahlenden Rekombination. Letztere ist der Shockley-Read-Hall genannte Rekombinationsprozess, bei der die Ladungsträger über Defektzustände in der Bandlücke rekombinieren [45]. Dafür wird die freiwerdende Energie an Phononen abgegeben. Die Interaktion mit Phononen ist ein temperaturabhängiger Prozess. Eine weitere Möglichkeit nicht strahlender Rekombination ist die Weitergabe der freiwerdenden Energie an ein drittes Teilchen, das dementsprechend energetisch angehoben wird. Dies wird als Auger-Rekombination bezeichnet [46].

Im Falle strahlender Übergänge werden Photonen mit spezifischen Energien emittiert. Auch hier gilt, dass die strahlende Rekombination für einen direkten Übergang, also ohne eine Wechselwirkung mit einem Phonon, wahrscheinlicher ist, was sich in einer höheren Signalstärke der Photolumineszenz zeigt.

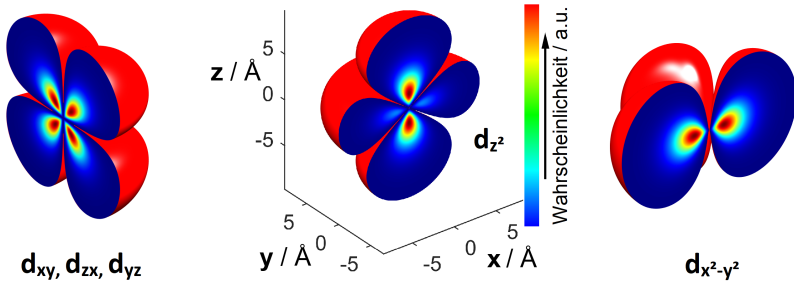


Abbildung 2.4: Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons in den d-Orbitalen des Übergangmetallions am Beispiel einer $3d^{10}$ Elektronenkonfiguration [35, 41, 48]. Der Atomkern liegt im Mittelpunkt des Oktaeders.

2.4 Der Jahn-Teller-Effekt und Ferroelektrizität

Eine Verzerrung der idealerweise kubischen Perowskitstruktur kann zum einen durch die Wahl der A- und B-Kationen erfolgen, wenn man die Toleranzfaktoren nach Goldschmidt berücksichtigt [24].

Zum anderen kann eine Aufspaltung der Energieniveaus der d-Orbitale, wie sie beim Jahn-Teller-Effekt auftritt, eine Verzerrung der Elementarzelle verursachen [47]. Die d-Orbitale eines Übergangmetallions lassen sich mithilfe der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte $|\psi(\vec{r}')|^2$, die sich aus den komplexen Wellenfunktionen der Elektronen in den jeweiligen Orbitalen ergeben, darstellen [35, 37].

In Abbildung 2.4 sind die einzelnen d-Orbitale für ein Eielektronensystem simuliert. Die farbliche Kodierung gibt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons wider, wobei die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Nähe des Atomkerns am Größten ist. Es gibt zwei Orbitale, d_{z^2} und $d_{x^2-y^2}$, die entlang der Ursprungsgeraden in z-Richtung, beziehungsweise x- und y-Richtung verlaufen. Drei der d-Orbitale liegen zwischen den Ursprungsgeraden und werden mit d_{xy} , d_{yz} und d_{zx} bezeichnet. Befindet sich das Übergangsmetallion in einer oktaedrischen Koordination, bei dem der Bindungspartner jeweils entlang der Ursprungsgeraden sitzt, werden die d_{z^2} - und $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale energetisch angehoben und mit der

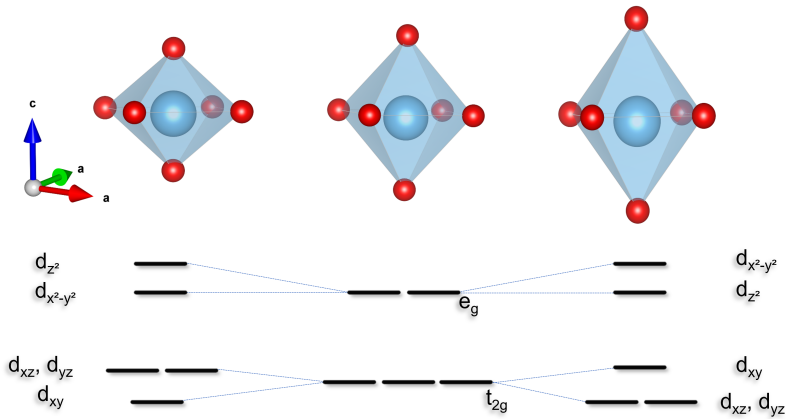


Abbildung 2.5: Liganden eines Übergangsmetall im Oktaeder (Mitte) und die Energieniveaus der d-Orbitale für ein Ion im oktaedrischen Ligandenfeld mit ausgeprägter Jahn-Teller-Verzerrung (nach [35, 49]). Das Verhältnis der Aufspaltung durch den Jahn-Teller-Effekt führt im Falle einer Stauchung zur Energieerhöhung des d_{z^2} -Orbitales, im Falle einer Streckung zur energetischen Absenkung.

Bezeichnung e_g zusammengefasst, während die d_{xy} -, d_{yz} - und d_{zx} -Orbitale energetisch niedriger liegen und mit t_{2g} bezeichnet werden. Abhängig von der Anzahl der Elektronen in den d-Orbitalen, kann es vorkommen, dass keine eindeutige Besetzung möglich ist [35].

In Abbildung 2.5 ist ein Übergangsmetallion im Sauerstoffoktaeder abgebildet, sowie die entsprechenden Energieniveaus der d-Orbitale. Sind nun beispielsweise die $d_{x^2-y^2}$ - und d_{z^2} -Orbitale nicht vollständig besetzt, findet eine Aufspaltung der Energieniveaus statt. Dazu kann eine Streckung oder Stauchung des Oktaeders erfolgen. Im ersten Fall sinkt das Energieniveau des d_{z^2} -, während das Energieniveau des $d_{x^2-y^2}$ -Orbitals ansteigt. Wenn dies für teilweise besetzte Orbitale geschieht, kann dies einen Energiegewinn zur Folge haben. Im zweiten Fall wird das Oktaeder gestaucht, wodurch das Energieniveau des d_{z^2} -Orbitals gegenüber des $d_{x^2-y^2}$ -Orbitals ansteigt. In beiden Fällen bleibt die mittlere Energie der

t_{2g} -Orbitale gleich. Ein Energiegewinn findet nur durch die Aufspaltung der e_g -Niveaus statt [47, 50, 51].

Durch die Aufspaltung der Energieniveaus wird eine Verzerrung der Kristallstruktur erreicht, die eine nicht-zentrosymmetrische Kristallstruktur begünstigt. Durch eine Auslenkung der Kationen oder Anionen im Kristallgitter kann ein Dipol entstehen, welcher eine der Voraussetzungen für Ferroelektrizität ist.

Eine weitere Möglichkeit für eine Polarisierung besteht in der Anordnung der Ionen und damit einer Ausrichtung der Dipole, wie das für Ordnung-Unordnung-Systeme der Fall ist [52]. Ferroelektrika zeigen bei der Phasenumwandlung von der paraelektrischen in die ferroelektrische Phase, die an der Curie-Temperatur stattfindet, eine spontane Polarisierung, aus der die Bildung von Domänen resultiert. Dabei bezeichnen Domänen Bereiche mit gleicher Kristallorientierung. Energetisch günstig ist im Fall der tetragonalen Raumgruppe eine Ausbildung orthogonal angeordneter Domänen, das heißt um 90° versetzt, oder paralleler Domänen, die an den Wänden zu einer Drehung der Kristallorientierung um 180° führen. An den Domänenwänden findet ein kontinuierlicher Übergang der Kristallorientierung statt. Dies induziert Verspannungen, die eine Veränderung der Gitterparameter verursachen. So wird eine tetragonale Elementarzelle an der Domänenwand bis hin zu einer kubischen Kristallstruktur gestaucht.

Durch Anlegen eines elektrischen Feldes ist es möglich, die in Domänen gegliederte Kristallorientierung in Feldrichtung auszurichten. Diese Ausrichtung benötigt ein ausreichend starkes elektrisches Feld um die Potentialbarriere zu überwinden, weshalb man von remanenter Polarisierung spricht.

Eine unterschiedliche Besetzung der A- oder B-Platz-Kationen ermöglicht eine Permutation der Ionen, was zu mikroskopisch polaren Bereichen führen kann. Im Gegensatz zu den Ferroelektrika zeigen sich hier im Normalfall keine makroskopisch sichtbaren Domänen unterschiedlicher Polarisationsrichtung, da die Ordnung-Unordnung in wenige nanometergroße Bereiche fällt [53]. Solche Materialsysteme zeigen durch Anlegen eines elektrischen Feldes eine remanente Polarisierung, meistens verbunden mit einer Phasenumwandlung [54]. Bei diesen

Materialien spricht man von Relaxoren. Eine spezifische Eigenschaft von Relaxoren ist die Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Konstante in der Nähe der Curie-Temperatur [53, 55, 56]. Relaxoren können dabei sowohl durch isovalente A-Platz-Substitution, als auch durch B-Platz-Substitution entstehen [55, 56]. Dabei sind ferroelektrische Eigenschaften in makroskopisch zentrosymmetrisch erscheinenden Kristallklassen möglich [56].

Die Ferroelektrizität kann sich auf die Trennung von Ladungsträgern oder die Höhe des elektrischen Potentials in Solarzellen auswirken. Prinzipiell werden in der Literatur zwei Modelle diskutiert. Das eine sieht eine Anordnung der ferroelektrischen Domänen parallel zu den Elektroden der Solarzelle als vorteilhaft an, wodurch das Potential durch die Separation der generierten Ladungsträger zu den Korngrenzen mit der Anzahl der Domänen steigt [43]. Ist die Anordnung der ferroelektrischen Domänen orthogonal zu den Elektroden, könnte die Trennung der generierten Ladungsträger durch das interne elektrische Feld verbessert werden. Die Ladungsträger würden intern separiert und zu unterschiedlichen Domänenwänden transportiert werden, von wo aus sie sich zu den jeweiligen Elektroden bewegen [12, 15]. Eine solche Verbesserung der Ladungsträgerseparation würde das Material toleranter gegenüber Defekten machen.

3 Materialauswahl und Herstellung

3.1 Mischkristallsysteme

Die Materialauswahl der vorliegenden Arbeit zielt zum einen auf halbleitende Eigenschaften auf der einen Seite, auf der anderen auf den Erhalt der Ferroelektrizität. Ein ferroelektrischer, bleifreier Perowskit, der vor allem wegen seiner hohen Dielektrizitätskonstante Anwendung in Dünnschichtkondensatoren findet, aber auch als Aktor und Sensor oder als Werkstoff für Heißeiter (positive temperature coefficient, (PTC)) verwendet wird, ist BaTiO_3 . Bei Raumtemperatur ergibt sich eine tetragonale Verzerrung von 1,1 % mit den Gitterkonstanten $a = 3,9920 \text{ \AA}$ und $c = 4,0361 \text{ \AA}$ [57].

BaTiO_3 ist allerdings nicht als Absorber für Solarzellen geeignet, da die Bandlücke bei 3,1 eV liegt, weshalb nur Licht mit einer Wellenlänge kleiner als 400 nm absorbiert wird. [43, 58] Um einen halbleitenden, ferroelektrischen Perowskit zu bilden, wird nun das B-Platz-Kation Titan, das für den Übergang zwischen den elektronischen Zuständen des Valenz- und Leitungsbands verantwortlich ist, isovalent substituiert [59].

Um die ferroelektrischen Eigenschaften zu erhalten, wird in allen Verbindungen Kupfer verwendet, das für Cu^{2+} in der $3d^9 4s^0$ Konfiguration vorliegt, und somit den Jahn-Teller-Effekt zeigt. [47, 50, 60] Cu_2O ist darüber hinaus als halbleitendes Metalloxid bekannt und wird aufgrund seiner hohen Ladungsträgerbeweglichkeit und -lebensdauer in der Photovoltaik eingesetzt. [16, 18, 61, 62]

Ob eine Perowskit-Struktur zu erwarten ist, lässt sich dabei mithilfe der Goldschmidt-Regel aus Gleichung 2.1 abschätzen, mit t im Bereich von 0,90 bis

1,09 [24]. Für eine Substitution der B-Platz-Kationen wird die Formel folgendermaßen erweitert:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(xr_{MI} + (1 - x)r_{MII} + r_O)} \quad (3.1)$$

Die Radien der Kationen auf dem A-Platz, respektive B-Platz werden mit r_A und r_M , des Sauerstoffanions mit r_O gekennzeichnet, mit x im Bereich von 0 bis 1. Für die Berechnung der Toleranzfaktoren werden die Ionenradien aus Tabelle 3.1 verwendet. Der Wert t liegt für alle betrachteten Verbindungen im Bereich $1,02 < t < 1,04$, weswegen eine nicht kubische Struktur erwartet werden kann.

3.1.1 Ungeordnete Perowskite

Bei den ungeordneten Perowskiten befindet sich die B-Platz Kationen zufällig verteilt auf den Oktaederlücken des Kristalls. Eine ungeordnete Perowskitstruktur wird dann gebildet, wenn die Differenz der Valenzen und der Unterschied in den Ionenradien gering ist [54]. Eine solche Struktur entsteht zum Beispiel für Perowskite mit Barium auf dem A-Platz, wenn sich der B-Platz zu jeweils $1/3 \text{ Cu}^{2+}$ und $2/3 \text{ Nb}^{5+}$, beziehungsweise $2/3 \text{ Ta}^{5+}$ zusammensetzt (Abbildung ??). Die Differenz zwischen dem M^{2+} und den M^{5+} -Ionen beträgt in beiden Fällen $0,09 \text{ \AA}$ (Tabelle 3.1).

Daraus ergibt sich das eine Randsystem $\text{BaCu}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$, das laut Venevtsev et. al. ein ferroelektrisches Material mit einer Curie-Temperatur von 470°C ist und die Gitterparameter $a = 4,066 \text{ \AA}$ und $c = 4,216 \text{ \AA}$ besitzt [63]. Die daraus berechnete tetragonale Verzerrung beträgt $3,5\%$. Während aktuellere Publikationen zur isostrukturelle Verbindung $\text{BaCu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ existieren, finden sich keine zu $\text{BaCu}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$.

$\text{BaCu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ist zum ersten Mal 1965 von Blasse publiziert [60]. In den darauffolgenden Jahren erscheinen sowohl Werte für die Gitterparameter als

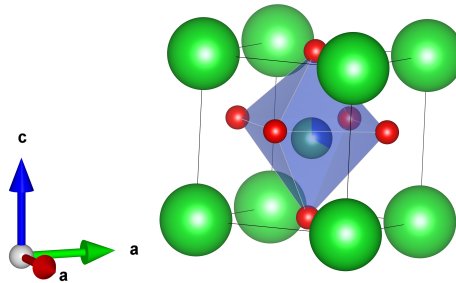


Abbildung 3.1: Die ungeordnete Perowskitstruktur von $\text{BaCu}_{1/3}\text{M}_{2/3}^{5+}\text{O}_3$ mit Barium auf dem A-Platz in grün und auf dem B-Platz Kupfer und Niob beziehungsweise Tantal im Verhältnis eins zu zwei. Das B-Platz Kation ist umgeben von einem Sauerstoffoktaeder.

auch die Curie-Temperatur [64, 65]. $\text{BaCu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ besitzt Gitterparameter von $a = 4,0496 \text{ \AA}$ und $c = 4,1904 \text{ \AA}$ und damit eine tetragonale Verzerrung von 3,3 %. Die Curie-Temperatur von $\text{BaCu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ soll bei $T_c = 380 \text{ }^\circ\text{C}$ liegen, wobei dieser Wert von Venevtsev et. al. im Widerspruch zu den später von Priya et. al. publizierten $T_c = 520 \text{ }^\circ\text{C}$ stehen. [63, 66, 67]

Zur Synthese von $\text{BaCu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ gibt es unterschiedliche Quellen, die für eine phasenreine Herstellung einen Kupferüberschuss von $\text{BaCu}_{1,2/3}\text{Nb}_{1,8/3}\text{O}_{2,9}$ vorschlagen [68]. Ob das Material ferroelektrisch ist oder nicht, wird nach wie vor kontrovers diskutiert. Eine hohe Leitfähigkeit des Materials erschwert die Messung eindeutiger Polarisationskurven [67, 69]. Deshalb ist das Material auch in den Errata für falsch oder uneindeutiger Nachweise von Ferroelektrika gelistet [70].

Tabelle 3.1: Ionenradien der verwendeten Elemente nach Shannon. [35, 71] Der Wert für den Ionenradius von Barium mit der Koordinationszahl 6 wird für die Koordinationszahl 12 mit +0,26 Å korrigiert.

Element	Koordinationszahl	Oxidationsstufe	Ionenradius / Å
Ba	12	2+	1,75
Cu	6	2+	0,87
Ta	6	5+	0,78
Nb	6	5+	0,78
W	6	6+	0,74
Mo	6	6+	0,73
O	6	2-	1,26

3.1.2 Perowskite mit Kationenordnung

Wird der Anteil an Cu^{2+} auf 50 % erhöht, muss für eine isovalente Substitution ein sechsfach positiv geladenes B-Platz-Kation verwendet werden. Als solches M^{6+} -Kation kommen Mo^{6+} und W^{6+} infrage. Durch den Unterschied der Valenzen und Ionenradien entsteht nun eine Perowskitstruktur mit einer Kationen-Fernordnung. Die Anordnung ist vergleichbar zur Kochsalz-Struktur, wobei ein M^{2+}O_6 Oktaeder an die Ecken von sechs M^{6+}O_6 Oktaedern grenzt und vice versa (Abbildung ??). Die Sauerstoffoktaeder, die die B-Platz Ionen umgeben, sind für den Fall von Cu^{2+} verzerrt, und zwar so, dass sich eine Streckung in [001]-Richtung ergibt und damit eine Stauchung in der (100)-Ebene. Dies ist als eine Auswirkung des Jahn-Teller-Effekts zu interpretieren, bei der sowohl eine Stauchung als auch eine Streckung auftreten kann [47].

Der Doppelperowskit Ba_2CuWO_6 wird in der Literatur zum ersten Mal von Blasse in seiner Publikation von 1965 erwähnt [60]. Ba_2CuWO_6 wird von Venev et. al. als ferroelektrisches Material mit einer hohen Curie Temperatur von 1200 °C beschrieben. [63] Dagegen spricht allerdings die mittels Neutronenbeugung bestimmte Kristallstruktur I4/mmm, die ein Symmetriezentrum besitzt. [72] Neuere Veröffentlichungen weisen Ba_2CuWO_6 jedoch die Kristallstruktur I4/m zu, wobei der Unterschied in einer Verkipfung der Sauerstoffoktaeder liegt. [73] Mittels

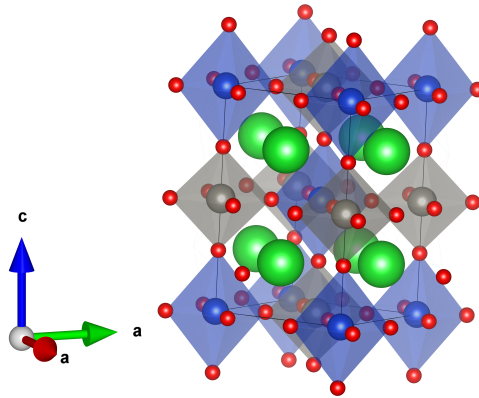


Abbildung 3.2: Die Doppelperowskitstruktur von $\text{Ba}_2\text{CuM}^{6+}\text{O}_6$ mit Kationenfernordnung. Barium sitzt auf dem A-Platz (in grün) und Kupfer auf dem B-Platz (in blau). Ebenfalls auf dem B-Platz sitzt ein M^{6+} -Kation, also Molybdän beziehungsweise Wolfram (in grau). Das M^{2+} -Kation ist umgeben von einem gestreckten Sauerstoffoktaeder, während der Sauerstoffoktaeder um das M^{6+} -Kation gestaucht ist. Die alternierende Anordnung ist vergleichbar zur Kochsalz-Struktur.

Piezoantwort-Rasterkraftmikroskopie untersuchte Proben zeigen keinen Hinweis auf ferroelektrische Domänen, allerdings schlagen Herber et. al. vor, dass das Materialsystem Eigenschaften eines Relaxors aufweist [74]. Die Gitterparameter von $a = 5,5410 \text{ \AA}$ und $c = 8,5990 \text{ \AA}$ führen zu einer starken tetragonalen Verzerrung des Materials von 9,7 %. [75] Die halbleitenden Eigenschaften von Ba_2CuWO_6 werden in Hinsicht auf eine Anwendung zur photokatalytischen Wasserspaltung von Hua et.al. vorgestellt [76]. Die Bandlücke wird mit 2,21 eV angegeben und die vorherrschenden Ladungsträger als Defektelektronen, die durch Sauerstoffleerstellen entstehen, bestimmt.

$\text{Ba}_2\text{CuMoO}_6$ ist drucklos nicht synthetisierbar. Eine vergleichbare Verbindung findet mit Strontium, unter Hochdruck synthetisiert, als $\text{Sr}_2\text{CuMoO}_6$ in einer Publikation von Vasala et. al. Erwähnung [77].

Tabelle 3.2: Ausgangsmaterialien für die Synthese und die entsprechende Reinheit der verwendeten Materialien.

Verbindung	Charge	Reinheit / %	Hersteller
BaCO ₃	50919	99,999	Chempur
TiO ₂	MKBZ4675V	≥ 99,9	Sigma-Aldrich
CuO	TP1417666901	≥ 99,5	Merck GmbH
Ta ₂ O ₅	250915	99,9	Alfa Aesar
Nb ₂ O ₅	23887	99,9985	Alfa Aesar
WO ₃	BCCF5033	99,9	Sigma-Aldrich
MoO ₃	Y20I3213	99,5	Alfa Aesar

3.2 Festkörpersynthese

Für die Herstellung mittels Mischoxid-Carbonat-Route werden die entsprechenden Metalloxide und Carbonate der Randsysteme BaCu_{1/3}(Ta_{1-x}Nb_x)_{2/3}O₃ und Ba₂CuW_{1-x}Mo_xO₆ zuerst im Attritor gemahlen. Die Ausgangsmaterialien für die Herstellung der Perowskite sind in Tabelle 3.2 dargestellt. Das Ablaufschema für die Synthese befindet sich in (Abbildung 3.3). Für den Attritor wird der Rezipient zu einem Volumenanteil von 45 % mit Suspension, die wiederum zu einem Volumenanteil von 85 % aus 2-Propanol und 15 % Metalloxid, beziehungsweise Carbonat, besteht, gefüllt. Dies bedeutet für die verwendeten Ausgangsmaterialien ungefähr 150 g Metalloxid, beziehungsweise Carbonat. 45 % des Bechervolumens werden aus mit Yttrium stabilisierten Zirkonoxidkugeln (Tosoh Corporation, Tokyo/Japan) mit einem Durchmesser von 2 mm gefüllt. Die Mahldauer beträgt 4 h bei 1000 Umdrehungen pro Minute.

Nach jedem Mahlen werden die Zirkonoxidkugeln mittels eines Siebes von der Suspension getrennt und darauffolgend die Metalloxide und Carbonate vom 2-Propanol im Rotationsverdampfer separiert. Hierfür wird das Wasserbad auf 50 °C erhitzt und der Druck sukzessive auf 100 mbar abgesenkt. Anschließend

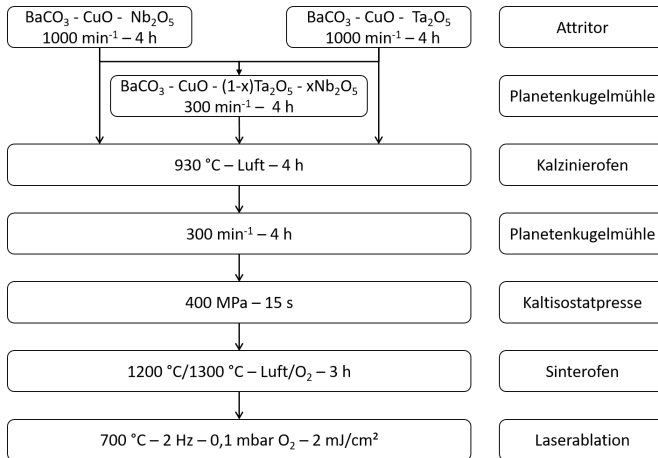
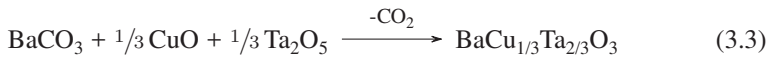
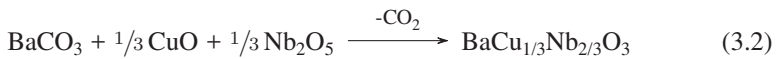


Abbildung 3.3: Schematischer Ablauf von der Pulveraufbereitung bis zur Dünnschichtprozessierung am Beispiel von $\text{BaCu}_{1/3}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_{2/3}\text{O}_3$. Analog dazu geschieht die Prozessierung von $\text{Ba}_2\text{CuW}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$. Für den Mahlprozess wird jeweils 2-Propanol verwendet, das mithilfe eines Rotationsverdampfers und Vakuumtrockenschanks vom Mahlgut getrennt wird.

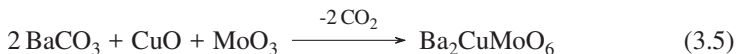
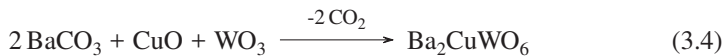
wird das Pulver im Vakuumtrockenschrank bei 70 °C getrocknet. Für die Mischkristallreihen werden die unkalzinierten und attritierten Metalloxide und Carbonate der Randsysteme anteilig eingewogen und in der Planetenkugelmühle (PULVERISETTE 5, Fritsch) für 4 Stunden bei 300 Umdrehungen pro Minute gemischt. Der Anteil an Yttrium stabilisierten Zirkonoxidkugeln (Tosoh Corporation, Tokyo/Japan) mit einem Durchmesser von 10 mm beträgt 30 % des Mahlbechervolumens, 30 % bestehen aus Suspension, wobei sich diese aus einem Volumentanteil von 11 % Mahlgut und 89 % 2-Propanol zusammensetzt. [78] Die Aufgabemenge der Metalloxide oder Carbonate variiert damit im Bereich von 10 g bis 16 g. Anschließend findet wieder der oben beschriebene Separations- und Trocknungsprozess statt.

3.2.1 Kalzinieren

Beim Kalzinieren entsteht durch die Verwendung von Bariumcarbonat Kohlenstoffdioxid (CO_2). Das Kalzinieren von bis zu 16 g Pulver erfolgt im Kalzinierofen (L3/12, Nabertherm) an Luft bei Temperaturen von 930 °C mit einer Haltezeit von 4 h. Dabei laufen die Reaktionen nach Gleichung 3.2 und 3.3 ab:



Die Doppelperowskite werden nach Gleichung 3.4 und 3.5 synthetisiert:



Das Kalzinieren der Mischkristallreihen findet abhängig der entsprechenden Stoffmengenanteile äquivalent dazu statt. Die Kalzinationstemperatur wird dabei konstant für alle Stoffmengenkonzentrationen bei 930 °C und die Haltezeit bei 4 h belassen. Der Temperaturverlauf des Kalzinierofens L3/12 ist in Abbildung A.1 aufgezeichnet. Nach dem Kalzinieren werden alle Pulver für 4 Stunden in der Planetenkugelmühle bei 300 Umdrehungen pro Minute gemahlen. Das Volumenverhältnis der Suspension beträgt 30 % des Bechervolumens. Das volumetrische Verhältnis der Suspension besteht aus 15 % Mahlgut und 85 % 2-Propanol. Die

Suspension wird anschließend im Rotationsverdampfer, wie in Kapitel 3.2 beschrieben, vom Feststoff getrennt und über Nacht im Vakuumtrockenschrank bei 70 °C getrocknet.

3.2.2 Formgebung

Die kalzinierten Pulver werden bei einem Druck von 10 MPa uniaxial in eine zylindrische Form gepresst. Dabei erreichen sie eine relative Dichte von weniger als 50 %. Das Höhe-zu-Breite-Verhältnis wird bei 1 zu 6 belassen, der Durchmesser der Matrize für die Proben zur Materialanalyse in Kapitel 5.1 und 5.2 beträgt stets 12 mm. Für die Verwendung der Keramik im Laserablationsprozess wird eine Matrize mit einem Durchmesser von 30 mm verwendet. Die in Form gepressten Grünkörper werden anschließend isostatisch (KIP 200 E, Paul-Otto Weber GmbH) verdichtet. Der Pressdruck beträgt hierbei 400 MPa, die Presszeit 15 s und die Zeit für den Druckabbau 90 s. Die relative Dichte der Grünkörper nach dem isostatischen Verdichten erreicht ungefähr 60 %.

3.2.3 Sintern

Da beim Sintern Diffusionsprozesse stattfinden, die abhängig von der Störstellenkonzentration im Material sind, gibt es verschiedene Einflussparameter auf das Verdichtungsverhalten. In dieser Arbeit wird ausschließlich das drucklose Sintern verwendet. Einflussgrößen sind neben der Sintertemperatur und isothermen Haltezeit auch die Prozessgasatmosphäre. [31] Die Grünkörper werden zum Sintern in einen abgedeckten Glühkasten aus Aluminiumoxid in den Sinteröfen gestellt. Für das Sintern werden drei unterschiedliche Hochtemperaturöfen verwendet. Für die molybdän- oder wolframhaltigen Proben wird ein horizontaler Rohrofen von Gero mit Druckluft verwendet. Die Aufheizrate beträgt 10 °C min^{-1} und die Abkühlrate 5 °C min^{-1} . Die Sintertemperatur variiert von 950 °C bis 1100 °C, die Haltezeit beträgt 3 h. Für die an Luft gesinterten Proben mit Niob oder Tantal wird ein Kammerofen von Gero mit 10 °C pro Minute aufgeheizt, die Temperatur im

Bereich von 1200 °C bis 1300 °C für 3 h gehalten und mit 5 °C min⁻¹ abgekühlt. Die Hochtemperaturheizer bestehen aus Siliziumcarbid. Das Sintern aller Proben unter O₂-Atmosphäre findet in einem vertikalen Rohrofen von Gero bei Heizraten von 10 °C min⁻¹ und Abkühlraten von 5 °C min⁻¹ statt. Die Sintertemperaturen werden von 950 °C bis 1300 °C variiert bei einer Haltezeit von 3 h. Die gemessenen Probentemperaturverläufe sind im Anhang 7 abgebildet. Die Ofenrohre der Rohrröfen bestehen aus Aluminiumoxid.

3.3 Laserdeposition

Für die Herstellung von dünnen Schichten im Bereich weniger 100 nm, wie sie für Dünnschichtsolarzellen typischerweise verwendet werden, wird das Verfahren der Laserdeposition (pulsed laser deposition (PLD)) genutzt. Dafür wird eine gesinterte, zylindrische Probe mit einer Höhe von 5 mm und einem Durchmesser von 24 mm hergestellt, die als Target für die Ablation des Materials mittels eines Lasers dient. Der Laser besteht aus einem Yttrium-Aluminium-Granat, welches mit Neodym dotiert ist (yttrium aluminium garnet, Nd:Y₃Al₅O₁₂). Die charakteristische Emission liegt bei 1064 nm. Um eine höhere Absorption des Targets auszunutzen, wird die Frequenz des Lasers verdreifacht (third-harmonic generation (THG)). Die Wellenlänge des Lasers beträgt dann 355 nm. Die Laserwiederholrate kann zwischen 1 Hz und 10 Hz eingestellt werden. [67] Weitere Prozessparameter sind die Laserenergie und der Fokusbereich auf der Keramikoberfläche. Da Metalloxide leicht flüchtigen Sauerstoff enthalten, wird die Abscheidung mit einer Hintergrundatmosphäre ausgeführt. Dafür können der Sauerstoffpartialdruck der Vakuumkammer sowie die Durchflussmenge variiert werden. Eine Veränderung des Schichtwachstums erhält man auch über den Abstand von Substrat zu Target sowie über unterschiedliche Temperaturen, die über den Heizer eingestellt werden können.

Für die Substrate mit transparenter, leitfähiger Elektrode (Solaronix TCO 13-15, F:SnO₂ (FTO)) auf Flachglas mit 13 mm Stärke wird ein Klemmheizer verwendet.

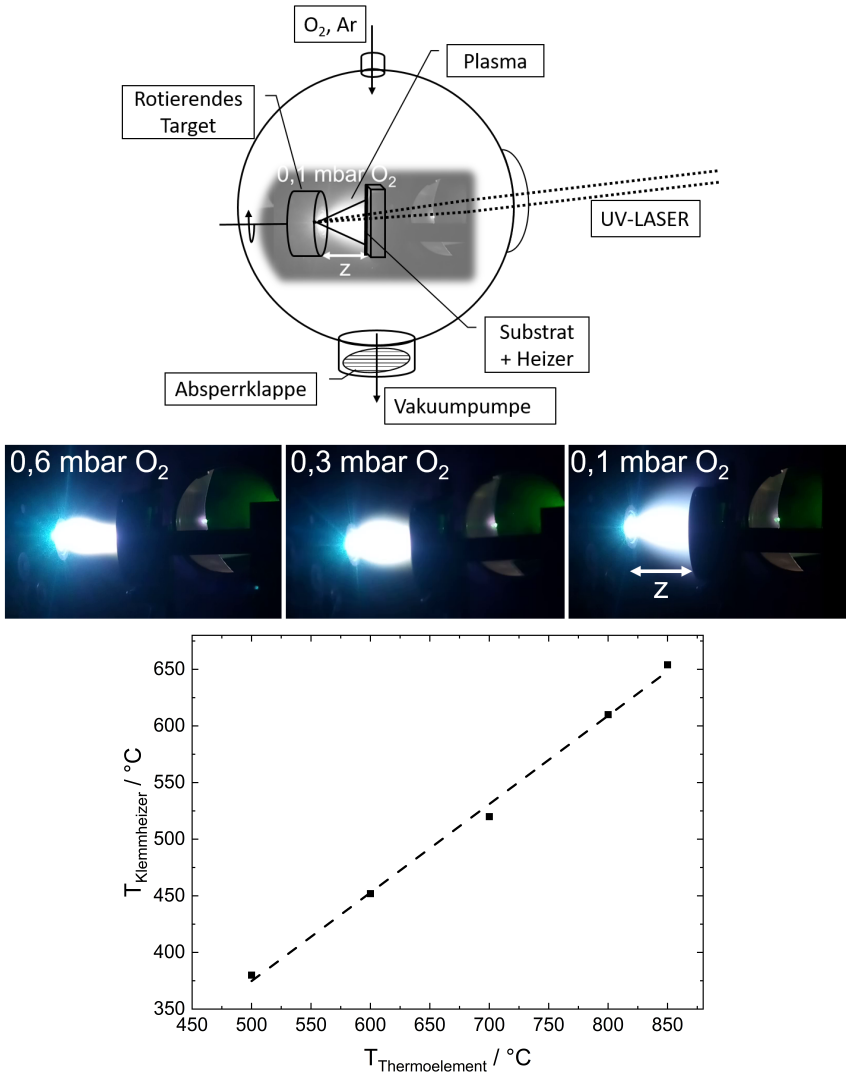


Abbildung 3.4: Die Schemazeichnung der Probenkammer für die Laserdeposition, in der sich das Plasma ausgehend vom Keramiktargat ausbreitet (Oben). Die Kinetik und Richtung des Plasmas ist unter anderem abhängig vom Sauerstoffpartialdruck (Mitte). Die Parameter für die Wiederholrate sind 10 Hz und die Laserenergie beträgt 90 mJ. Temperatur auf der Heizeroberfläche in Abhängigkeit der Regeltemperatur für den Laserablationsprozess (Unten).

Die Temperatur ist durch die Glasübergangstemperatur von Kalk-Natron-Glas limitiert, weshalb maximal $530\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf der Oberfläche des Heizers ohne Verformung des Substrates erreicht werden können. Dabei gibt es einen Temperaturgradient vom Thermoelement, das sich für die Regelung des Heizers in der Mitte befindet, hin zur Oberfläche, auf der sich das Substrat befindet (siehe Abbildung 3.4). Die Temperatur für den Heizer wird zwischen $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ variiert, wobei die Temperatur auf der Oberfläche des Substrats wiederum von der Oberflächentemperatur des Heizers abweicht. Die Aufheizrate beträgt hierbei $50\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, die Abkühlrate wird zwischen $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ und $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ variiert. Die Zeit für die Ablation ist wiederum abhängig von der Laserwiederholrate und liegt zwischen 30 min und 60 min. Zusätzlich werden unterschiedliche Wärmebehandlungsschritte durchgeführt.

4 Verwendete Charakterisierungsmethoden

4.1 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgen-Pulverdiffraktometrie (x-ray diffraction (XRD)) ist eine Methodik zur Analyse von kristallinen Materialien mittels hochenergetischer Röntgenphotonen. Das verwendete Diffraktometer (D8 Advance, Bruker) ist mit einem 1D-Detektor (LYNXEYE XE-T, Bruker) ausgestattet und wird in der Bragg-Brentano-Anordnung verwendet. In der Hochspannungsquelle werden Elektronen in einem Hochspannungsfeld aus einer Wolfram-Glühwendel auf eine Kupferanode beschleunigt. Hochenergetische Elektronen in der K-Schale des Kupfers werden herausgelöst und Elektronen äußerer Orbitale gehen unter Abgabe eines Röntgenphotons mit einer charakteristischen Wellenlänge in eine Schale mit niedrigerer Energie über (siehe Abbildung 4.1). Für Kupfer liegen diese Wellenlängen für den Übergang aus der $2p_{3/2}$ Unterschale bei $\text{Cu}_{K_{\alpha 1}} = 1,540560 \text{ \AA}$ und für die $2p_{1/2}$ Unterschale bei $\text{Cu}_{K_{\alpha 2}} = 1,544390 \text{ \AA}$. Das Intensitätsverhältnis von $\text{Cu}_{K_{\alpha 1}}$ zu $\text{Cu}_{K_{\alpha 2}}$ beträgt 2:1. Darüber hinaus wird auch $\text{Cu}_{K_{\beta}} = 1,39 \text{ \AA}$ für den Übergang der Elektronen aus den 3p Orbitalen ins 1s Orbital emittiert, sowie mit zunehmender Betriebsdauer $W_{L_{\alpha}} = 1,476 \text{ \AA}$. Die beiden letzteren Wellenlängen werden detektorseitig diskriminiert und erscheinen in der Regel nicht im Röntgen-Pulverdiffraktogramm. Die Beugung der Röntgenphotonen am Kristallgitter führt zu Interferenzen, die dann konstruktiv sind, wenn die Bragg-Bedingung in Gleichung 4.1 erfüllt ist [80]:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (4.1)$$

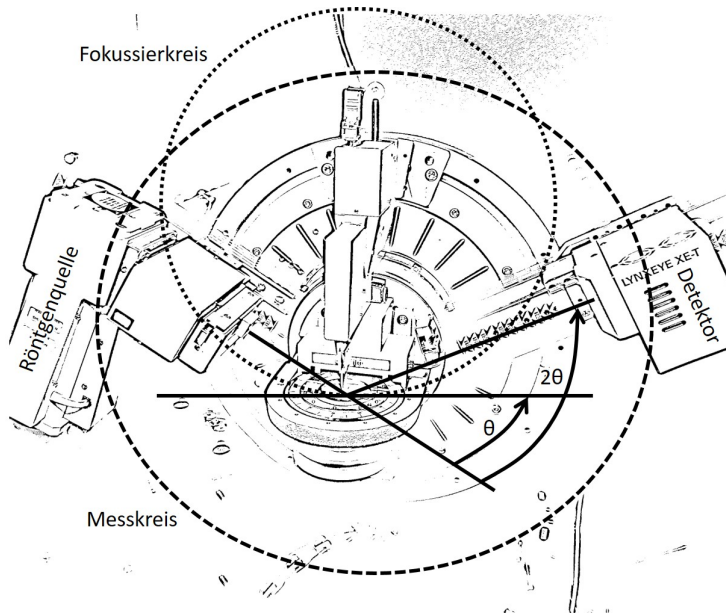


Abbildung 4.1: Der Aufbau des Diffraktometers in der Bragg-Brentano-Geometrie. Mit dem Detektor werden bei konstruktiver Interferenz bei $2\pi n$ Phasendifferenz zwischen den reflektierten Röntgenstrahlen am Kristallgitter die Anzahl und Energie der einfallenden Röntgenphotonen gemessen [23]. Über der Probe befindet sich ein Messer gegen die Luftstreuung. Der Probenhalter kann im Winkel ϕ gedreht werden [79].

Hierbei entspricht λ der Wellenlänge der Röntgenphotonen, θ dem Beugungswinkel und d dem Netzebenenabstand. Für konstruktive Interferenz muss der Gangunterschied ein ganzzahliges Vielfaches n der Wellenlänge betragen. Es gilt $\lambda \leq 2d$ [81]. Für die Messungen wird der Bereich $15^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ gemessen. Die Zeit pro Schritt beträgt in der Regel 0,2 s, die Schrittweite 0,01°. Die Anregungsspannung liegt bei 40 kV und der Strom bei 40 mA. Die Öffnungsweite der primärseitigen, horizontalen Blende wird fest bei 0,6 mm belassen. Pulverproben werden ohne vertikale Blende gemessen, gesinterte Proben mit einer 4 mm breiten, vertikalen Blende auf der Primärseite. Zudem befindet sich ein vertikaler 2,5°-Soller-Kollimator auf Primär- und Sekundärseite. Der Probenhalter aus PMMA rotiert für die Messungen bei Raumtemperatur mit 30 Umdrehungen pro

Minute. Für die temperaturabhängige Röntgen-Pulverdiffraktometrie von bis zu 1200 °C wird ein Ofenmodul (HTK1200, Anton Paar) mit Polyimid-Röntgenfenster verwendet.

4.1.1 Rietveld-Methode

Die Rietveld-Methode beschreibt eine Minimierung mittels der Methode der kleinsten Quadrate zur Anpassung der Funktionsparameter: [83, 84]

$$S_y = \sum w_i |y_{io} - y_{ic}|^2 \rightarrow 0 \quad (4.2)$$

Dabei bezeichnen y_{io} und y_{ic} Variablen, die für die gemessenen (intensity observed, (io)) und berechneten (intensity calculated, (ic)) Intensitätswerte stehen. Als Gewichtungsfaktor w_i wird im Normalfall die reziproke Varianz der Messpunkte verwendet [79]. Das Röntgen-Pulverdiffraktogramm in Abbildung 4.2 zeigt die berechneten Parameter der Rietveld-Methode. Dargestellt ist sowohl das gemessene Röntgen-Pulverdiffraktogramm, als auch darunter das berechnete. Die Differenz der beiden ist unterhalb der Reflexpositionen der entsprechenden Gitterebenen abgebildet. Diese Differenz zwischen dem berechneten und gemessenem Röntgen-Pulverdiffraktogramm wird mittels des gewichteten Profilübereinstimmungswert R_{wp} ausgedrückt [85]. Dieser berechnet sich ohne Untergrundkorrektur zu:

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i |y_{io} - y_{ic}|^2}{\sum_i w_i (y_{io})^2}} \quad (4.3)$$

Mit der Korrektur des Untergrunds y_{ib} ändert sich der Term im Nenner zu $\sum_i w_i |y_{io} - y_{ib}|^2$. Ein wichtiges Kriterium für die Güte einer Verfeinerung ist der Gütefaktor χ^2 :

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 = \frac{\sum_i w_i |y_{io} - y_{ic}|^2}{(N - P)} \quad (4.4)$$

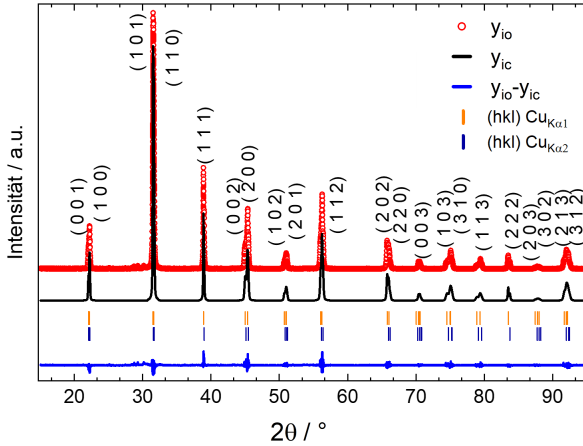


Abbildung 4.2: Die Rietveld-Methode für ein Röntgen-Pulverdiffraktogramm von BaTiO_3 . Die Messwerte werden durch rote Kreise dargestellt, darunter in schwarz befinden sich die errechneten Messdaten. Die (hkl) geben die Millerschen Indizes an, die für die entsprechenden Reflexionsebenen stehen. Die Striche befinden sich an den Positionen der jeweiligen Reflexe abhängig von $\text{CuK}_{\alpha 1}$ - und $\text{CuK}_{\alpha 2}$ -Strahlung. Die Differenz aus gemessenem und errechnetem Pulverdiffraktogramm wird darunter dargestellt und spiegelt sich im Gütefaktor χ^2 wider (nach eigener Masterarbeit [82]).

mit dem Erwartungswert:

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum_i w_i (y_{io})^2}} \quad (4.5)$$

wobei N die Anzahl aller Messpunkte und P die Anzahl der zur Verfeinerung freigegebenen Parameter ist [79, 86, 87]. Für die Rietveld-Methode wird das Programm FullProf verwendet [88, 89]. Um die Profilfunktion anzupassen wird eine Pseudo-Voigt-Funktion angewendet, die eine Faltung einer Gauß-Verteilung mit einer Lorentz-Verteilung ist [90]. Die Halbwertsbreite der Gaußschen-Verteilung ergibt sich zu:

$$H_G^2 = (U + (1 - \xi)^2 D_{ST}^2(\alpha_D)) \tan^2 \theta + V \tan^2 \theta + W + \frac{I_G}{\cos^2 \theta} \quad (4.6)$$

Für die Halbwertsbreite der Lorentzfunktion gilt:

$$H_L = X + \xi D_{ST}(\alpha_D) \tan \theta + \frac{Y + F(\alpha_z)}{\cos \theta} \quad (4.7)$$

Parameter, die aufgrund des Diffraktometers zu einer Reflexverbreiterung führen, werden in Referenzmessungen bestimmt und als Wert in die Verfeinerung integriert (instrumental resolution function, (IRF)). Daraus ergeben sich die Werte für V und W der Gaußfunktion, weswegen diese in der Verfeinerung stets null sind. Findet eine Vergrößerung der Halbwertsbreite aufgrund von Eigenspannungen in der Probe statt, ermöglichen die Parameter U , α_D und X eine physikalische Interpretation. Ist die Partikel-, beziehungsweise Korngröße für die Verbreiterung ursächlich, können Y , I_G und α_z für die Bestimmung interpretiert werden. Die Funktionen $D_{ST}(\alpha_D)$ und $F(\alpha_z)$ ermöglichen die Berücksichtigung anisotropischer Effekte aufgrund von Eigenspannungen und Partikelgröße auf das Röntgen-Pulverdiffraktogramm [91].

4.2 Rasterelektronenmikroskopie

Für die vorliegende Arbeit wird ein Rasterelektronenmikroskop (NovaNanoSEM 450, FEI) mit einer Schottky-Feldemissionskathode verwendet. Die erzeugten Elektronen werden durch eine Anordnung unterschiedlicher Linsen auf die Probe fokussiert, deren Oberfläche gerastert wird [92]. Die beschleunigten Elektronen mit Beschleunigungsspannungen von 1 keV bis 30 keV interagieren mit der Materie so, dass die Elektronen gestreut werden. Dabei ist sowohl elastische als auch inelastische Streuung möglich [92]. Letztere führt zum Herauslösen von Elektronen aus der Atomhülle, entweder derjenigen, die sich nahe am Atomkern befinden, oder der Elektronen weiter außerhalb. Diese besitzen eine niedrige Energie im Bereich von 1-15 eV und werden als Sekundärelektronen bezeichnet. Da sie eine geringere Energie als die Primärelektronen aus der Schottky-Feldemissionskathode besitzen, können Sie durch spezifische Detektoren analysiert werden. Diese befinden sich seitlich im Probenraum, um möglichst wenig Signal von Rückstreuелеktronen zu erhalten. Im Hochvakuum ($\sim 5e^{-6}$ mbar) wird

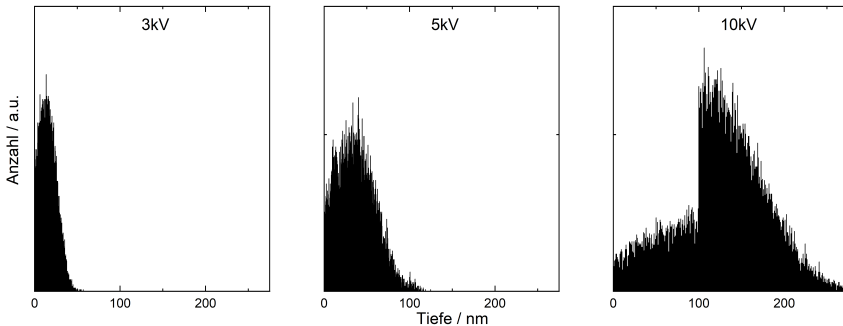


Abbildung 4.3: Monte-Carlo-Simulation der Anzahl an Rückstreuelektronen abhängig von der Schichttiefe. Angenommen wurde eine Schichtdicke von 100 nm TiO_2 auf der transparenten Elektrode (Fluor dotiertes Zinnoxid, F:SnO_2). Ab einer Beschleunigungsspannung von 10 keV kommt ein Großteil des Signals aus der leitfähigen Elektrode [94].

der Everhart-Thornley-Detektor verwendet, im Feinvakuum ($\sim 0,3$ mbar) werden mit einem Feinvakuumdetektor (Low-Vacuum-Detector, LVD) die Sekundärelektronen detektiert [93]. Proben mit geringer Leitfähigkeit werden unter Feinvakuum und Prozessgasatmosphäre untersucht. Hierbei wird Wasser (H_2O) verwendet, das gasförmig in der Probenkammer durch die Elektronen ionisiert wird. Dies erhöht die Anzahl der vom Detektor erfassten Elektronen, während positiv geladene Ionen mit den Elektronen auf der Probenoberfläche rekombinieren.

Die Sekundärelektronen (secondary electron, (SE)), die mit wenigen Elektrovolt eine geringe Energie besitzen, stammen aus sehr geringen Schichttiefen von wenigen Nanometern. Sie eignen sich daher um die Topographie der Probe abzubilden. Rückstreuelektronen (backscattered electrons, (BSE)) stammen aus tieferliegenden Schichten und können abhängig von der Beschleunigungsspannung der Primärelektronen und der Dichte des Materials Eindringtiefen von wenigen hundert Nanometer bis Mikrometer erreichen. Die Streuung der Elektronen kann mit einer Monte-Carlo Simulation abgebildet werden (Abbildung 4.3). Treten die Primärelektronen genau zur Normale der Oberfläche ein, werden die Rückstreuelektronen zu einem Großteil im Winkel von ungefähr 15° aus der Probe austreten, während parallel zur Oberfläche (90°) keine Rückstreuelektronen zu erwarten sind [92]. Rückstreu- und Sekundärelektronen werden auch von der Vakuumkammer und des Polschuhs emittiert. Für die Detektion von Sekundärelektronen wird

im Hochvakuum der hinter der Linse sitzende Detektor (Through Lens Detector, (TLD)) mit Immersionsfeld verwendet. Die Rückstreuelektronen werden mithilfe des konzentrischen Rückstreudetektors (Concentric Backscattered Detector, (CBS)) gemessen. Im Fall von Feinvakuum werden die Rückstreuelektronen mit dem ringförmigen, analytischen Detektor für Gase mit Polschuhbefestigung (Gaseous Analytical Detector, (GAD)) detektiert. Die Sekundärelektronen werden mithilfe des Feinvakuumdetektors (Low Vacuum Detector, (LVD)) analysiert.

4.2.1 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (energy dispersive X-ray spectroscopy, (EDX)) ist die Detektion und Quantifizierung charakteristischer Röntgenstrahlung, die durch den Beschuss mit Elektronen generiert wird. Für diese Arbeit wird der Röntgendetektor (XFlash 6-30, Bruker), der auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt wird, verwendet und die Analyse beziehungsweise Quantifizierung geschieht mittels Software (Esprit2.0, Bruker). Durch die Interaktion von Elektronen mit ausreichend hoher Energie im Rasterelektronenmikroskop werden durch inelastische Streuung Elektronen nahe des Atomkerns im zu untersuchenden Material entfernt. Gehen Elektronen äußerer Schalen auf eine Schale niedrigerer Energie über, werden Röntgenquanten emittiert (Abbildung 4.4). Diese besitzen diskrete Energiewerte, die elementspezifisch sind. In Kapitel 4.1 befindet sich eine detailliertere Angabe der Aufteilung in Unterschalen, die eine Aufspaltung der Röntgenstrahlung in $K_{\alpha 1}$ und $K_{\alpha 2}$ erklärt. Ein Röntgendetektor erfasst die Röntgenstrahlung energiedispersiv, was eine Quantifizierung der Materialien mittels mathematischer Modelle erlaubt. Für die Entfaltung wird ein Modell nach Bayes gewählt.[95]

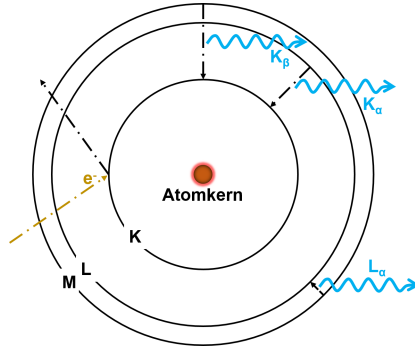


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der Entstehung von Röntgenphotonen diskreter Energien. Die K_{α} oder K_{β} entsteht durch den Übergang von Elektronen höherer Schalen wie der M- oder L-Schale in die K-Schale. Mithilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie können diese Röntgenphotonen energiedispersiv detektiert und die Zusammensetzung mithilfe von Entfaltungsmodellen quantifiziert werden (nach [37]).

Bei einer Analyse im Feinvakuum mit Hintergrundatmosphäre ist die Quantifizierung durch Interaktion der Elektronen und Röntgenphotonen mit dem Hintergrundgas fehleranfällig. Für die Anregung der charakteristischen Röntgenstrahlung ist eine Beschleunigungsspannung mindestens doppelt so hoch wie die charakteristische Röntgenstrahlung gemäß:

$$I \approx i_p \left[\frac{E_0 - E_c}{E_0} \right]^n \approx i_p [U_0 - 1]^n \quad (4.8)$$

nötig. Dabei ist E_c die notwendige Ionisierungsenergie, E_0 die Energie der ungebremsten Primärelektronen, i_p der Elektronenstrom und n die vom Material und der Schale abhängige Konstante [96]. Für ausreichende Intensität sollte $U_0 > 2E_0$ gewählt werden. In Tabelle 4.1 finden sich die charakteristischen Röntgenstrahlen für die α_1 -Strahlung der K-, L- und M-Übergänge der zu untersuchenden Elemente.

Tabelle 4.1: Die Elemente und ihre charakteristischen Röntgenstrahlen [97]. Die Anregungsspannung ist geräteseitig auf 30 keV limitiert.

Element	M_{α} / keV	L_{α} / keV	K_{α} / keV
Ba	-	4,466	32,193
Ti	-	0,452	4,511
Cu	-	0,949	8,047
Ta	1,710	8,146	57,532
Nb	-	2,166	16,615
W	1,775	8,397	59,318
Mo	-	2,293	17,479
O	-	-	0,525

4.3 Rasterkraftmikroskopie

Das Rasterkraftmikroskop (Dimension Icon, Bruker) ist im Vergleich zum Rasterelektronenmikroskop ein mechanisches Mikroskopieverfahren, bei dem ein Messarm mit einer nanometergroßen Nadel über die Probenoberfläche in einem definierten Raster geführt wird. Bei der Rasterkraftmikroskopie (atomic force microscopy (AFM)) sorgen die atomaren Kräfte für eine Wechselwirkung mit der Probenoberfläche so, dass anziehende und abstoßende Kräfte auf die Nadel wirken [98]. Diese Wechselwirkung wird durch das Lennard-Jones-Potential beschrieben [99]. Für feste Proben wird der Kontaktmodus gewählt, bei dem die Messnadel direkten Kontakt zu der Probenoberfläche hat. Das Höhenprofil wird mithilfe eines Piezoaktors geregelt, sodass die Messnadel am Kopf des Auslegers stets mit konstanter Kraft auf die Probenoberfläche drückt. Der Ausleger, der mehrere μm lang und breit ist, lässt sich mithilfe einer gedämpften Schwingung einer Feder beschreiben, was Rückschlüsse auf die Interaktion mit der Probenoberfläche zulässt. Zusätzlich zu dem Piezoaktor für die Regelung vertikal zur Probenoberfläche, lässt sich die Messnadel in der Ebene mithilfe weiterer Piezoaktoren bewegen. Ein Laser wird auf den Kopf der Messnadel gerichtet und auf eine Quadrantenphotodiode mit vier Segmenten abgelenkt, womit die Auslenkung

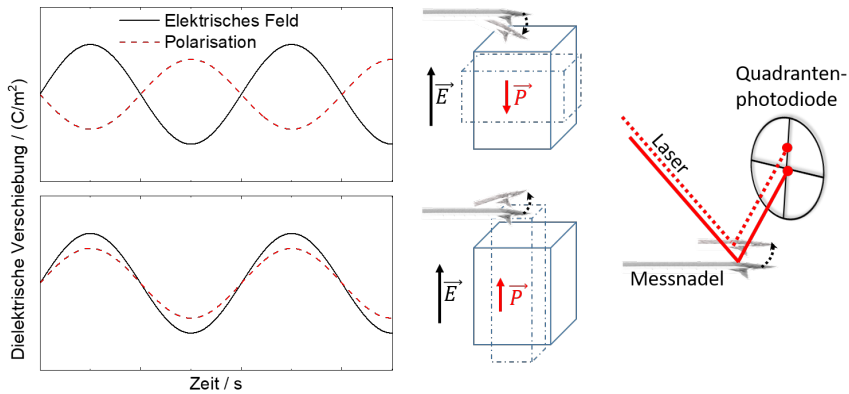


Abbildung 4.5: Die Auswirkungen des piezoelektrischen Effekts auf die Piezoantwort-Rasterkraftmikroskopie. Abhängig davon, wie der Polarisationsvektor steht, wird eine lokale Auslenkung der Probe gemessen. Ist der Polarisationsvektor wie im oberen Fall um 180° verdreht, schwächt er sich durch das elektrische Feld ab, während bei 0° Phasendrehung im unteren Fall eine Verstärkung der Polarisation gemessen wird. Rechts im Bild die Anordnung für die Auswertung des vertikalen Piezoantwort-Signals.

der Messnadel bestimmt werden kann [99].

Wird zusätzlich zu der Rasterkraftmikroskopie eine Wechselspannung angelegt, lässt sich die Antwort auf elektrische Felder aufgrund des umgekehrten piezoelektrischen Effekts messen. Man spricht in diesem Fall von Piezoantwort-Rasterkraftmikroskopie (piezoresponse force microscopy (PFM)). Die Frequenz für die Anregung wählt man dabei um ein vielfaches höher als die Schwingung der Nadel, sodass sich die Signale durch einen Lock-in-Verstärker trennen lassen. Interessant ist diese vor allem für die mikroskopische Charakterisierung ferroelektrischer Materialien hinsichtlich der Domänen. In Abbildung 4.5 ist gezeigt, wie abhängig von der Polarisationsrichtung der Domänen diese Bereiche durch das Anlegen eines elektrischen Feldes um wenige pm ausgelenkt werden, was sich durch die Verschiebung der Messnadel detektieren lässt. Um das geringe Messsignal auszuwerten, wird ein Lock-in-Verstärker benutzt, der für eine Entkoppelung des Signals von der Topographie sorgt. Das Signal der Quadrantenphotodiode

lässt sich im komplexen Raum als Amplitude und Phase darstellen. Dabei kann man die Bewegung der Messspitze vertikal zur Probenoberfläche betrachten, wie sie rechts in der Abbildung 4.5 dargestellt ist. Eine Betrachtung der lateralen Verschiebung in der Ebene, beziehungsweise eine Torsion der Messnadel, ist aber ebenso möglich [100].

4.4 UV/VIS/NIR-Spektroskopie

Das UV/VIS/NIR-Spektrometer (Cary 5000, Agilent Technology) wird für die Absorptionsmessungen von elektromagnetischen Wellen mit Wellenlängen zwischen 300 nm und 1800 nm verwendet. Um Proben aus Keramik zu untersuchen, wird die diffuse Reflexion gemessen. Dafür wird eine Parallelstrahloptik mit Ulbricht-Kugel verwendet, die eine Messung der diffusen Reflexion der Probe ermöglicht. Für die Charakterisierung der Keramik wird eine von Kubelka und Munk entwickelte Methodik zur Berechnung der Absorption von Partikelproben verwendet [101–105]. Hiernach ergibt sich eine Abhängigkeit der Reflexion von der Absorption gemäß:

$$F(R_{\infty}) \equiv \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S} \quad (4.9)$$

mit dem Absorptionskoeffizienten K und dem Streukoeffizienten S . Die Reflexion für eine ausreichend dicke Schicht, bei der die Transmission null ist, wird mit R_{∞} bezeichnet. Ein solches berechnetes Absorptionsspektrum befindet sich in Abbildung 4.6, das zudem die experimentelle Bestimmung der optischen Bandlücke anhand eines Grünkörpers aus BaTiO_3 zeigt.

Eine Anforderungen an die Methode ist ein über den Messbereich konstanter Streukoeffizient, was für ausreichend große Partikel gegeben ist. Demgegenüber steht die Anforderung nach einem möglichst geringen Absorptionskoeffizienten, sodass Mehrfachreflexion an Partikeln stattfindet [106, 107]. Ein weiterer Einfluss ist die Partikelgröße, die sich stets aus einer Verteilung unterschiedlicher Größen

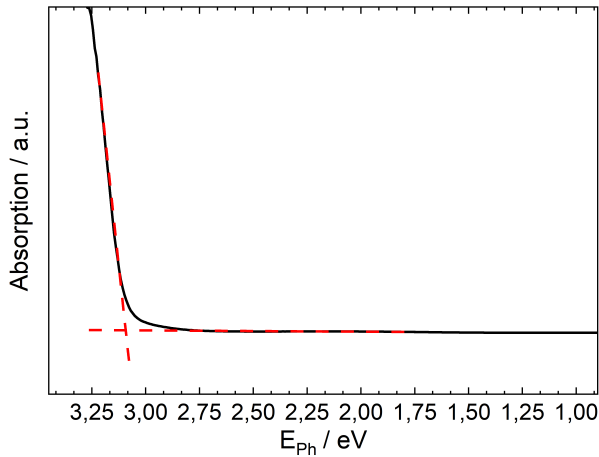


Abbildung 4.6: Die mittels der Kubelka-Munk-Funktion berechnete Absorption aus dem diffusen Reflexionsspektrum eines Grünkörpers. Die Interpolation aus Untergrund und Steigung ergibt die optische Bandlücke, die für den hier gezeigten Fall von BaTiO₃ bei 3,1 eV liegt.

zusammensetzt. Dies führt zu einem Streuparameter abhängig von der Partikelgröße [107]. Für den Fall, dass die äquivalente Partikelgröße $d < \lambda$ ist, tritt die wellenlängenabhängige Rayleigh-Streuung auf [108]. Für Partikelgrößen $d \approx \lambda$ tritt die Mie-Streuung auf, die eine geringe Abhängigkeit von der Wellenlänge zeigt [109].

4.4.1 Photolumineszenzspektroskopie

Für die spektroskopische Messung der Photolumineszenz wird die Probe mit Photonen der Energie $E_{\text{Photon}} > E_{\text{Bandlücke}}$ beleuchtet, sodass Elektronen vom Valenz- ins Leitungsband angeregt werden. Diese Elektronen können nun bis zur Bandkante relaxieren, wobei die überschüssige thermische Energie an Phononen abgegeben wird. Rekombinieren diese Ladungsträger kann dies strahlend durch die Emission eines Photons mit charakteristischer Energie stattfinden. Handelt es sich um ein nahezu defektfreies Material, können Aussagen über die elektronische

Bandstruktur des Materials getroffen werden. Bei Störstellen im Material kann die Rekombination aufgrund von Akzeptoren, Donatoren oder Kristallbaufehlern auftreten. Dies begünstigt die Shockley-Read-Hall-Rekombination, bei der Elektronen über unterschiedliche Defektniveaus in der Bandlücke rekombinieren und die Energie an Phononen weitergeben. Um diese nicht strahlende Rekombination zu verringern, werden die Proben auf Temperaturen von 72 K gekühlt. Die Messung kann über den Zeitbereich integriert oder zeitkritisch gemessen werden. Dadurch ist es möglich, Rückschlüsse auf die elektronischen Übergänge der Rekombinationsprozesse zu ziehen [110]. Als Laser wird ein gepulster Nd:YAG mit 355 nm Wellenlänge verwendet (siehe Kapitel 3.3).

4.4.2 Photoelektronenspektroskopie

Wird die Wellenlänge immer weiter verringert, tritt für den Bereich hochenergetischer UV-Photonen eine Interaktion mit den Elektronen in den Orbitalen eines Atoms derart auf, dass diese aus dem Festkörper herausgelöst werden können. Dieser sogenannte äußere photoelektrische Effekt ermöglicht eine Analyse der besetzten Zustände eines Festkörpers [37]. Mit dem hier verwendeten Photoelektronenspektrometer (AC-2, Riken Keiki Co. Ltd.) können diese Photoelektronen an Luft gemessen werden. Dabei ergibt sich eine Abhängigkeit von den besetzten Zuständen und der Austrittsarbeit an Luft. Eine Deuteriumlampe erzeugt ein kontinuierliches UV-Spektrum, welches mithilfe eines Monochromators unterschiedliche Wellenlängen filtert. Die Auflösung beträgt dabei 0,2 eV. Gemessen wird indirekt die Anzahl der herausgelösten Photoelektronen bei spezifischen Photonenenergien, die den Sauerstoff in der Luft ionisieren. Dieser wird dann mittels eines Gassensors detektiert und quantifiziert. Eine materialspezifische Abhängigkeit des Gewinnes (Yield (Y)) ergibt sich für den Exponenten, der in der Regel für Metalle bei $1/2$ und für Halbleiter bei $1/3$ liegt. Daraus lassen sich bei einem Halbleiter Rückschlüsse auf die Besetzungszustände (density of states, DOS) des

Valenzbandes ziehen. Diese berechnen sich aus der Ableitung der Anzahl an Photoelektronen abhängig ihrer Energie gemäß:

$$DOS = \frac{\partial Y}{\partial E} \quad (4.10)$$

Zudem kann man die Lage des Valenzbandes im Falle von Halbleitern oder Isolatoren bestimmen, beziehungsweise die Austrittsarbeiten bei Metallen. Dies ist für eine Anpassung der Energieniveaus in einem Solarzellenaufbau wichtig, um etwaige Schottky-Barrieren zu verhindern [39].

4.5 Strom-Spannung-Charakterisierung

Um die Photodiode zu charakterisieren, wird ein Aufbau mit einer Spannungsquelle und Strommessung verwendet. Dies geschieht im Rahmen dieser Arbeit mittels eines Quellen- und Messgeräts (source meter unit, SMU 2400, Keithley), das eine Stromdichte-Spannung-Kennlinie (J-U-Kennlinie) aufzeichnet. Dadurch ist es möglich, die charakteristischen Größen einer Photodiode unter Beleuchtung zu messen, so wie sie in Abbildung 4.7 dargestellt sind. Für die Beleuchtungsmessung wird eine Xenon-Hochdrucklampe verwendet, die mittels Filter an das AM 1,5G Spektrum angepasst wird. Das AM 1,5G Spektrum ist ein weltweiter Standard für die Charakterisierung von Solarzellen, wobei die Beleuchtungsstärke 1 kW/m^2 entspricht. Die Diodenkennlinie wird sowohl unter Beleuchtung als auch ohne Beleuchtung gemessen. Daraus ergeben sich charakteristische Größen wie die Kurzschlussstromdichte, bei der die Spannung null ist und die Leerlaufspannung, bei der die gemessene Stromdichte null ist.

Während ersteres ein Wert dafür ist, wie viel Ladungsträger generiert werden, gibt die Leerlaufspannung den Fall an, der das innere Potential bei einer Rekombination aller Ladungsträger darstellt. Da die J-U-Kennlinie nicht linear verläuft, gibt es einen Punkt, bei dem das Produkt aus Strom und Spannung maximal wird (Maximum Power Point, MPP).

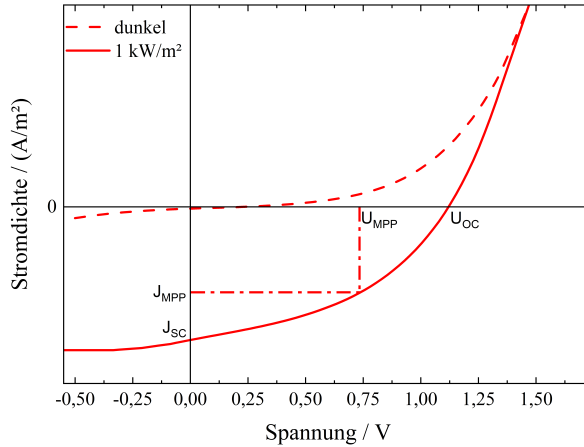


Abbildung 4.7: Eine Stromdichte-Spannung-Kennlinie einer Solarzelle mit den charakteristischen Größen. Der Punkt maximaler Leistung (maximum power point, MPP) ist ebenso angegeben wie die Kurzschlussstromdichte (short circuit, SC) und die Leerlaufspannung (open circuit, OC).

4.5.1 Quanteneffizienz

Aus der J-U-Kennlinie lassen sich, außer unter Verwendung entsprechender Filter, keine Rückschlüsse auf die spektrale Ladungsträgererzeugung einer Probe ziehen. Dafür gibt es die Möglichkeit die Quanteneffizienz zu messen [46, 111]. Dabei wird zwischen der externen und internen Quanteneffizienz unterschieden. Die externe Quanteneffizienz (external quantum efficiency, EQE) gibt das Verhältnis zwischen der Anzahl an Photonen und ihrer Energie in Bezug auf die Anzahl an Elektronen, die durch die Photodiode im Kurzschlussfall erzeugt werden, wider. Dafür wird die spektrale Empfindlichkeit (spectral response, $SR(\lambda)$) als Bezugsgröße gewählt. Um die Veränderung der spektralen Strahlungsleistung zu bestimmen, wird in dieser Arbeit eine Photodiode (818-UV-20925, Newport) verwendet. Hiernach ergibt sich die EQE zu:

$$EQE(\lambda) = \frac{hc SR(\lambda)}{\lambda q} \quad (4.11)$$

mit der Wellenlänge λ , der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum c , der Elementarladung q und dem Plankschen Wirkungsquantum h [111]. Möchte man die Menge an erzeugten Ladungsträgern in Abhängigkeit der absorbierten Photonen wissen, kann man daraus die interne Quanteneffizienz (IQE) berechnen:

$$IQE(EQE, \lambda, A) = \frac{EQE(\lambda)}{A(\lambda)} \quad (4.12)$$

mit der wellenlängenabhängigen Extinktion A . Diese ergibt sich aus dem Lambert-Beer-Gesetz:

$$A_\lambda = \log_{10} \frac{I_0}{I_s} \quad (4.13)$$

I_0 entspricht der Ausgangsintensität, I_s der Restintensität nach Austritt aus dem Medium, α dem Absorptionskoeffizienten und d der Dicke [112].

5 Ergebnisse und Diskussion

Mithilfe von Simulationen elektronischer Bandstrukturen können physikalische Eigenschaften der Festkörper generiert werden, die einen Anhaltspunkt für die Materialauswahl bei der experimentellen Charakterisierung geben. Sinnvoll ist dies vor allem, wenn die Simulation a priori nützliche Ergebnisse liefert. Da zur Verbesserung von Simulationen häufig experimentelle Parameter wichtig sind, ergibt sich eine Abhängigkeit von experimenteller Charakterisierung und Simulationen. In Abbildung 5.1 ist die Bandstruktur von $\text{BaCu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ und $\text{Ba}_2\text{CuMoO}_6$ dargestellt, die mittels einer Hybriden-Methode simuliert wurde, die die Dichtefunktionaltheorie und die Hartree-Fock-Methode kombiniert (Heyd–Scuseria–Ernzerhof, (HSE06)) [113].

Über die Berechnung der Bandstruktur lässt sich zum einen die Zustandsdichte und damit die Bandlücke bestimmen, die im Fall von $\text{BaCu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ungefähr 2,2 eV betragen soll und für $\text{Ba}_2\text{CuMoO}_6$ bei 2,7 eV liegt. In beiden Fällen wäre die Bandlücke geringer, als für BaTiO_3 und damit dem Ziel halbleitender Keramik näher. Die besetzten elektronischen Zustände im sogenannten Leitungsband entstehen dabei vor allem durch das fast vollständig besetzte d-Orbital der Kupferionen und der besetzten p-Orbitale der Sauerstoffanionen, während die unbesetzten Zustände im Leitungsband zu den leeren d-Orbitalen der M^{5+} - und M^{6+} -Übergangsmetallionen gehören. Die Zustände von Barium liegen energetisch tiefer und haben keine Relevanz [59].

Zum anderen ist es möglich, die effektiven Massen von Elektronen und Löchern zu bestimmen, was wiederum invers proportional mit der Ladungsträgerbeweglichkeit zusammenhängt, die in der Photovoltaik ebenfalls ein Schlüsselparameter für die Ladungsträgertrennung ist [46].

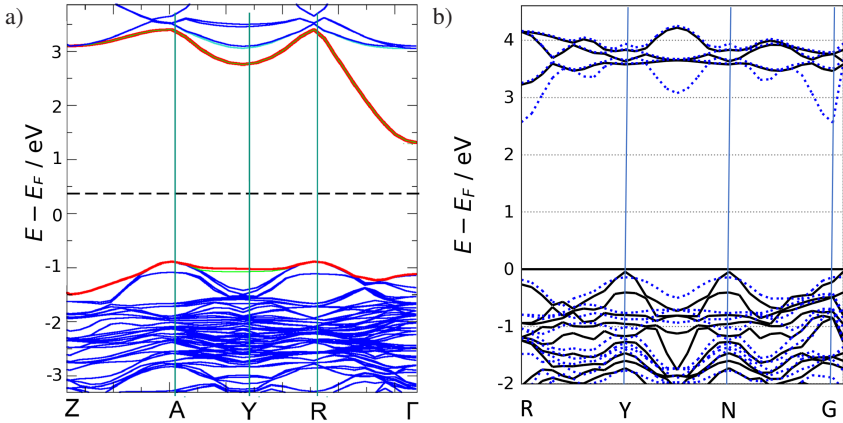


Abbildung 5.1: Mit HSE06 simulierte Bandstrukturen für a) $\text{BaCu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ und b) $\text{Ba}_2\text{CuMoO}_6$. Das Fermi-niveau liegt für beide Simulationen in der Bandlücke, was Voraussetzung für ein Halbleiter ist. (Yohanes Pramudya, KIT-INT)

Nach Gleichung 2.6 ergibt sich für den Tensor der effektiven Masse der Effektivwert für $\text{BaCu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ zu $m_e^* = 0,79 m_e$ und $m_h^* = 1,58 m_e$ und für $\text{Ba}_2\text{CuMoO}_6$ zu $m_e^* = 0,51 m_e$ und $m_h^* = 1,17 m_e$. Vergleicht man diese Werte mit denen des effizienten metallorganischen Perowskits Methylammoniumbleiiodid ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$), dessen effektive Massen bei $m_e^* = 0,19 m_e$ und $m_h^* = 0,25 m_e$ liegen, stellt man fest, dass für den oxidischen Perowskit vor allem die effektive Masse der Löcher deutlich höher ist. [114–116] Zu erwarten wären dementsprechend bei diesen simulierten oxidischen Perowskiten höhere Ladungsträgerbeweglichkeiten und Bandlücken. Da hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten mit den an der Bindung beteiligten Orbitalen und der Packungsdichte zusammenhängt, werden die isostrukturellen Perowskite mit Tantal und Wolfram ebenfalls untersucht. [21]

5.1 Ungeordnete Perowskite: $\text{BaCu}_{1/3}\text{M}_{2/3}^{5+}\text{O}_3$

Die Perowskite ohne Kationenfernordnung werden gemäß einer Mischreihe von $\text{BaCu}_{1/3}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_{2/3}\text{O}_3$ mit $x = \{0, 0,1, 0,2, \dots, 1\}$ synthetisiert. Daraus ergeben sich elf Zusammensetzungen, die kalziniert und mittels XRD analysiert werden, um das Materialsystem hinsichtlich der Materialphasen und Kristallstruktur zu untersuchen. Zudem werden mittels REM die Mikrostruktur analysiert, mithilfe von EDX die Elementzusammensetzung der Materialien betrachtet und mit PFM die ferroelektrischen Eigenschaften untersucht. Darauf aufbauend findet eine Charakterisierung hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften der Festkörper statt.

5.1.1 Mischkristallbildung

In Abbildung 5.2 sind die zugehörigen Röntgen-Pulverdiffraktogramme der kalzinierten Pulver für fünf unterschiedliche Zusammensetzungen zu sehen. Alle Reflexe lassen sich ausschließlich der Elementarzelle $\text{BaCu}_{1/3}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_{2/3}\text{O}_3$ zuordnen, weitere Phasen sind nicht erkennbar. Die lückenlose Mischbarkeit der beiden tetragonalen Randsysteme $\text{BaCu}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ und $\text{BaCu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ scheint gegeben, was anhand der Intensitätswerte der Gitterebenen (111) und (002), bzw. (200) deutlich wird. Mit höherem Anteil an Niob im Mischsystem nimmt die Intensität der Gitterebene (111) bei $2\theta = 38^\circ$ zu, wobei diese scheinbare Zunahme durch die Normierung der Intensitätswerte verursacht wird. Physikalisch wird durch die Substitution von Niob mit Tantal die Intensität der Gitterebene (101) bei $2\theta \approx 31^\circ$ erhöht. Prinzipiell könnte die sukzessive Zunahme allerdings durch eine Überlagerung zweier Randsysteme resultieren und ist somit noch kein Nachweis für eine lückenlose Mischkristallbildung. Für die Gitterebenen (002) und (200) bzw. (020) lässt sich bei $2\theta = 43^\circ$ und $2\theta = 45^\circ$ eine Verbreiterung der Reflexe ausmachen. Die Partikelgröße ist für alle Mischsysteme ähnlich mit einer mittleren Größe $d_{50} \approx 0,9 \mu\text{m}$. Um die kalzinierten Perowskite zu sintern, werden sie, wie in Kapitel 3 beschrieben, in der Planetenkugelmühle gemahlen und anschließend gepresst. Die Keramiken können abhängig von ihrer Zusammensetzung bei unterschiedlichen Temperaturen einphasig gesintert werden.

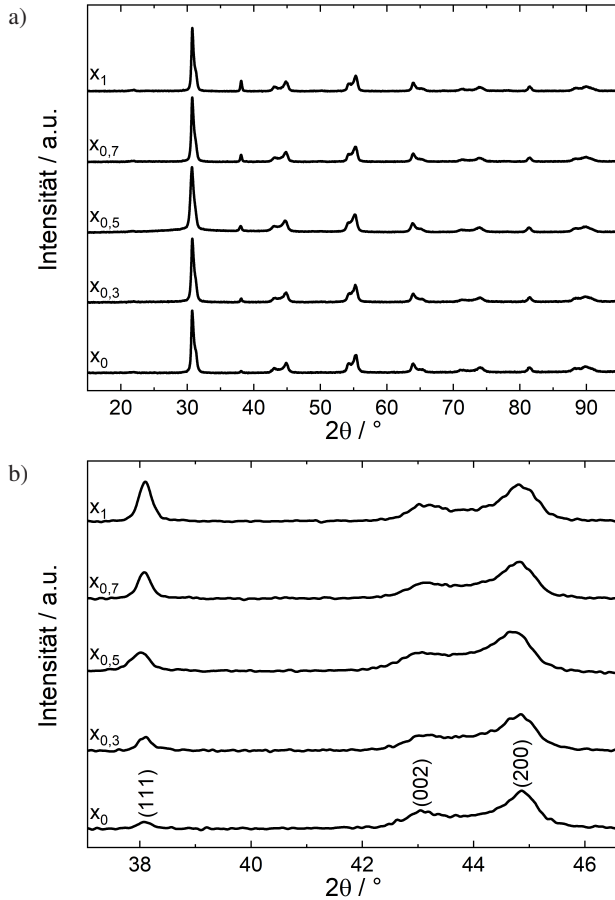


Abbildung 5.2: a) Röntgen-Pulverdiffraktogramme der kalzinierten $\text{BaCu}_{1/3}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_{2/3}\text{O}_3$ Pulver bei 930°C und 4 h an Luft. b) Der Winkelbereich von $37^\circ \leq 2\theta \leq 46^\circ$ zeigt die Abhängigkeit der Intensität der Gitterebene (111) vom Anteil an Niob bei vergleichbarer Korngröße. Dabei sorgt die Normierung für eine vermeintliche Zunahme der Intensität, physikalisch wird mit höherem Anteil an Tantal die Intensität des durch die Gitterebene (101) verursachten Reflexes erhöht.

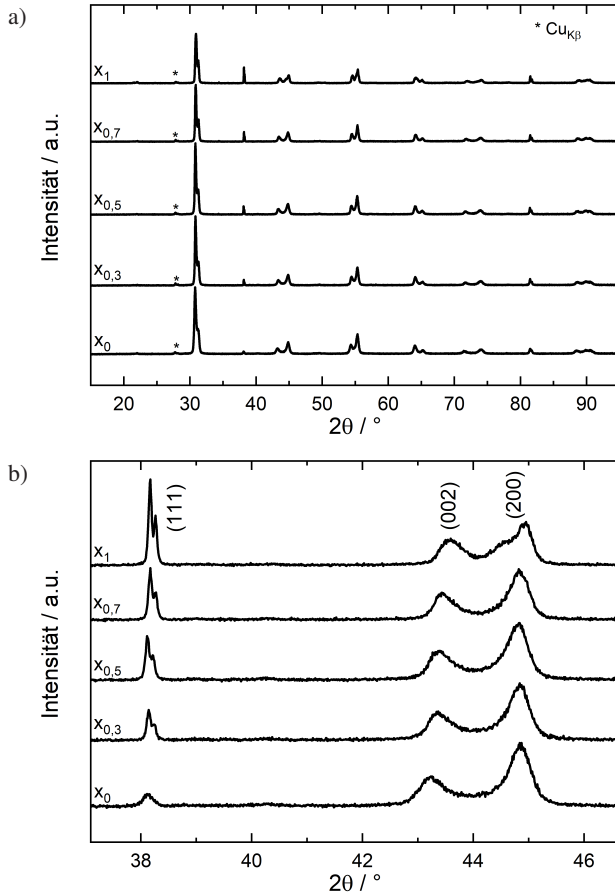


Abbildung 5.3: a) Röntgen-Pulverdiffraktogramme der gesinterten $\text{BaCu}_{1/3}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_{2/3}\text{O}_3$ -Proben bei 1275°C an Luft. b) die Halbwertsbreite des (111)-Reflexes bei $2\theta = 38^\circ$ gibt Aufschluss über die Korngröße der gesinterten Proben. Die Reflexe, die durch die Gitterebene (002), beziehungsweise (200) und (020) verursacht werden, zeigen eine starke Verbreiterung, die durch eine Verzerrung der Kristallstruktur verursacht wird. Auslöser könnte die Ausbildung von Domänen sein.

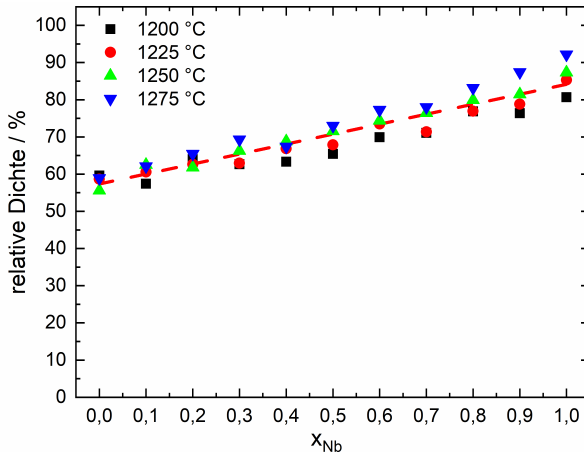


Abbildung 5.4: Die relative Dichte der an Luft gesinterten $BaCu_{1/3}(Ta_{1-x}Nb_x)_{2/3}O_3$ -Proben bei unterschiedlichen Sinter Temperaturen und Zusammensetzungen.

In Abbildung 5.3 a) sind die Röntgen-Pulverdiffraktogramme für die gesinterten Keramiken bei 1275 °C an Luft abgebildet. Zu sehen sind auch hier keine zusätzlichen Kristallphasen, der Stern markiert die $Cu_{K\beta}$ -Strahlung. Die Keramik lässt sich sowohl an Luft als auch an Sauerstoffatmosphäre sintern, verwendet man eine reduzierende Sinteratmosphäre wie Formiergas ($0,95 N_2 + 0,05 H_2$), bleibt die Perowskitstruktur nicht stabil. Ebenso treten für höhere Sinter Temperaturen vermehrt Fremdphasen auf.

Für alle Zusammensetzungen von $BaCu_{1/3}(Ta_{1-x}Nb_x)_{2/3}O_3$ zeigen sich oberhalb von 1275 °C geringere Anteile der tetragonalen Kristallphase. Es entstehen nicht zuordenbare Reflexe, die eventuell einer Hochtemperaturphase von $BaCu_{1/3}(Ta_{1-x}Nb_x)_{2/3}O_3$ zugeordnet werden könnten, da in Rasterelektronenmikroskopaufnahmen keine unterschiedlichen Materialphasen beobachtet werden können. Betrachtet man den Verlauf des (111)-Reflexes in Abbildung 5.3 b), ist nicht nur die zuvor angesprochene Zunahme der Intensität zu beobachten, sondern auch eine deutlichere Aufspaltung durch die $Cu_{K\alpha 1}$ - und $Cu_{K\alpha 2}$ -Strahlung, die mit einer Verringerung der Halbwertsbreite zusammenhängt. Diese Verringerung ist nach Scherrer auf eine Zunahme der Korngröße zurückzuführen [81]. Dies

korreliert nicht mit der Halbwertsbreite für die Gitterebenen (002) und (200) bzw. (020). Hier führen vermutlich Spannungen aufgrund der tetragonalen Verzerrung an Domänenwänden und Korngrenzen zu unterschiedlichen Gitterkonstanten und damit ebenfalls zu Reflexverbreiterung, die sich in den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen mit der Halbwertsbreite aufgrund der Korngröße überlagern. Bezeichnend ist, dass hier sowohl der Reflex der (002)-Gitterebene, als auch der (200)-Gitterebene verbreitert ist, was auf unterschiedlichen a- und c-Gitterkonstanten schließen lässt. Ein Grund dafür kann die ungeordnete Perowskitstruktur sein, die zu lokalen Inhomogenitäten der Elementverteilung und zu einer Auslenkung der M^{2+} - und M^{5+} -Kationen aus dem Mittelpunkt führen könnte.

Mit den aus der Rietveld-Methode berechneten theoretischen Dichten ergeben sich die zugehörigen relativen Dichten in Abbildung 5.4. Man erkennt eine lineare Abhängigkeit der relativen Dichte von der Niob-Konzentration. Dies korreliert mit den Beobachtungen aus den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen, da das Kornwachstum für die Proben mit hohem Niob Anteil erhöht ist. Eine Erklärung hierfür könnten unterschiedliche Defektmechanismen liefern, da Niob und Tantal unterschiedliche Ionisierungsenergien besitzen. [35] Während diese für Niob $4d^4 5s^1$ für die ersten zwei Elektronen noch niedriger liegen, wird die Differenz zur Ionisierungsenergie von Tantal $5d^3 6s^2$ mit zunehmender Oxidationsstufe geringer, bis die Ionisierungsenergie von Tantal schließlich niedriger als die von Niob ist [117]. Tendenziell lässt sich festhalten, dass die Dichte der gesinterten Keramik für jede Zusammensetzung mit höherer Temperatur zunimmt.

Auffällig ist auch, dass die gesinterte $\text{BaCu}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ -Keramik keine Zunahme der relativen Dichte im Vergleich zur Grünkörperdichte zeigt. Es findet allerdings eine Veränderung der Mikrostruktur statt, wie bei der Analyse der REM-Aufnahmen besprochen werden wird. Die höchste relative Dichte der drucklos an Luft gesinterten Proben erreicht $\text{BaCu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, das bei 1275 °C gesintert wurde. Hier beträgt die relative Dichte 92 %.

Die Analyse der Röntgen-Pulverdiffraktogramme der kalzinierten und gesinterten Keramik mithilfe der Rietveld-Methode sind in Abbildung 5.5 dargestellt.

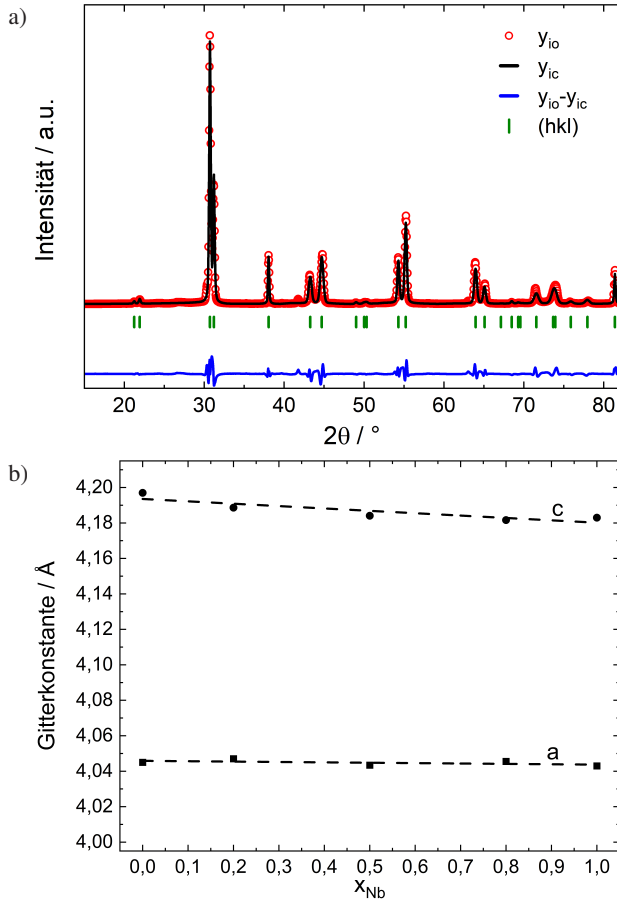


Abbildung 5.5: a) die Ergebnisse der Rietveld-Methode für eine bei 1275 °C an O_2 gesinterte Probe. b) die Gitterkonstanten der kalzinierten $BaCu_{1/3}(Ta_{1-x}Nb_x)_{2/3}O_3$ -Proben abhängig vom Anteil an Niob.

Abbildung 5.5 a) zeigt exemplarisch ein Röntgen-Pulverdiffraktogramm einer gesinterten $\text{BaCu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ -Probe bei 1275 °C an O_2 . Obwohl die Gütefaktoren bei $R_p = 7,01$, $R_{wp} = 6,53$ liegen, fällt das $\chi^2 = 6,07$ relativ groß aus. Dies hängt mit einem niedrigen Erwartungswert von $R_{exp} = 2,90$ zusammen. Dennoch ist das berechnete Diagramm in sehr guter Übereinstimmung mit den gemessenen Intensitätswerten. Eine Herausforderung ist die Darstellung einer ungeordneten Perowskitstruktur mit einer einzigen Elementarzelle. Dadurch ist es schwierig, unterschiedliche Atompositionen zu bestimmen und das Minimalwertproblem zu einer Konvergenz zu führen. Da sich für die Analyse mit geringem Anteil an Niob eine Verbreiterung der Reflexe aufgrund von geringeren Korngrößen ergeben, ist die Bestimmung der Gitterkonstanten mit einer größeren Unsicherheit behaftet. Die mittels der Rietveld-Methode bestimmten mittleren Gitterkonstanten betragen im Fall von $\text{BaCu}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ $a = 4,044 \text{ \AA}$ und $c = 4,194 \text{ \AA}$. Für $\text{BaCu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ hingegen ergibt sich $a = 4,047 \text{ \AA}$ und $c = 4,181 \text{ \AA}$. Abhängig von der Niob-Konzentration ist der Verlauf in Abbildung 5.5 dargestellt. Der Mittelwert für die Gitterkonstante a scheint über alle Niob-Konzentrationen hinweg konstant zu bleiben, während mit höherem Anteil an Niob die Ausdehnung und damit die tetragonale Verzerrung der c -Achse leicht abnimmt. Wie schon bei der Dichte der gesinterten Keramik, scheint sich hier ein linearer Zusammenhang zwischen der Niob-Konzentration und den Gitterkonstanten zu ergeben. Dass Tantal und Niob isovalent ersetzt werden können, scheint nachvollziehbar, wenn man die Ionenradien aus Tabelle 3.1 betrachtet. Da es keinen Unterschied zwischen den Radien in der Oxidationsstufe 5+ gibt, besteht nur die Möglichkeit aufgrund unterschiedlicher Oxidationszustände Inhomogenitäten zu erzeugen, da die Ordnung oder Unordnung der Perowskite von der Größendifferenz der Ionen in der jeweiligen Oxidationsstufe abhängt. [54] In Tabelle 5.1.1 finden sich die Atomabstände der mittels der Rietveld-Methode bestimmten Struktur. Für einen höheren Anteil an Niob nimmt der Abstand des Sauerstoffions zum Cu^{2+} - und M^{5+} -Kation in $[001]$ -Richtung ab, so wie es auch die Verringerung der Gitterkonstante c vermuten lässt. Der Abstand in der (100) -Ebene ändert sich hingegen nicht. Da die Werte allerdings nur Mittelwerte einer ungeordneten Struktur sind, ergeben sich lokal Differenzen, die mit dieser Methode nicht abgebildet werden können. Dies

Tabelle 5.1.1: Atomare Abstände bestimmt aus den mittels Rietveld-Verfeinerung berechneten Gitterparametern für die bei 1275 °C an Luft gesinterten $\text{BaCu}_{1/3}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_{2/3}\text{O}_3$ -Keramiken mit $x = \{0, 0,3, 0,5, 0,7, 1\}$.

x_{Nb}	$\overline{\text{Cu} - \text{O}_1}$ in Å	$\overline{\text{Cu} - \text{O}_1}$ in Å	$\overline{\text{Cu} - \text{O}_2}$ in Å	R_{wp} in %	R_{exp} in %	χ^2
0	2,24	1,96	2,03	6,56	2,68	6,00
0,3	2,24	1,95	2,03	5,76	2,30	6,27
0,5	2,23	1,95	2,03	5,80	2,52	5,30
0,7	2,22	1,94	2,03	6,82	2,74	6,19
1	2,22	1,94	2,03	6,24	2,62	5,67

legt der Vergleich mit der Reflexaufspaltung aufgrund ferroelektrischer Domänen aus Abbildung 5.3 nahe.

Betrachtet man die Mikrostrukturen in Abbildung 5.6 aus dem Rasterelektronenmikroskop, bestätigt sich die Beobachtung der Korngrößen in Abhängigkeit des Anteils an Niob. In Abbildung 5.6 a) und b) ist das Rückstreu- und Sekundärelektronenbild für den Fall von $\text{BaCu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ($x = 1$) zu sehen. Es ergibt sich durch eine geringe Anzahl intergranularer Poren eine verhältnismäßig geringere Porosität. Die Korngrößenverteilung scheint homogen mit mittleren Korngrößen im Bereich von 5 μm zu sein. Für einen Anteil von $x = 0,5$ nimmt der Anteil an Porosität deutlich zu, wie in Abbildung 5.6 c) und d) zu sehen ist. Dies korreliert mit den Ergebnissen der relativen Dichte in Abbildung 5.4. Die Oberfläche des Rasterelektronenbilds offenbart ebenfalls eine veränderte Mikrostruktur, die Bereiche mit wenig und gehäufte Porosität zeigt. Im Rückstreuerelektronenbild lässt sich jedoch keine Inhomogenität aufgrund von Elementkontrast beobachten. Die Analyse der Rückstreuerelektronenbilder ergeben relative Dichten von $\rho = \{65\%, 77\%, 98\%\}$ für $x = \{0, 0,5, 1\}$ respektive. Für das Randsystem mit $x = 0$ in Abbildung 5.6 e) und f) ergibt sich eine andere Mikrostruktur, die sich stark von der von $\text{BaCu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ unterscheidet. Die relative Dichte von ca. 60 % korreliert mit den Rasterelektronenbildern, wenn man das Netzwerk an

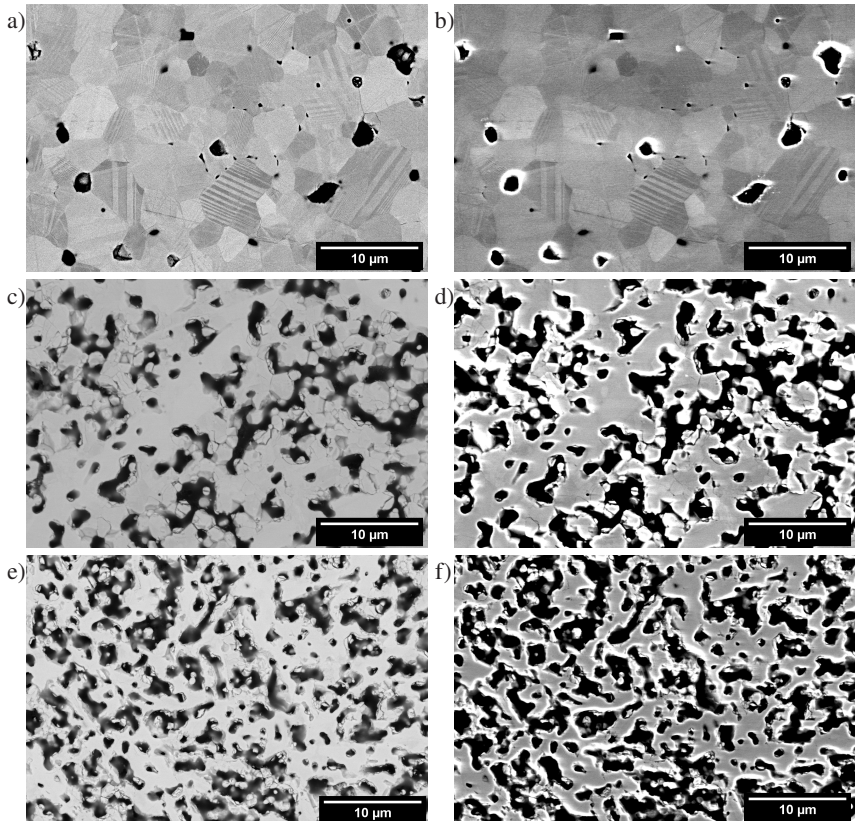


Abbildung 5.6: Rückstreuelektronenbild der Mikrostruktur bei einer Sintertemperatur von 1275 °C an Luft für $\text{BaCu}_{1/3}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_{2/3}\text{O}_3$ mit $x = 1$ (a), $x = 0,5$ (c) und $x = 0$ (e). b), d) und f) zeigen die zugehörigen Sekundärelektronenbilder.

Partikeln, beziehungsweise Körnern, betrachtet. Wie aus dem Röntgen-Pulverdiffraktogramm abgeleitet, ist die Korngröße deutlich kleiner, allerdings ergeben sich Unterschiede in der Struktur. Das Ausgangsgefüge des Grünkörpers ist ein Partikelnetzwerk, mit einer gleichmäßigen Partikelverteilung. Nach dem Sintern sind keine Partikel sichtbar, aber die Porosität unvermindert hoch. Die einzelnen Partikel ergeben nun ein Netzwerk, das stegartige Strukturen aufweist. Für einen

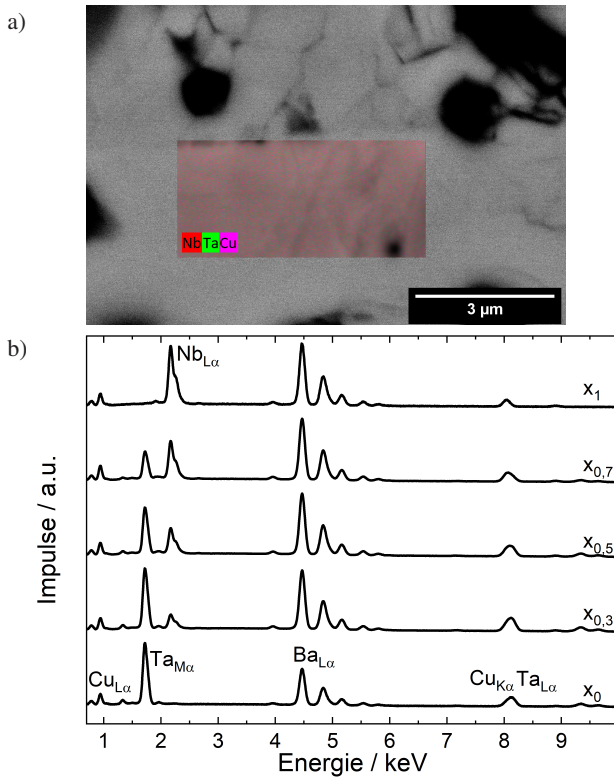


Abbildung 5.7: Energiedispersive Röntgenspektroskopiemessung: a) für eine Probe $\text{BaCu}_{1/3}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_{2/3}\text{O}_3$ mit $x = 0,5$. Farblich markiert sind die Elemente Niob, Tantal und Kupfer in rot, grün und pink. b) zeigt die Röntgenspektren abhängig von der Photonenenergie in Abhängigkeit von x .

höheren Anteil an Niob werden die Stege deutlich breiter und die Porosität nimmt ab, während die Korngröße zunimmt.

Um zu überprüfen, ob es Inhomogenitäten auf Mikro- beziehungsweise Nanoebene gibt, wird die charakteristische Röntgenstrahlung des Materials analysiert. Dafür wird die Anregungsenergie der Elektronen auf 20 keV erhöht. Für diese Anregungsenergie und den zu untersuchenden Materialien ergibt die Monte-Carlo-Simulation, dass über 90 % aller Röntgenphotonen aus weniger als 1 μm

Schichttiefe und aus einem Umkreis mit 200 nm Radius um den Elektronenstrahl stammen. Damit lassen sich laterale Inhomogenitäten mit wenigen 100 nm nachweisen. In Abbildung 5.7 a) ist exemplarisch eine orts aufgelöste energiedispersive Röntgespektroskopiemessung dargestellt. Im Hintergrund ist das Rückstreuелеktronenbild abgebildet, darunter liegt farblich kodiert die Elementverteilung. Dabei ist Niob rot, Tantal grün und Kupfer pink markiert. Im Falle einer Entmischung oder Kern-Schale-Struktur würde man Inhomogenitäten in der Farbverteilung erwarten, was sich allerdings nicht beobachten lässt. [118] Daher ist im μm -Bereich von einer homogenen Probe auszugehen. In Abbildung 5.7 b) sind die energiedispersiven Spektren der charakteristischen Röntgenstrahlung dargestellt. Man sieht in allen EDX-Spektren die $\text{Cu}_{\text{L}\alpha}$ bei ca. 0,9 keV und $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ bei etwa 8,0 keV, ebenso wie die $\text{Ba}_{\text{L}\alpha}$ zwischen 4,5 keV und 5,5 keV. Dabei sind Energien der Röntgenphotonen den charakteristischen Übergängen von $\text{Ba}_{\text{L}\alpha_1}$, $\text{Ba}_{\text{L}\alpha_2}$ und $\text{Ba}_{\text{L}\beta_{14}}$ zuzuordnen [92]. Abhängig von der Zusammensetzung sind im Spektrum die Anteile charakteristischer Röntgenstrahlung von $\text{Ta}_{\text{M}\alpha}$ bei 1,7 keV und $\text{Ta}_{\text{L}\alpha}$ bei 8,1 keV, beziehungsweise $\text{Nb}_{\text{L}\alpha}$ bei 2,2 keV zu sehen. Die Mischkristalle weisen einen linearen Übergang der Konzentration von Niob und Tantal auf. Aus den Absolutwerten der Impulse lassen sich noch keine Aussagen über die Zusammensetzung treffen, da die Emission von Röntgenstrahlung und Reabsorption in der Probe materialspezifisch ist. [92] Quantifiziert man mittels Entfaltung die Zusammensetzung, erhält man wie zu erwarten Werte, die zu der Stöchiometrie des Mischkristalls passen. Allerdings ist die Quantifizierung mit Unsicherheiten bis zu wenigen Prozent behaftet, was mit der Methodik, der Prozessgasatmosphäre und der Probenpräparation zusammenhängen kann.

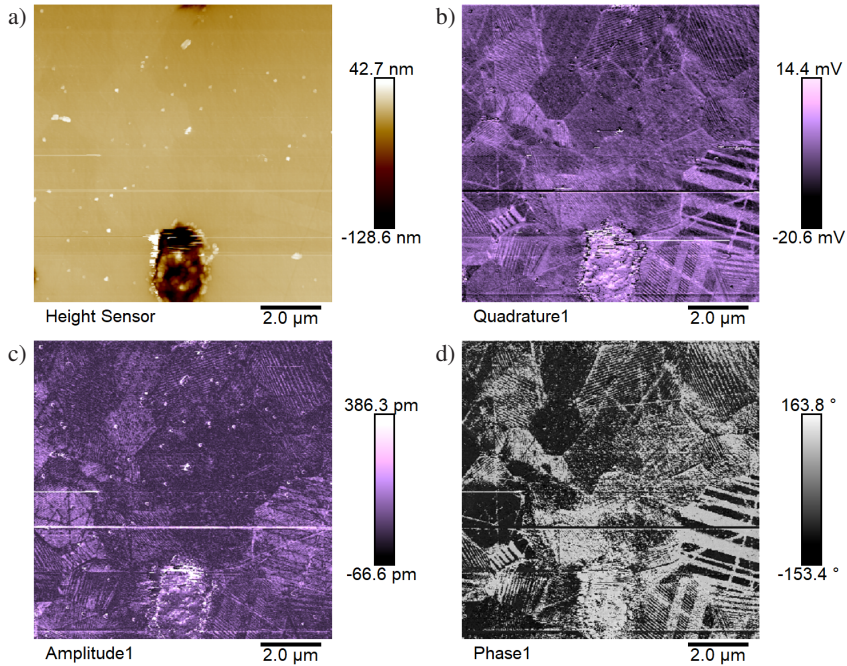


Abbildung 5.8: PFM Messung an $\text{BaCu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ($x=1$). a) die Topographiemessung im Kontaktmodus abgebildet. b) zeigt die Piezoantwort bei Anlegen eines elektrischen Signals an die Messnadel dargestellt durch die Vierquadrantendiode. Das Messsignal unterteilt in Amplitude und Phase zeigen (c)) und (d)). (Jan Bruder, KIT-LTI)

5.1.2 Ferroische Eigenschaften

Zur Bestimmung der Ferroelektrizität der Probe wird eine bei 1275 °C und für das Rasterelektronenmikroskop polierte Keramik aus $\text{BaCu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ($x=1$) vermessen. Da die Kristallorientierung der polykristallinen Keramik keine Vorzugsorientierung hat, wird die Messung der Piezoantwort-Rasterkraftmikroskopie in lateraler Richtung durchgeführt. Sowohl für die vertikale, als auch die laterale PFM-Messung sollte sich die Auswirkung der Polarisierung ferroelektrischer Domänen messen lassen.

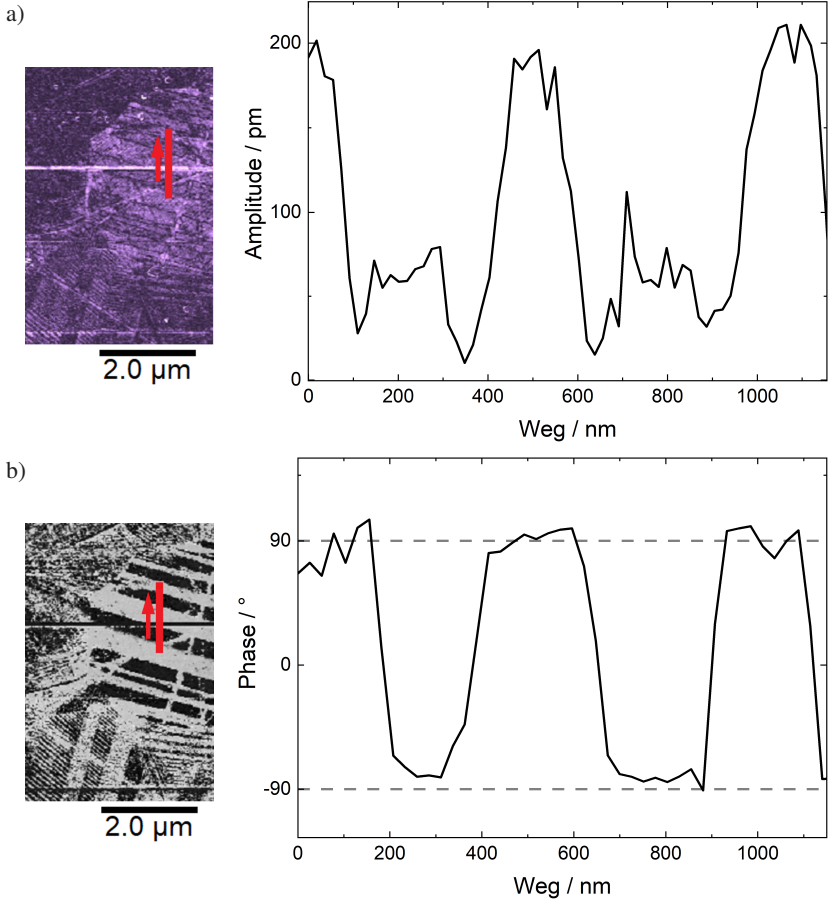


Abbildung 5.9: Amplitude und Phase der Piezoantwort-Rasterkraftmikroskopiemessung aus Abbildung 5.8 an $\text{BaCu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ($x = 1$). a) die Auswertung der Amplitude des Piezoantwort Signals in Pfeilrichtung entlang des roten Balkens. b) zeigt die Phase der Piezoantwort. Eine Phasendrehung von 180° ergibt sich immer dann, wenn ein lokales Minimum in der Amplitude herrscht. Dies deutet auf Domänenwände hin, an denen die Polarisation verringert ist und eine Richtungsänderung der Polarisation stattfindet.

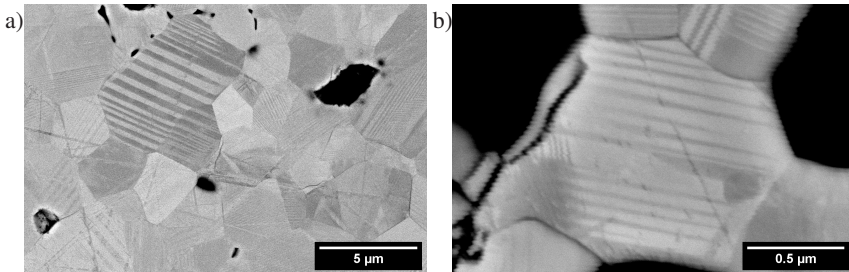


Abbildung 5.10: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von $\text{BaCu}_{1/3}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_{2/3}\text{O}_3$ mit $x = 1$ (a) und $x = 0$ (b)). In beiden Fällen sind die charakteristischen Muster ferroelektrischer Domänen erkennbar

In Abbildung 5.8 a) ist ein Bild der Rasterkraftmikroskopie im Kontaktmodus zur Messung der Topographie der Probe abgebildet. Man erkennt, dass die Rauheit der Probenoberfläche nur wenige Nanometer beträgt.

Allerdings sind sowohl kleinere Partikel auf der Probenoberfläche, als auch eine dunkle Stelle im unteren Bereich der Abbildung zu erkennen, bei der es sich um eine Pore handelt. Wird nun mittels Piezoantwort-Rasterkraftmikroskopie eine Wechselspannung an die Messspitze angelegt, ergeben sich die charakteristischen streifenartigen Muster, wie sie in Abbildung 5.8 b)-d) zu sehen sind. Es lassen sich Bereiche unterschiedlicher Dicke ausmachen, die einen einheitlichen Kontrast besitzen. Diese charakteristischen Streifen werden als ferroelektrische Domänen interpretiert. Der Kontrast ist dabei sowohl in der Amplitude (Abbildung 5.8 c)), als auch in der Phase (Abbildung 5.8 d)) sichtbar. Dementsprechend findet eine Auslenkung der Probe abhängig vom elektrischen Feld statt. Bei einer ungerichteten, spontanen Polarisierung wäre eine Phasendrehung um 90° an den Domänenwänden zu erwarten, sowie eine Amplitude, die gegen null geht.

In Abbildung 5.9 a) ist der Wert für die Amplitude entlang eines etwa $1,2\text{ }\mu\text{m}$ langen Ausschnittes abgebildet. Zu sehen ist ein Abschnitt, der über mehrere, etwa 200 nm große Domänen hinweg verläuft. An den Domänenwänden ergibt sich jeweils ein lokales Minimum. Dies wird durch den sukzessiven Übergang der Kristallorientierung an der Domänenwand verursacht, der dort eine Verringerung der Polarisierung zur Folge hat. Die Phase des Signals ändert sich dabei je nach

Domänenkonfiguration um 90° oder 180° . In Abbildung 5.9 b) sieht man ein Wechsel von $+90^\circ$ auf -90° , was einem Wechsel von 180° an der Domänenwand entspricht.

Diese Polarisation, die gleichzeitig unterschiedlicher Kristallorientierung entspricht, kann ebenfalls mittels Rasterelektronenmikroskopie visualisiert werden. [92, 119]

Für die Mischkristalle $\text{BaCu}_{1/3}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_{2/3}\text{O}_3$ mit den Zusammensetzungen $x = 1$ und $x = 0$ sind die entsprechenden Rückstreuелеktronenbilder in Abbildung 5.10 a) respektive b) dargestellt. Den Kontrast durch Domänen erkennt man in beiden Fällen. Obwohl dies im Falle von $x = 0$ kein alleiniger Nachweis für Ferroelektrizität ist, ist es durch dieselbe nicht-zentrosymmetrische Raumgruppe wahrscheinlich. Nicht abschließend sagen lässt sich, ob die ferroelektrischen Domänen durch eine innerhalb der Domänen einheitliche Anordnung der Kationen hervorgerufen wird, oder ob eine Auslenkung der Kationen eine Polarisation hervorruft. Dafür wären Analysen mit dem Transmissionselektronenmikroskop nötig. Zur Bestimmung der Curie-Temperatur werden temperaturabhängige Röntgen-Pulverdiffraktogramme im Bereich von 25°C bis 1200°C gemessen. Mithilfe der Rietveld-Methode können dann die Gitterkonstanten per Stapelverarbeitung ausgewertet werden und für die verschiedenen Zusammensetzungen des Mischkristalls die Umwandlungstemperatur bestimmt werden. In Abbildung 5.11 a) ist das temperaturabhängige, zweidimensionale Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\text{BaCu}_{1/3}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_{2/3}\text{O}_3$ für $x = 1$ dargestellt, bei der die Intensität farbcodiert ist. Die Intensitätswerte werden durch die Gitterebenen (002) bei $2\theta \approx 43,25^\circ$ und (200) bei $2\theta \approx 44,75^\circ$ hervorgerufen. Für höhere Temperaturen nähert sich das Maximum des (200)-Reflexes dem 2θ -Wert des (002)-Reflexes an, bis bei 500°C ein einziger Intensitätswert zu sehen ist. Dies ist der Übergang der tetragonalen in die kubische Struktur. Der Wert deckt sich gut mit der von Priya et.al. publizierten Curie-Temperatur von 500°C . [66] Die von Venevtsev angegebenen 380°C für die Curie-Temperatur von $\text{BaCu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ liegen um über 100°C niedriger. [63] Für die Rietveld-Methode oberhalb der Curie-Temperatur wird die kubische Kristallstruktur Pm-3m gewählt. Die Atompositionen sind in Tabelle 5.1.2 aufgelistet.

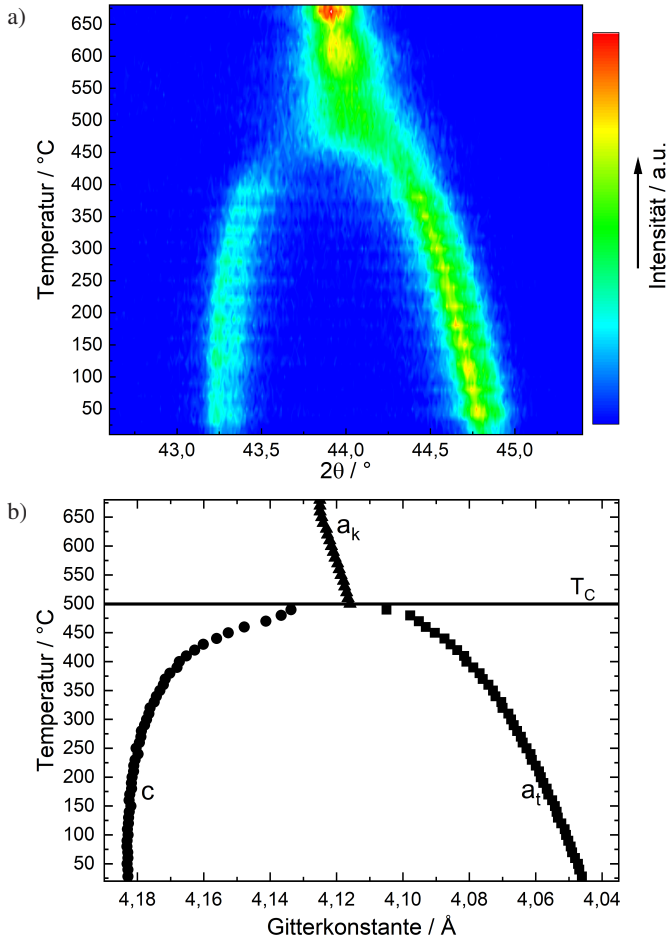


Abbildung 5.11: Das farbcodierte 2D-Röntgen-Pulverdiffraktogramm für $\text{BaCu}_{1/3}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_{2/3}\text{O}_3$ mit $x = 1$ (a)), sowie die mittels der Rietveld-Methode bestimmten Gitterkonstanten (b)). Dabei beschreibt a_t die Gitterkonstante a der tetragonalen, a_k die Gitterkonstante a für die kubische Elementarzelle oberhalb der Curie-Temperatur, während c für die im tetragonalen Kristallsystem gestreckte c -Achse steht.

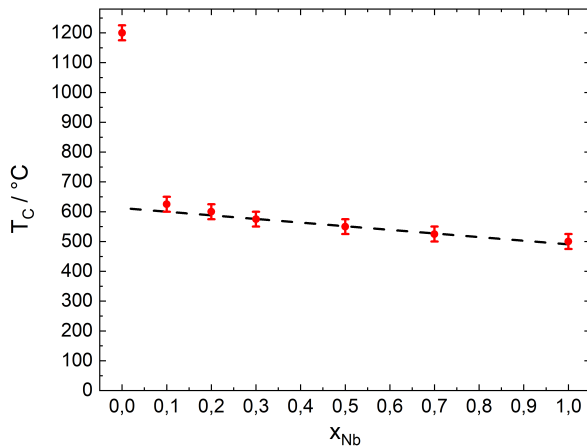


Abbildung 5.12: Temperaturabhängiges Röntgen-Pulverdiffraktogramm des Mischkristalls $\text{BaCu}_{1/3}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_{2/3}\text{O}_3$. Der Abfall der Curie-Temperatur zeigt für $x \geq 0,1$ einen linearen Verlauf. Eine Ausnahme bildet die hohe Curie-Temperatur für $x = 0$.

Die daraus bestimmten Gitterkonstanten sind in Abbildung 5.11 b) abgebildet. Die Gitterkonstante a_t ist dabei die Gitterkonstante in [200]-Richtung für die tetragonale Phase $P4mm$. Oberhalb wird das Material kubisch mit der Gitterkonstante a_k , die unter anderem auch wegen der thermischen Ausdehnung deutlich größer als a_t ist. Führt man für alle Zusammensetzungen die temperaturabhängig Analyse mit der Rietveld-Methode durch, ergibt sich die in Abbildung 5.12 dargestellte Curie-Temperatur in Abhängigkeit vom Anteil an Niob. Zu erwarten wäre für eine lückenlose Mischkristallreihe, deren Randsysteme demselben Kristallsystem angehören, ein linearer Verlauf der Curie-Temperatur gemäß der Vegard'schen Regel. [120, 121] Allerdings kann es unterschiedliche Gründe für einen nichtlinearen Verlauf geben, unter anderem Inhomogenitäten, oder unterschiedliche Gefüge, Porositäten oder Korngrößen. [122–124] Da in Kapitel 5.1.1 die Homogenität des Mischkristallsystems gezeigt ist und es keine gravierenden Unterschiede in Korngröße und Porosität der Proben mit einem niedrigen Anteil an Niob gibt, müssten für eine Erklärung für den nichtlinearen Verlauf der Curie-Temperatur weitere Untersuchung durchgeführt werden. Dafür spricht auch, dass der Wert von über 1200 °C für die Curie-Temperatur von $\text{BaCu}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ deutlich

Tabelle 5.1.2: Gitterkonstanten und Atompositionen der Rietveld-Verfeinerung für die kubische Kristallstruktur Pm-3m für die Hochtemperaturphase von $\text{BaCu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$. Die Parameter ergeben sich entsprechend für die Mischkristallreihe $\text{BaCu}_{1/3}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_{2/3}\text{O}_3$ durch Anpassung der Besetzung von Niob und Tantal.

Atom	X	Y	Z	Besetzung
Ba	0,00000	0,00000	0,00000	0,02083
Cu	0,50000	0,50000	0,50000	0,00694
Nb	0,50000	0,50000	0,50000	0,01389
O	0,00000	0,50000	0,50000	0,06250

höher ist, als die von Venevtsev angegebenen 470°C . [63] Wenn man von einer konstanten Differenz zwischen den von Venevtsev und Priya ermittelten Werten ausgeht, müsste die Curie-Temperatur von $\text{BaCu}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ um 120°C höher, also bei etwa 590°C , liegen.

5.1.3 Optoelektronische Eigenschaften

Für die halbleitenden Eigenschaften kann sowohl die elektrische als auch optische Charakterisierung Rückschlüsse auf Festkörpereigenschaften geben. Abbildung 5.13 zeigt den spezifischen Widerstand auf der Abszisse logarithmisch aufgetragen gegenüber der Temperatur auf der Ordinate für die gesinterte Mischkristallreihe. Dabei wird die Sintertemperatur für alle Proben so gewählt, dass eine annähernd vergleichbare Porosität erzielt wird. Dementsprechend nimmt die Sintertemperatur der Mischkristallreihe $\text{BaCu}_{1/3}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_{2/3}\text{O}_3$ von 1275°C für $x = 0$ hin zu 1200°C für $x = 1$ ab. Die entsprechenden Rasterelektronenbilder werden zur Bestimmung der effektiven Oberfläche der Elektroden verwendet, um Unterschiede in der Porosität zu berücksichtigen. Dabei wird angenommen, dass der Widerstand der Poren ausreichend hoch ist, sodass die Auswirkung auf den

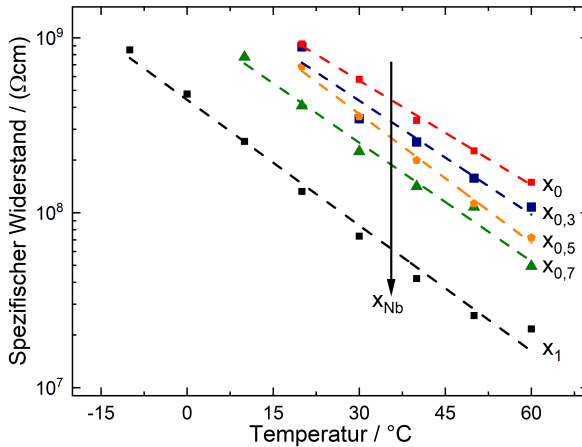


Abbildung 5.13: Der spezifische Widerstand der gesinterten $\text{BaCu}_{1/3}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_{2/3}\text{O}_3$ -Proben abhängig von der Niob-Konzentration.

Stromfluss durch die Probe vernachlässigt werden kann. Dementsprechend ergibt sich die Formel des spezifischen Widerstandes zu:

$$\rho = R \frac{nA}{l} \quad (5.1)$$

Mit $n = 0,6 \dots 0,8$ abhängig von der Dichte. R ist der aus der Vierpunktmessung bestimmte Widerstand, l die Probenlänge und A die Fläche der Elektroden. Zu sehen ist, dass der spezifische Widerstand mit zunehmender Temperatur für alle Proben sinkt (Abbildung 5.13). Dies ist mit der Temperaturabhängigkeit der Anzahl intrinsischer Ladungsträger zu erklären, die für eine höhere Temperatur ins Leitungsband angehoben werden. Da dieser Zusammenhang exponentiell ist, ergibt sich eine Lineare Steigung in der logarithmischen Darstellung. Aus der Steigung der Geraden lassen sich die Aktivierungsenergien berechnen und im einfachsten Fall Rückschlüsse auf die Bandlücke ziehen. Denn die Aktivierungsenergie entspricht dann genau der Hälfte der Bandlückenenergie, die überwunden werden muss.

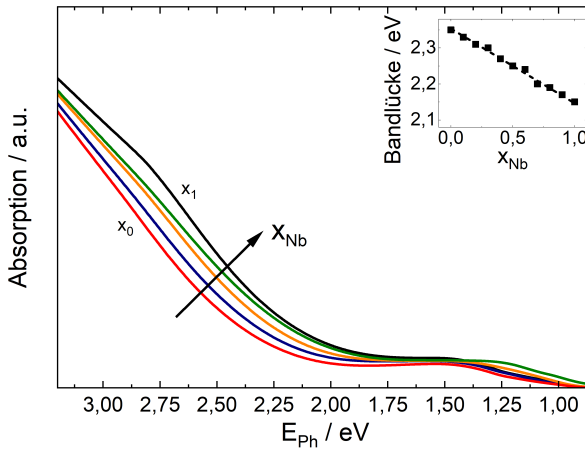


Abbildung 5.14: Die Absorption der gepressten $\text{BaCu}_{1/3}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_{2/3}\text{O}_3$ -Grünkörper in Abhängigkeit von der Niob-Konzentration. Die Bandlücke ergibt sich aus der Interpolation des Untergrunds mit dem Absorptionsanstieg.

Für alle Proben fällt die Aktivierungsenergie mit $E_A < 0,23 \text{ eV}$ geringer aus als die Hälfte der Bandlückenenergie, die mittels UV/VIS/NIR-Spektroskopie bestimmt wurde. Das kann mit den Defekten in einer oxidischen Keramik zusammenhängen, die, statt einer intrinsischen Leitfähigkeit, der eines dotierten Halbleiters entsprechen. Der hier angegebene spezifische Widerstand ist, da es sich um eine polykristalline Keramik handelt, eine Überlagerung aus Korngrenz- und Kornleitfähigkeit. Da die Defektdichten sich innerhalb des Korns und der Korngrenzen stark unterscheiden, kann auch der Anteil am spezifischem Widerstand unterschiedlich ausfallen. [125–127] Dies ist nicht nur abhängig von der Zusammensetzung der Mischkristalle, sondern auch von der unterschiedlichen Sinter Temperatur, die zu einem veränderten Stöstellengleichgewicht in Abhängigkeit von der Sinteratmosphäre führt.

Da die Reflexion und Anwendung der Kubelka-Munk-Theorie abhängig von der Partikelgröße ist, werden für die Analyse diffus reflektierender Proben die kalzinieren Mischkristalle mit einer mittleren Partikelgröße von etwa $0,9 \mu\text{m}$ zu Grünkörpern gepresst. [128] Die relative Dichte der Proben beträgt annähernd 60 %. Die Absorption, bestimmt aus der diffusen Reflexion, ist in Abbildung 5.14

dargestellt. Zu sehen ist der Abfall der Absorption mit zunehmender Wellenlänge, das heißt niedrigerer Photonenenergie. Für Werte $\leq 2 \text{ eV}$ erreicht die Absorption für alle Zusammensetzungen ein Plateau, das erst unter $1,25 \text{ eV}$ weiter abfällt. Wird der Anteil an Niob erhöht, verschiebt sich auch die Absorption hin zu niedrigeren Photonenenergien. Dies korreliert ebenfalls mit den Farben der kalzinierten und gemahlenen Pulver, die von einem hellen gelb für $\text{BaCu}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ hin zu einem dunkleren gelb bis braun im Fall von $\text{BaCu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ reichen. Für die Größe der optischen Bandlücke wird die Absorption linear approximiert und der Schnittpunkt mit dem Untergrund bestimmt. Daraus ergibt sich ein Wert von $2,4 \text{ eV}$ für $\text{BaCu}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ bis hin zu $2,1 \text{ eV}$ für $\text{BaCu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$. Es ist anzunehmen, dass durch die Substitution von Tantal mit Niob die Bandlücke verringert wird, was ebenfalls mit den Messungen des spezifischen Widerstands korreliert. Der nicht abrupte Anstieg der Absorption an der Bandlücke kann bei Raumtemperatur vermutlich durch das Urbach-Verhalten erklärt werden, was einer Aufspaltung der Zustände an der Bandkante entspricht. [129] Die Absorption unterhalb der Bandlücke wird wahrscheinlich von Defekten verursacht, die unterschiedliche Energieniveaus einnehmen können. [22, 58, 130] Eine weitere mögliche Absorption ist der d-d-Übergang von Kupfer, das ein nicht vollbesetztes $d_{x^2-y^2}$ -Orbital besitzt (vergleiche Abbildung 2.2). [131]

5.2 Perowskite mit Fernordnung: $\text{Ba}_2\text{CuM}^{6+}\text{O}_6$

Wird der Anteil an Kupfer im Mischkristallsystem auf 50 % erhöht, muss man für eine isovalente Substitution das M^{5+} -Kation durch ein M^{6+} -Kation ersetzen. Verwendet man Wolfram oder Molybdän erhält man den Mischkristall $\text{Ba}_2\text{CuW}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$. Durch die größere Differenz der Ionenradien von Kupfer und Wolfram, beziehungsweise Molybdän, ist hier eine Perowskitstruktur mit Kationenfernordnung zu erwarten. [54] Auch hier wird wieder die Mischkristallreihe mit $x = \{0, 0,1, 0,2, \dots, 1\}$ synthetisiert. Die in Kapitel 5 vorgestellte Simulation

suggeriert eine höhere Bandlücke von über 2,7 eV bei niedrigeren effektiven Massen von $m_e^* = 0,51 m_e$ und $m_h^* = 1,17 m_e$. Wie sich dies auf die experimentellen optoelektronischen Eigenschaften auswirkt, wird im Folgenden dargelegt.

5.2.1 Mischkristallbildung

Zunächst sollen dafür die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der kalzinierten Mischkristalle analysiert werden. In Abbildung 5.15 a) findet sich das Röntgen-Pulverdiffraktogramm für die Mischkristallreihe $\text{Ba}_2\text{CuW}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$. Bis zu einem Anteil von $x = 0,3$ ist die tetragonale Perowskitstruktur mit einem sehr geringen Anteil an weiteren Fremdphasen zu sehen. Erhöht man den Anteil an Molybdän weiter, bilden sich vermehrt zusätzliche Kristallphasen. Für einen Anteil von $x = 0,35$ können mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie bereits kupfer- und molybdänhaltige Verbindungen beobachtet werden, weshalb davon auszugehen ist, dass die maximale Mischbarkeit bei $x = 0,3$ liegt. Die Kristallphasen, die bei einem höheren Anteil an Molybdän auftreten, können als CuO , Ba_2MoO_5 und BaMoO_4 identifiziert werden. Für einen Anteil von $x = 1$ ist schließlich keine tetragonale Kristallphase identifizierbar. Diese Ergebnisse decken sich mit einem vergleichbaren Materialsystem, bei dem anstatt Barium Strontium auf dem A-Platz verwendet wird. [77, 132] Eine Ursache könnte eine Entmischung aufgrund von Kupfer sein, das sowohl als Cu^{1+} als auch Cu^{2+} vorliegen kann.

Die Synthese von $\text{Ba}_2\text{ZnMoO}_6$, das aufgrund von Zn^{2+} in der d^{10} Orbitalbesetzung keinen Jahn-Teller-Effekt zeigt, ist dagegen per Mischoxid-Carbonat-Route möglich. [33, 133] In Abbildung 5.15 b) ist die Zuordnung der zusätzlichen Kristallphasen im Bereich von $18,5^\circ \leq 2\theta \leq 34,5^\circ$ dargestellt. Kalzinierte $\text{Ba}_2\text{CuW}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ -Pulver mit $x = \{0, 0,1, 0,2, 0,3\}$ werden gepresst und gesintert. Die Sintertemperatur wird mit höherem Anteil an Molybdän von 1050 °C auf 975 °C verringert, um Röntgen-Pulverdiffraktogramme mit möglichst geringem Anteil an weiteren Kristallphasen zu erhalten. Diese sind in Abbildung 5.16 a) dargestellt. Für $x \leq 0,3$ ist ein geringer Anteil an Ba(W, Mo)O_4 bei $2\theta \approx 27^\circ$

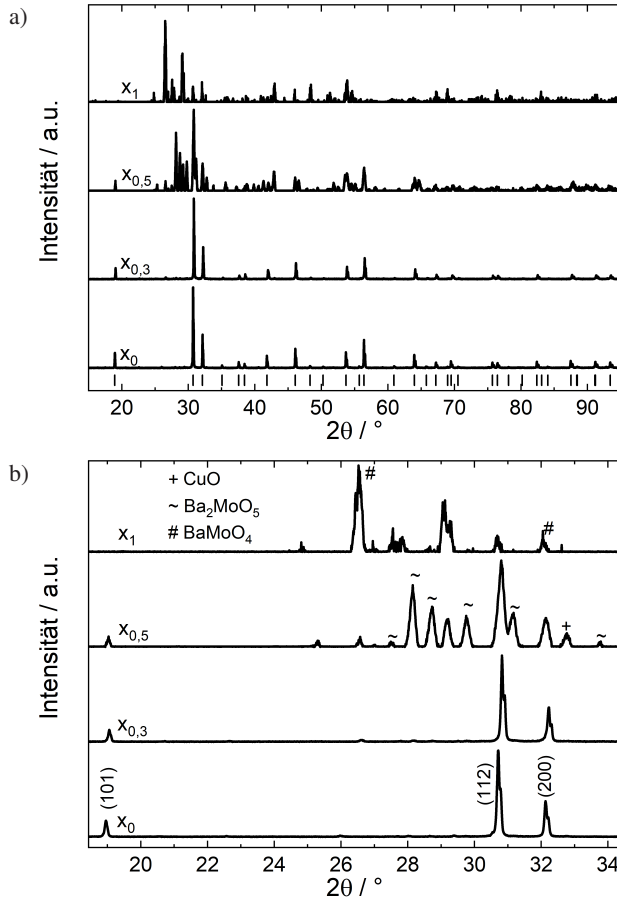


Abbildung 5.15: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der kalzinierten $\text{Ba}_2\text{CuW}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ -Pulver mit $0 \leq x \leq 1$ bei 930°C für den Bereich von $15^\circ \leq 2\theta \leq 95^\circ$ (a)). Die Striche am unteren Rand markieren die Kristallphase der Perowskitstruktur. b) Vergrößerte Darstellung des Winkelbereichs von $18,5^\circ \leq 2\theta \leq 34,5^\circ$. erkennbar ist der zunehmende Anteil an Fremdphasen für einen höheren Molybdänanteil von $x > 0,3$. Für $x = 1$ ist keine Kristallphase der Perowskitstruktur zuordnenbar.

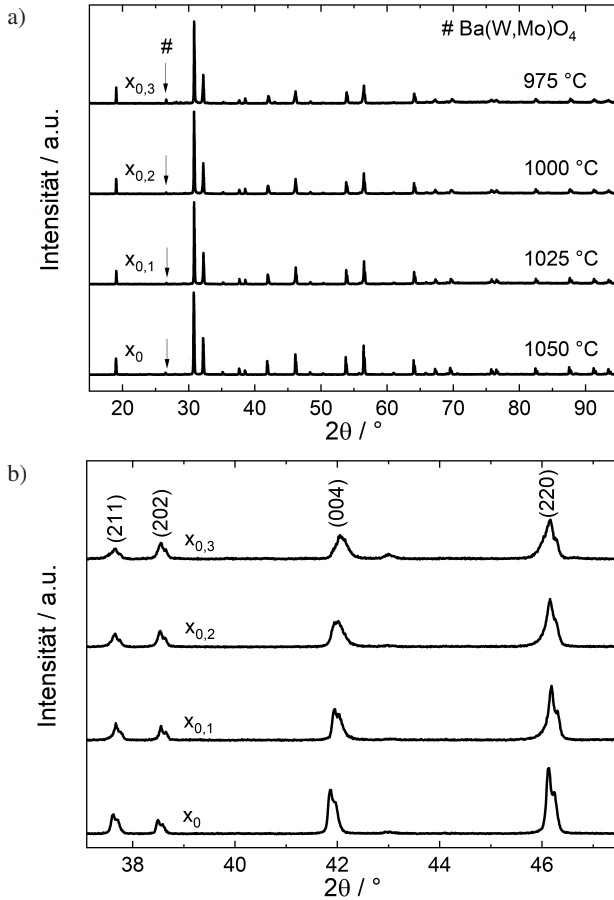


Abbildung 5.16: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der gesinterten $\text{Ba}_2\text{CuW}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ -Proben mit $x = \{0, 0,1, 0,2, 0,3\}$ bei Temperaturen von 975 °C bis 1050 °C für den Bereich von $15^\circ \leq 2\theta \leq 95^\circ$ (a)) und $37,5^\circ \leq 2\theta \leq 47,5^\circ$ (b)). Um den Anteil an Fremdphase möglichst gering zu halten, muss mit höherem Molybdänanteil die Sintertemperatur verringert werden. b) zeigt, dass die Gitterebenen (004) und (220) nicht verzerrt sind, da die Reflexe keine starke Verbreiterung, wie sie bei Domänen zu erwarten wäre, aufweisen.

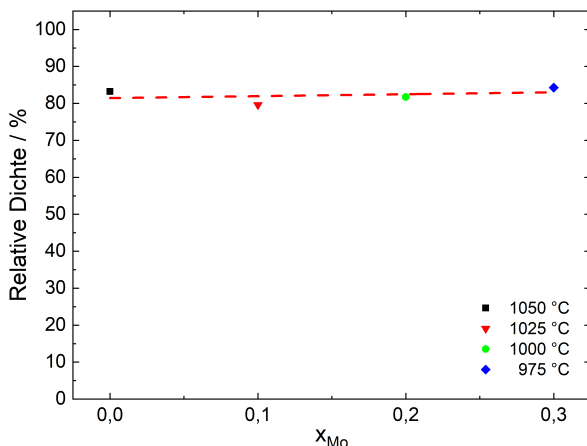


Abbildung 5.17: Dichte der gesinterten $\text{Ba}_2\text{CuW}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ Keramik mit $x = \{0, 0,1, 0,2, 0,3\}$ bei unterschiedlichen Sintertemperaturen.

erkennbar. Die Fernordnung der B-Platz Kationen erkennt man im Röntgen-Pulverdiffraktogramm in Abbildung 5.16 b) anhand der Gitterebene (202) bei $2\theta \approx 38,5^\circ$. Die tetragonale Aufspaltung erkennt man anhand des (004)- beziehungsweise des (220)-Reflexes. Die Halbwertsbreite der (004)- und (220)-Reflexe erhöht sich mit zunehmendem Anteil an Molybdän ein wenig, was darauf schließen lässt, dass die Korngrößen für höhere Anteile an Molybdän kleiner werden. Dies könnte durch die niedrigere Sintertemperatur zu erklären sein. Dafür spricht auch, dass alle bei 930°C kalzinierten Pulver keine Veränderung der Reflexbreite und damit der Partikelgröße zeigen. Ein weiterer Einfluss mit zunehmendem Anteil an Molybdän ist die geringere Intensität des (211)-Reflexes bei $2\theta \approx 37,5^\circ$.

Die relative Dichte der Proben liegt für alle Zusammensetzungen bei etwa 85 %, wie in Abbildung 5.17 zu sehen ist. Dabei werden unterschiedliche Sintertemperaturen verglichen, da so der Anteil an Fremdphasen vergleichbar ist.

Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der gesinterten $\text{Ba}_2\text{CuW}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ Keramiken werden mit der Rietveld-Methode analysiert. Das Röntgen-Pulverdiffraktogramm für die Probe mit $x=0$ findet sich in Abbildung 5.18 a).

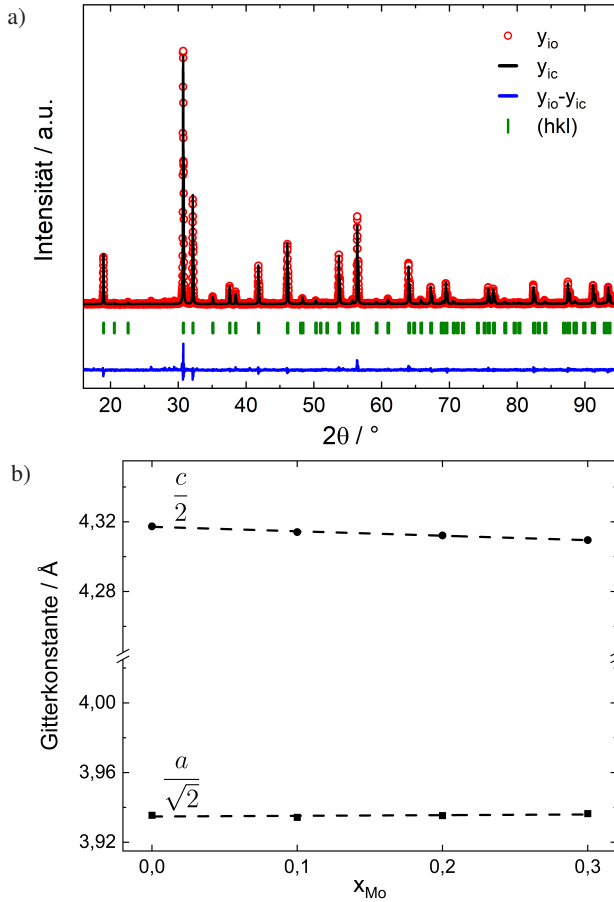


Abbildung 5.18: Die Rietveld-Methode für $Ba_2CuW_{1-x}Mo_xO_6$ mit $x=0$ (a)) und die Gitterzellparameter der gesinterten $Ba_2CuW_{1-x}Mo_xO_6$ -Proben abhängig von der Molybdän-Konzentration (b)).

Tabelle 5.2.1: Die atomaren Abstände der einzelnen Atome bestimmt anhand der Rietveld-Methode von Röntgen-Pulverdiffraktogrammen gesinterter $\text{Ba}_2\text{CuW}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ -Proben mit $x \leq 0,3$.

x_{Mo}	$\overline{\text{Cu} - \text{O}_1}$ in Å	$\overline{\text{Cu} - \text{O}_2}$ in Å	$\overline{\text{W} - \text{O}_1}$ in Å	$\overline{\text{W} - \text{O}_2}$ in Å	R_{wp} in %	R_{exp} in %	χ^2
0	2,34	2,05	1,98	1,95	4,16	1,78	5,46
0,1	2,32	1,96	1,99	1,99	4,76	1,87	6,45
0,2	2,30	1,93	2,02	2,01	4,60	1,82	6,39
0,3	2,27	1,87	2,04	2,05	4,82	1,90	6,44

Die Gütefaktoren für die Verfeinerung in der Raumgruppe $I4/m$ betragen $R_{\text{wp}} = 4,16\%$, $R_{\text{exp}} = 1,78\%$ und $\chi^2 = 5,46$. Die Verfeinerung für die Raumgruppe $I4/mmm$, bei der keine Verkipfung der Sauerstoffanionen auftritt, liefert ebenfalls sehr gute Ergebnisse. Neuere Veröffentlichungen weisen aber darauf hin, dass es sich bei der Verbindung um die Raumgruppe $I4/m$ handelt. [73, 76, 134] Die Verfeinerung mit der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe $I4mm$ wird mit $R_{\text{wp}} = 3,80\%$, $R_{\text{exp}} = 1,74\%$ und $\chi^2 = 4,77$ tendenziell besser, allerdings ist die Auslenkung der B-Platz Kationen mit $0,02\text{ Å}$ zu gering, um von einer Auslenkung der B-Platz Kationen in z-Richtung ausgehen zu können. Dementsprechend sollte es keine permanente, spontane Polarisation geben und somit keine Ferroelektrizität. Dafür spricht auch, dass die Gitterebenen (004) und (220) keine Verbreiterung der Halbwertsbreite zeigen (vgl. Abbildung 5.16 b)), wie es bei ferroelektrischen Domänen zu erwarten wäre. Die mit der Rietveld-Methode bestimmten Gitterkonstanten sind in Abbildung 5.18 b) dargestellt. Abhängig vom Anteil an Molybdän ergibt sich eine Verringerung der tetragonalen Verzerrung. Allerdings fällt diese Verringerung mit lediglich 1 pm Unterschied eher gering aus.

In Tabelle 5.2.1 befinden sich die Abstände der Atomkerne der mittels der Rietveld-Methode bestimmten Positionen, sowie die Gütefaktoren der Verfeinerung. Deutlich macht sich hier die Streckung der Sauerstoffoktaeder mit Kupfer auf dem B-Platz durch die Jahn-Teller-Verzerrung bemerkbar. Der Abstand des

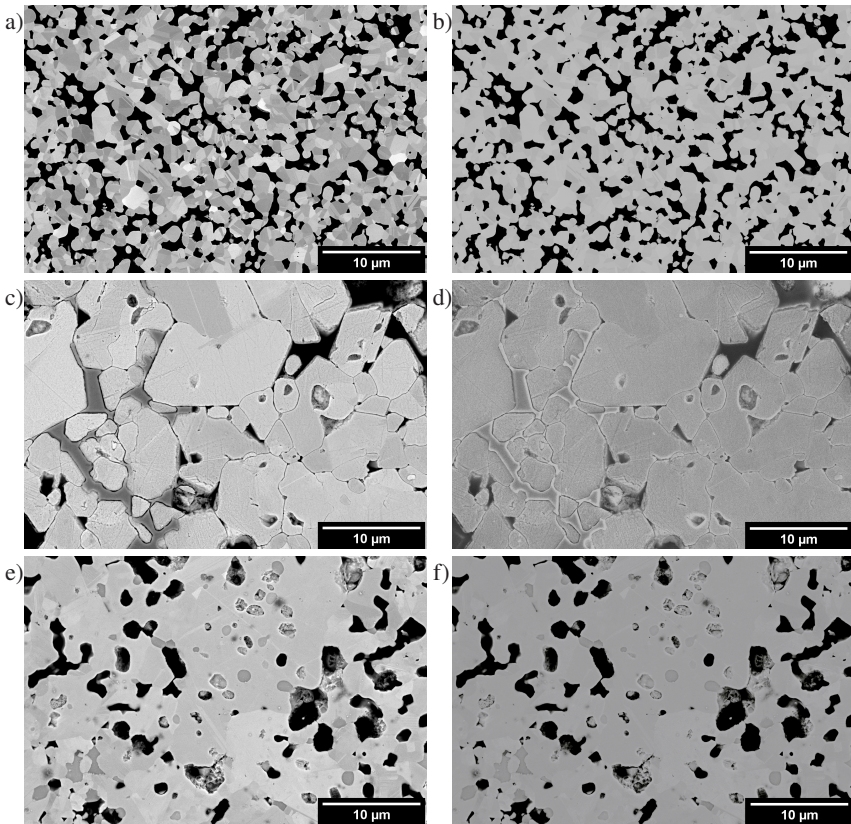


Abbildung 5.19: Mikrostruktur von $\text{Ba}_2\text{CuW}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$. Die Rückstreuungselektronenbilder für $x = 0$ und eine Sintertemperatur von 1050°C (a)), für eine Sintertemperatur von 1100°C (c)) und für $x = 0,1$ und eine Sintertemperatur von 1050°C (e)). Sekundärelektronenbilder derselben Proben befinden sich in b), d) und f).

Kupferions zum Sauerstoffion in der $[001]$ -Richtung ist um etwa $0,3 \text{ \AA}$ länger als in $[100]$ -Richtung. Dafür ist der Oktaeder um das B-Platz-Kation Wolfram, beziehungsweise Molybdän, nicht verzerrt: hier ist der Abstand zum Sauerstoffanion in alle Raumrichtungen jeweils identisch. Während der Abstand von Kupfer zu Sauerstoff sinkt, steigt er im Fall von Wolfram, beziehungsweise Molybdän, mit zunehmendem Gehalt an Molybdän.

Die Mikrostruktur im Rasterelektronenmikroskop ist in Abbildung 5.19 zu sehen. Für die Zusammensetzung mit $x=0$ liegt, bei einer Sintertemperatur von $1050\text{ }^\circ\text{C}$, die mittlere Korngröße bei ungefähr $2\text{ }\mu\text{m}$. Im Rückstreuelektronenbild in Abbildung 5.19 a) gibt es keine Anzeichen von weiteren Kristallphasen. Die Porosität ist im Sekundärelektronenbild sichtbar (Abbildung 5.19b)). Erhöht man die Sintertemperatur um $50\text{ }^\circ\text{C}$ auf $1100\text{ }^\circ\text{C}$, nimmt die mittlere Korngröße zu, sie beträgt dann etwa $10\text{ }\mu\text{m}$, wobei die Porosität abnimmt (vergleiche Abbildung 5.19 b) und d)). Im Rückstreuelektronenbild sind Farbunterschiede erkennbar, die nicht mit den Poren aus dem Sekundärelektronenbild übereinstimmen. Dies deutet auf Fremdphasen hin, die aufgrund ihrer Struktur Flüssigphasen sein könnten. Zu beachten ist die Zunahme der Fremdphasen und die Änderung in der Mikrostruktur. Dass weitere Kristallphasen entstehen, deckt sich auch mit der Analyse der Röntgen-Pulverdiffraktogramme, die auf kupfer- und wolfram-beziehungsweise molybdänhaltige Fremdphasen hindeutet.

Für die Rasterelektronenmikroskopaufnahmen in Abbildung 5.19 e) & f) mit einer Zusammensetzung von $x=0,1$ und einer Sintertemperatur von $1050\text{ }^\circ\text{C}$ ergibt sich eine Mikrostruktur, die vergleichbar zu derjenigen in Abbildung 5.19 c) & d) bei einer Sintertemperatur von $1100\text{ }^\circ\text{C}$ und ohne Substitution durch Molybdän ($x=0$) ist.

Proben, die bei Temperaturen von $1100\text{ }^\circ\text{C}$ gesintert werden, zeigen mittels der Quantifizierung der Spektren aus der energiedispersiven Röntgenspektroskopie in Kombination mit der Röntgen-Pulverdiffraktometrie eine kupferhaltige Fremdphase (CuO oder Cu_2O), sowie eine wolfram- beziehungsweise molybdänhaltige Fremdphase ($\text{Ba}_2(\text{W}, \text{Mo})\text{O}_5$ und $\text{Ba}(\text{W}, \text{Mo})\text{O}_4$).

Wird die Sintertemperatur im Bereich von $1050\text{ }^\circ\text{C}$ ($x=0$) bis $975\text{ }^\circ\text{C}$ ($x=0,3$) belassen, sind keine dieser Fremdphasen detektierbar. In Abbildung 5.20 a) ist das Rückstreuelektronenbild für eine Probe bei $975\text{ }^\circ\text{C}$ mit $x=0,3$ dargestellt. Sichtbar ist ein homogenes Gefüge, das keine Anzeichen von Separation auf mikroskopischer Ebene aufweist, wie die orts aufgelösten Quantifizierung der Elemente Molybdän, Wolfram und Kupfer zeigt. Für die Mischkristalle mit unterschiedlichen Anteilen an Molybdän ($x \leq 0,3$) sind die Röntgenspektren in Abbildung 5.20 b) gezeigt. Die Sintertemperatur der untersuchten Proben nimmt dabei von $1050\text{ }^\circ\text{C}$

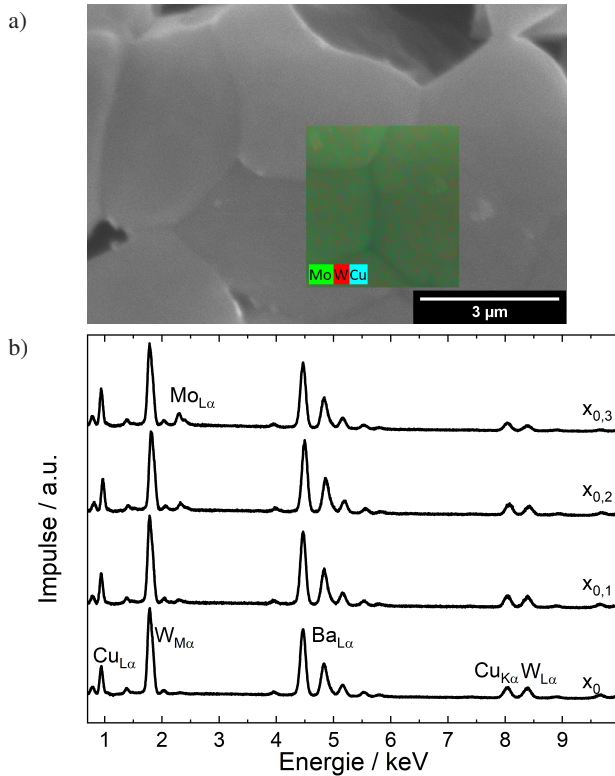


Abbildung 5.20: Energiedispersive Röntgenspektroskopie für eine Probe mit $\text{Ba}_2\text{CuW}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ für $x = 0,3$ (a). Farblich markiert sind Molybdän (grün), Wolfram (rot) und Kupfer (türkis). b) Röntgenspektren abhängig von der Photonenenergie für unterschiedliche Zusammensetzungen des Mischkristalls.

($x = 0$) bis 975 °C ($x = 0,3$) in 25 °C Schritten ab. Man erkennt eine Zunahme der Anzahl an $\text{Mo}_{L\alpha}$ Röntgenphotonen bei 2,3 keV mit zunehmendem Gehalt an Molybdän. Durch die Quantifizierung ergibt sich eine Elementverteilung, die innerhalb des Fehlerbereichs der Stöchiometrie der Zusammensetzung entspricht.

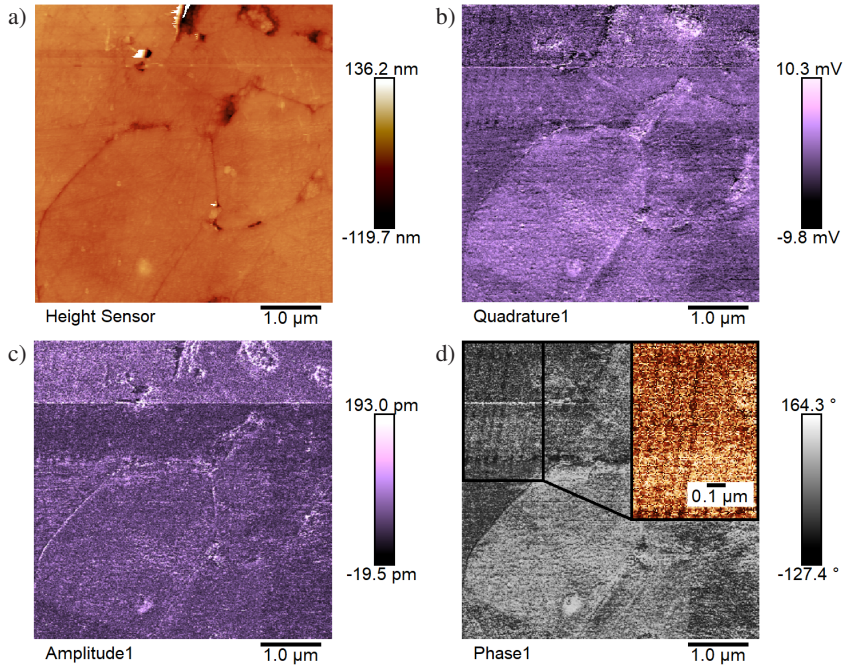


Abbildung 5.21: Piezoantwort-Rasterkraftmikroskopie-Messung von Ba_2CuWO_6 gesintert bei 1050°C . a) die Topographiemessung im Kontaktmodus, b) die Piezoantwort als Signal der Vierquadrantendiode, c) Amplitude und d) Phase des Signals. (Jan Bruder, KIT-LTI)

5.2.2 Ferroische Eigenschaften

Die bei 1050°C gesinterte Ba_2CuWO_6 Probe wird mittels Piezoantwort-Rasterkraftmikroskopie auf ihre ferroischen Eigenschaften untersucht. Obwohl das Röntgen-Pulverdiffraktogramm für eine zentrosymmetrische Raumgruppe spricht, gibt es Hinweise, die für ein ferroelektrisches oder Relaxorverhalten sprechen. [63, 74, 135] In Abbildung 5.21 ist eine Messung dargestellt, bei der in a) die Topographie der Probenoberfläche zu sehen ist. Horizontale Linien in der Helligkeit sind Messartefakte, die zum Beispiel durch Poren verursacht werden können. Betrachtet man die Auslenkung der Messnadel aufgrund elektrischer Felder in

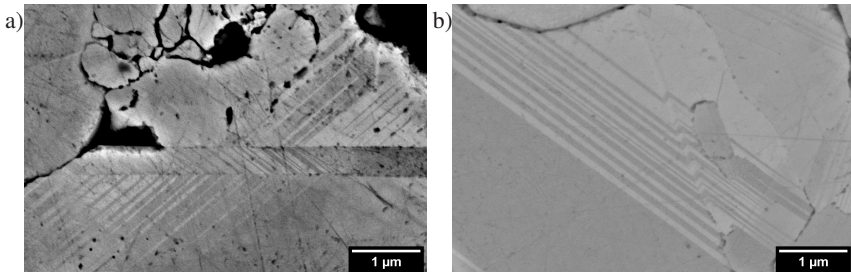


Abbildung 5.22: Beispielhafte Rasterelektronenmikroskopaufnahmen, die einen Orientierungskontrast innerhalb eines Korns zeigen: a) mithilfe des GAD-Detektors im Feinvakuum aufgenommenes Rückstreuelektronenbild. b) das Rückstreuelektronenbild einer weiteren Probenstelle im Hochvakuum mit dem CBS-Detektor.

den Abbildung 5.21 b)-d) erkennt man hauptsächlich Einflüsse der Topographie ohne ferroelektrische Domänen. Dies bestätigt die Vermutung, aus den vorangegangenen Analysen der Röntgen-Pulverdiffraktogramme, die eine zentrosymmetrische Raumgruppe nahelegen und keine Anzeichen einer Verzerrung der Kristallstruktur zeigen, ebenso wie die Mikrostrukturbilder aus dem Rasterelektronenmikroskop.

Allerdings gibt es in den Abbildungen links oben einen Bereich, der charakteristische Streifen zeigt, die nicht mit der Rasterrichtung der Messnadel korrelieren. Es ist dadurch nicht möglich Rückschlüsse auf ferroelektrische Eigenschaften des Materials zu schließen, allerdings finden sich diese Bereiche ebenfalls in Aufnahmen aus dem Rasterelektronenmikroskop, die in Abbildung 5.22 a) und b) dargestellt sind. Diese Bereiche mit unterschiedlicher Kristallorientierung sind nur in manchen Körnern sichtbar, so wie es die Messungen der Piezoantwort-Rasterkraftmikroskopie nahelegen. Eine Möglichkeit für Materialkontrast wäre die Bildung von Zwillingen, die eine gegensätzliche Kristallorientierung bedeuten würde. Dies ist in einigen Körnern der Fall, allerdings ist die Breite der unterschiedlich orientierten Bereiche nicht gleich, sondern variiert. Zusätzlich gibt es in der Piezoantwort-Rasterkraftmikroskopieaufnahme einen unterschiedlichen Kontrast in der Phase zwischen zwei Körnern, der weder in der Amplitude noch durch die Topographie zu sehen ist. Die starke tetragonale Verzerrung könnte

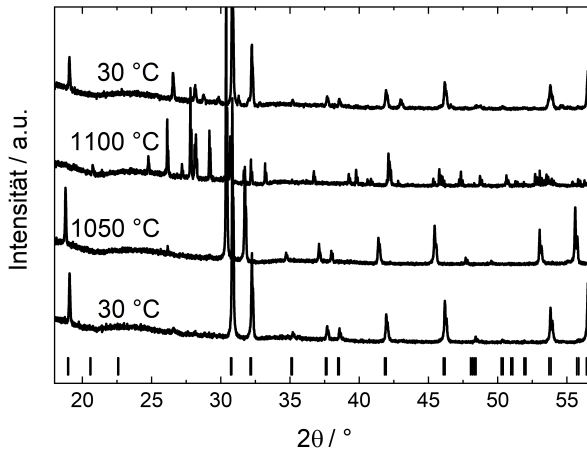


Abbildung 5.23: Hochtemperatur Röntgen-Pulverdiffraktogramm für Ba_2CuWO_6 mit $x = 0$. Die Probe wird von 30 °C auf 1100 °C erhitzt und wieder abgekühlt. Unten das Röntgen-Pulverdiffraktogramm der bei 1050 °C gesinterten Probe bei 30 °C vor dem Aufheizen, oben bei 30 °C nach einer Hochtemperaturmessung bei 1100 °C.

verhindern, dass Domänen gebildet werden, die an der Domänenwand zu starken Verzerrungen des Kristalls führen würde.

Am wahrscheinlichsten scheint eine lokale Heterogenität, die eine ferroelektrische Kristallphase induziert und die Vermutung von Herber et. al. stützt, die Ba_2CuWO_6 für einen Relaxor halten. [53, 55, 56, 74] Der Phasenübergang von tetragonal in eine paraelektrische Phase, bei der keine Polarisation des Materials hervorgerufen werden kann, wird mittels der temperaturabhängigen Röntgen-Pulverdiffraktometrie bestimmt.

Die tetragonale Phase $I4/m$ ist für $x = 0$ stabil bis zu einer Temperatur von 1075 °C. Diese Phasenübergangs-Temperatur ist niedriger als die von Venevtsev angegebenen 1200 °C, und liegt etwas höher als die Phasenübergangs-Temperatur der isostrukturellen Verbindung Sr_2CuWO_6 [77]. Zudem entstehen oberhalb der Umwandlungstemperatur unterschiedliche Kristallphasen, die kupfer- und wolframhaltigen Fremdphasen zugeordnet werden können. In Abbildung 5.23 ist zu sehen,

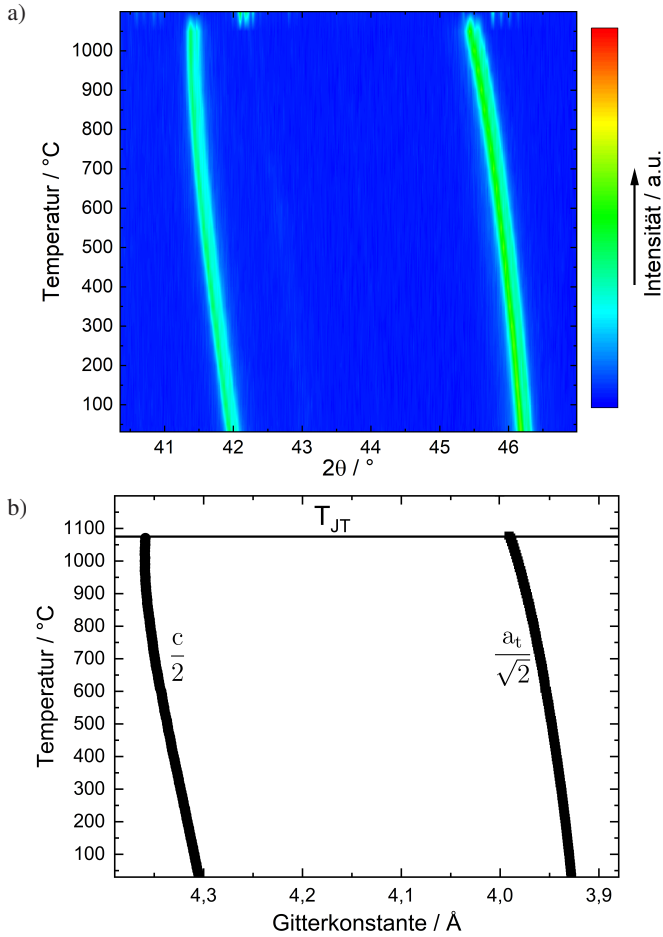


Abbildung 5.24: a) temperaturabhängiges Röntgen-Pulverdiffraktogramm von Ba_2CuWO_6 . Die Intensitätswerte sind farbcodiert. b) mit der Rietveld-Methode bestimmte, temperaturabhängige Gitterkonstanten, wobei a_t für die tetragonale a-Achse und c für die gestreckte c-Achse steht.

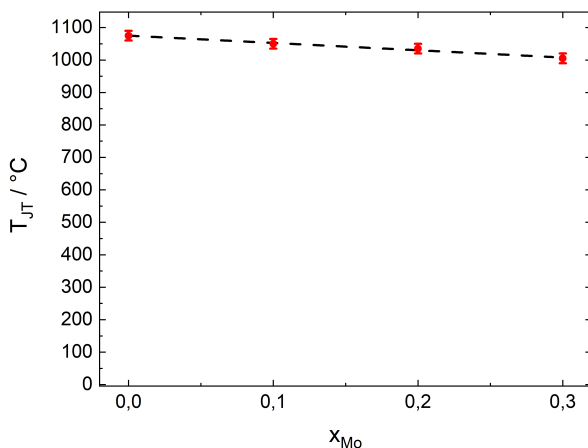


Abbildung 5.25: Temperatur für den Phasenübergang zur Jahn-Teller verzerrten tetragonalen Kristallstruktur für $\text{Ba}_2\text{CuW}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ mit $x = \{0, 0.1, 0.2, 0.3\}$. Wird der Anteil an Molybdän erhöht, sinkt die Phasenübergangs-Temperatur linear auf $1000\text{ }^\circ\text{C}$ für $x = 0.3$.

wie die Kristallphase des Perowskits bis über $1050\text{ }^\circ\text{C}$ stabil bleibt. Ab einer Temperatur von $1100\text{ }^\circ\text{C}$ sind zusätzliche Reflexe und damit Kristallphasen zu sehen. Wird die Probe wieder abgekühlt und bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ gemessen, ist die Perowskitphase vorherrschend, allerdings bleiben höhere Anteile an Fremdphasen erhalten. Dies trifft ebenfalls für die Mischkristalle mit Molybdän zu. Eine mögliche Ursache könnte die Instabilität des Kupferions sein, das im Bereich von über $800\text{ }^\circ\text{C}$ die Oxidationsstufe ändert und für den Fall von CuO (Cu^{2+}) zu Cu_2O reduziert wird (Cu^{1+}) [136]. Diese Hochtemperatur-Kristallphasen scheinen metastabil bei Raumtemperatur zu sein, weshalb der Anteil an Fremdphase für Keramiken, die oberhalb der Phasenübergangs-Temperatur gesintert werden, zunimmt (siehe Kapitel 5.2.1 und Abbildung 5.19).

In Abbildung 5.24 a) befindet sich das 2D-Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\text{Ba}_2\text{CuW}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ mit $x = 0$. Die Intensität ist farblich codiert, während auf der Abszisse die Temperatur und auf der Ordinate der Winkel 2θ aufgetragen ist. Hier ist die Phasenübergangstemperatur anhand der Reflexe verursacht durch die Gitterebenen (004) bei $2\theta = 42^\circ$ und (220) bei $2\theta = 46^\circ$ zu sehen. Abbildung 5.24 b)

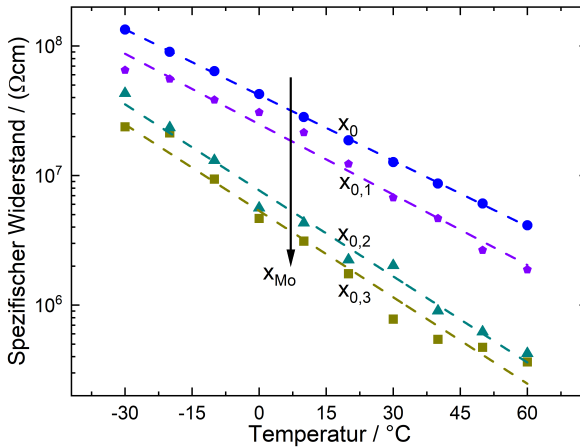


Abbildung 5.26: Der spezifische Widerstand der gesinterten $\text{Ba}_2\text{CuW}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ -Proben abhängig vom Anteil an Molybdän.

zeigt die mittels Rietveld-Methode bestimmten Gitterkonstanten. Dabei wird die Gitterkonstante a der tetragonalen Phase mit (a_t) bezeichnet, während die in z -Richtung gestreckte Achse mit c gekennzeichnet ist. Der Übergang findet hier nicht wie für $\text{BaCu}_{1/3}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_{2/3}\text{O}_3$ in Kapitel 5.1.2 beschrieben durch eine sukzessiven Verringerung der tetragonalen Aufspaltung statt, sondern geschieht abrupt. Wird der Anteil an Molybdän erhöht, sinkt die Phasenübergangs-Temperatur linear von 1075°C für $x=0$ auf 1000°C für $x=0,3$ (Abbildung 5.25). Da es hier keine großen Unterschiede in der relativen Dichte und Partikelgröße gibt, ist der lineare Zusammenhang mit der Vegard'schen Regel zu beschreiben [120].

5.2.3 Optoelektronische Eigenschaften

Der spezifische Widerstand von gesinterten $\text{Ba}_2\text{CuW}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ -Keramiken, deren Sintertemperaturen von 1050°C bis 975°C variieren, ist in Abbildung 5.26 dargestellt. Der spezifische Widerstand ist logarithmisch aufgetragen, die Temperatur wird zwischen -30°C und 60°C mit einer Schrittweite von 10°C variiert. Zu sehen ist eine für Halbleiter typische Abhängigkeit, das heißt ein sinkender spezifischer

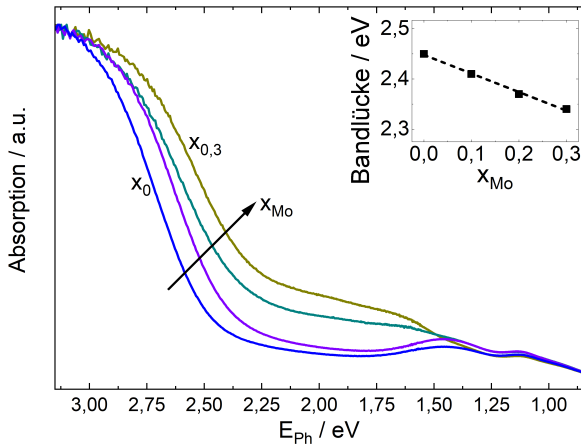


Abbildung 5.27: Die Absorption der kalzinierten und gepressten $\text{Ba}_2\text{CuW}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ -Grünkörper abhängig vom Anteil an Molybdän, sowie die daraus bestimmte optische Bandlücke.

Widerstand bei steigender Temperatur. Wird der Anteil an Molybdän erhöht, sinkt der Widerstand bei gleicher Temperatur. Einflüsse wie unterschiedliche relative Dichten oder Korngrößen sind für diese Mischkristallreihe nicht ausgeprägt, wie in Kapitel 5.2.1 dargelegt. Für die Messungen ergeben sich zwei unterschiedliche Aktivierungsenergien: im Fall von $x = \{0, 0,1\}$ beträgt die Aktivierungsenergie 0,35 eV, für $x = \{0,2, 0,3\}$ ergibt sich eine Aktivierungsenergie von 0,45 eV. In beiden Fällen liegt die Aktivierungsenergie höher als für $\text{BaCu}_{1/3}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_{2/3}\text{O}_3$, allerdings entspricht diese ebenfalls nicht der Hälfte der Bandlücke, die mit dem simulierten Wert von über 2,7 eV für $\text{Ba}_2\text{CuMoO}_6$ höher ausfallen sollte.

Die Analyse der gepressten, kalzinierten Pulver mit UV/VIS/NIR-Spektroskopie in Abbildung 5.27 deckt sich mit den Ergebnissen aus der elektrischen Charakterisierung. Zu sehen ist die berechnete Absorption der diffus reflektierenden Proben. Für Photonenenergien größer als 2,4 eV steigt die Absorption für Ba_2CuWO_6 steil an. Dies führt durch Extrapolation zu einer Bandlücke von etwa 2,45 eV. Wird der Anteil an Molybdän erhöht, nimmt auch die Bandlücke bis 2,3 eV für den

Fall von $x = 0,3$ ab. Die Absorption für Photonen mit Energien kleiner als die der Bandlücke unterscheidet sich ebenfalls. Für $x = \{0,2, 0,3\}$ ist die Absorption im Bereich $1,5 \text{ eV} \leq E_{\text{Ph}} \leq 2,3 \text{ eV}$ erhöht. Dies spricht, wie auch die unterschiedliche Aktivierungsenergie, für einen veränderten Defektmechanismus. Dies wirkt sich auch auf die farbliche Änderung des kalzinierten Pulvers von gelb ($x = 0$) zu orange ($x = 0,3$) aus.

5.3 Dünnschichten

Für die Herstellung als Dünnschicht wird ein geeignetes Substrat verwendet. Da die Kristallisation mittels Laserdeposition Substrattemperaturen von mindestens 400°C voraussetzt, darf sich die thermische Ausdehnung des Substrats nicht zu sehr von der Ausdehnung des zu prozessierenden Materials unterscheiden. Idealerweise ist das Substrat günstig in der Beschaffung und hochtemperaturstabil. Mithilfe der temperaturabhängigen Röntgen-Pulverdiffraktometrie aus Kapitel 5.1.2 & 5.2.2 ist es möglich, den thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu bestimmen. Dieser ergibt sich für $\text{BaCu}_{1/3}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_{2/3}\text{O}_3$ zu $\alpha \approx 13,7 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ und für $\text{Ba}_2\text{CuW}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ zu $\alpha \approx 14,5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$. Hochtemperaturstabile Substrate wie Silizium, Quarzglas, Aluminiumborosilikatglas sind mit thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha < 5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ für die Abscheidung nicht geeignet und führen zu Rissen auf den abgeschiedenen Schichten aufgrund von thermisch induzierten Spannungen, wie Abbildung 5.28 schematisch zeigt. Daher wird Kalk-Natron-Glas mit einer thermischen Ausdehnung von $\alpha \approx 8 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ als Substrat für die Abscheidung der zu untersuchenden Materialsysteme verwendet. Als leitfähige Elektrode dient das bis zu 650°C stabile, transparente, mit Fluor dotierte Zinnoxid ($\text{F}:\text{SnO}_2$, FTO).

Für den Prozess der Laserdeposition werden nur die Randsysteme betrachtet und im Folgenden im Fall von $\text{BaCu}_{1/3}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_{2/3}\text{O}_3$ für $x = 0$ als $\text{BaCu}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ und $x = 1$ als $\text{BaCu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ und im Fall von $\text{Ba}_2\text{CuW}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ für $x = 0$ als Ba_2CuWO_6 und für $x = 0,3$ als $\text{Ba}_2\text{CuW}_{0,7}\text{Mo}_{0,3}\text{O}_6$ bezeichnet.

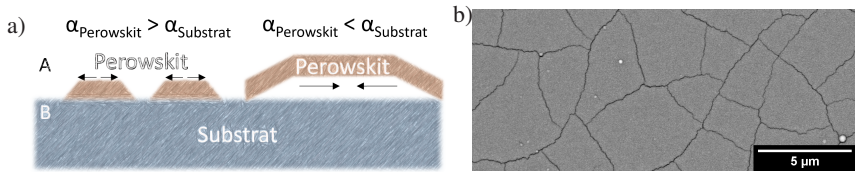


Abbildung 5.28: Einfluss des Verhältnisses der thermischen Ausdehnungskoeffizienten auf die Dünnschicht beim Abkühlen. a) für $\alpha_{\text{Perowskit}} < \alpha_{\text{Substrat}}$ ergeben sich Zugspannungen in der Dünnschicht, für $\alpha_{\text{Perowskit}} > \alpha_{\text{Substrat}}$ entsprechend Druckspannungen. b) eine Dünnschicht TiO_2 bei einer Temperatur von 400°C auf Quarzglas abgeschieden. Deutlich erkennbar sind die dunklen Risse aufgrund von zu großer Zugspannung.

5.3.1 Materialanalyse

Die mittels Laserdeposition hergestellten Dünnschichten mit Schichtdicken im Bereich von 30 nm bis 500 nm werden mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie im Bragg-Brentano Aufbau vermessen. Da die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung mit dem Winkel θ variiert, gibt es einen Einfluss auf die Intensitäten der Röntgen-Pulverdiffraktogramme. In Abbildung 5.29 ist das Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\text{BaCu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ abgebildet. Das amorphe Substrat ergibt eine winkelabhängige Intensität des Untergrunds. Es fällt auf, dass hier im Gegensatz zu den untersuchten Pulvern und gesinterten Keramiken, nicht alle Gitterebenen zu konstruktiven Interferenzen führen. Abhängig vom Kristallwachstum und der Orientierung der kristallinen Elektroden der Substrate ergibt sich eine Vorzugsorientierung der Dünnschicht. Die Interferenzen, die durch die transparente Elektrode verursacht werden, sind mit einem "+" markiert. Das Kristallsystem für SnO_2 entspricht der tetragonalen Kristallstruktur $P4_2/\text{mm}$ mit den Gitterparametern $a = 4,738 \text{ \AA}$ und $c = 3,187 \text{ \AA}$.

Die höchste Interferenz tritt bei der leitfähigen, transparenten Elektrode für die Gitterebene (020) für $2\theta = 38,0^\circ$ auf, weshalb davon auszugehen ist, dass die c-Achse der Gitterebene (002) von SnO_2 parallel zum Substrat liegt und bei $2\theta = 57,8^\circ$ somit keine konstruktive Interferenz auftritt. Im Fall von $\text{BaCu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ überlagert sich die Reflexintensität der Gitterebene (111) mit der Intensität der

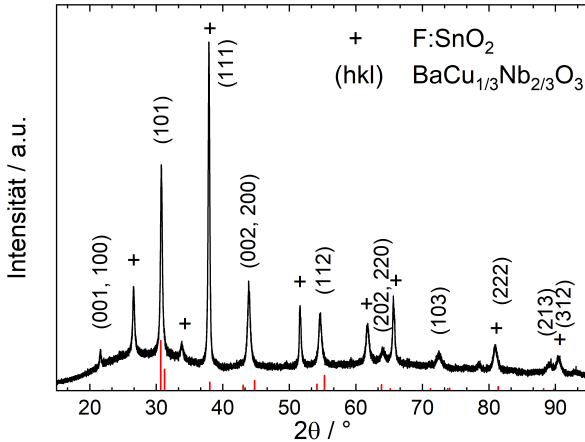


Abbildung 5.29: Röntgen-Pulverdiffraktogramme in Bragg-Brentano-Geometrie der laserablatierten Dünnschichten auf der transparenten Elektrode $\text{SnO}_2\text{:F}$ ("+"). Die Gitterebenen von $\text{BaCu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ sind indiziert.

Gitterebene (020) von SnO_2 . Da der thermische Ausdehnungskoeffizient des Substrats geringer ist als die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Perowskite, entstehen in der Dünnschicht thermisch induzierte Zugspannungen beim Abkühlen, die linear mit ΔT und $\Delta \alpha$ skalieren (siehe Abbildung 5.28).

Eine Möglichkeit wäre, dass sich die c-Achse parallel zum Substrat ausrichtet, um durch eine Vorzugsorientierung die Zugspannung zu minimieren. Die Gitterebenen, die sich der Kristallphase von $\text{BaCu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ zuordnen lassen, sind mit den Millerschen Indizes markiert. Aus der Halbwertsbreite der Reflexe kann man schließen, dass die Dünnschicht polykristallin auf dem Substrat aufwächst. Die Gitterebenen $\{200\}$ und (002) , die die Aufspaltung der c-Achse und damit die tetragonale Verzerrung bestimmen, liegt bei $2\theta = 44,0^\circ$. Im Vergleich zum Röntgen-Pulverdiffraktogramm der polykristallinen Proben (Kapitel 5.1) befindet sich dieser genau in der Mitte der (002) - und $\{200\}$ -Reflexe bei $2\theta = 43,0^\circ$, beziehungsweise $2\theta = 45,0^\circ$. Aus dem Röntgen-Pulverdiffraktogramm der Dünnschicht lässt sich somit nicht eindeutig die Vorzugsorientierung bestimmen.

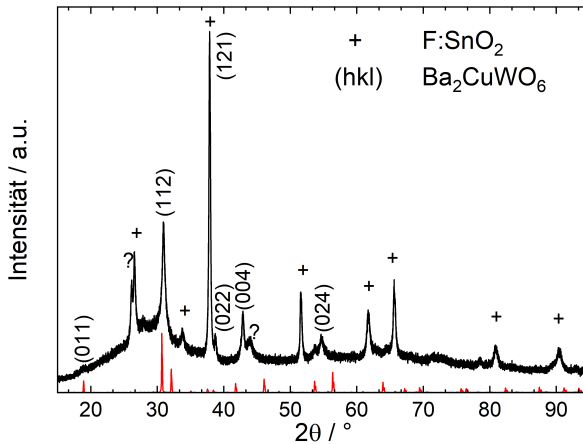


Abbildung 5.30: Röntgen-Pulverdiffraktogramme in Bragg-Brentano-Geometrie der laserablatierten Dünnschichten auf der transparenten Elektrode $\text{SnO}_2:\text{F}$ ("+"). Die Gitterebenen von Ba_2CuWO_6 sind indiziert.

Für Ba_2CuWO_6 in Abbildung 5.30 ist ein vergleichbares Röntgen-Pulverdiffraktogramm zu sehen. Zusätzlich zu den indizierten Gitterebenen gibt es noch zwei mit "?" markierten Reflexe, die keiner Kristallphase eindeutig zugeordnet werden können. Die Position $2\theta = 42,8^\circ$ für die Gitterebene (004) scheint in diesem Fall allerdings eindeutiger, da der Abstand zur unverzerrten Struktur deutlich geringer ist, als für die (220)-Gitterebene bei $2\theta = 46,0^\circ$. Das gilt allerdings nur für den Fall, dass die Kristallstruktur ebenfalls tetragonal verzerrt ist. Die Halbwertsbreite aller Reflexe ist vergleichbar, weshalb von einer ähnlichen Korngröße auszugehen ist.

Die Analyse des Röntgen-Pulverdiffraktogramms der Ladungsträgertransport-schicht TiO_2 , die für den Solarzellenaufbau verwendet wird, ergibt, dass eine Texturierung in Richtung der c-Achse vorherrschen muss. Da im Vergleich zu SnO_2 keine zusätzlichen Reflexe von TiO_2 , das in der Raumgruppe $I4_1/\text{amd}$ mit den Gitterparametern $a = 3,79 \text{ \AA}$ und $c = 9,51 \text{ \AA}$ kristallisiert, auftreten, scheint eine Überlagerung mit der Gitterebene (004) bei $2\theta = 47,8^\circ$ wahrscheinlich.

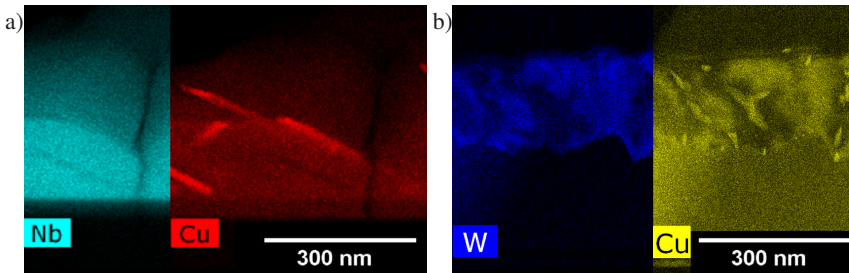


Abbildung 5.31: Energiedispersive Röntgespektroskopie an Dünnschichten mit $\text{BaCu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ in a) und Ba_2CuWO_6 in b). Zu sehen sind in beiden Fällen nadelförmige Bereiche mit kupferhaltigen Kristallphasen. (Olivia Wenzel, KIT-LEM)

Die Analyse der Dünnschichten im Transmissionselektronenmikroskop ergibt eine in weiten Bereichen homogene Verteilung von Kupfer und Niob, beziehungsweise Wolfram, für die Materialsysteme $\text{BaCu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ in Abbildung 5.31 a) und Ba_2CuWO_6 in Abbildung 5.31 b). Erkennbar sind zudem nadelartige Strukturen, die reich an Kupfer sind und mittels Quantifizierung auf CuO oder Cu_2O hindeuten. Diese kupferreichen Phasen lassen sich allerdings nicht mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie analysieren, da die Intensitäten zu gering sind. Allerdings lässt die Anwesenheit dieser Fremdphasen die Vermutung zu, dass eine stöchiometrische Abscheidung mittels Laserdeposition nicht gegeben ist. Eine Anpassung des Depositionsprozesses, oder ein Überschuss an M^{5+} - oder M^{6+} -Kationen sowie Barium könnte zu einer stöchiometrischen Dünnschicht führen.

Mithilfe der Rasterelektronenmikroskopie ist es möglich, das Kristallwachstum der Dünnschicht an der Oberfläche und im Querschnitt zu charakterisieren. Abbildung 5.32 zeigt die mittels des TLD- und CBS-Detektors aufgenommenen kombinierten Rückstreu- und Sekundärelektronenbilder. Für die Aufnahmen von $\text{BaCu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (Abbildung 5.32 a)) und $\text{BaCu}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ (Abbildung 5.32 b)) fällt eine vergleichbare Korngröße im Bereich von ungefähr 30 nm auf. Beide Randsysteme zeigen eine dichte polykristalline Mikrostruktur ohne Porosität. Bei $\text{BaCu}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ fallen hellere Bereiche auf, bei denen es sich um topographische Effekte handelt.

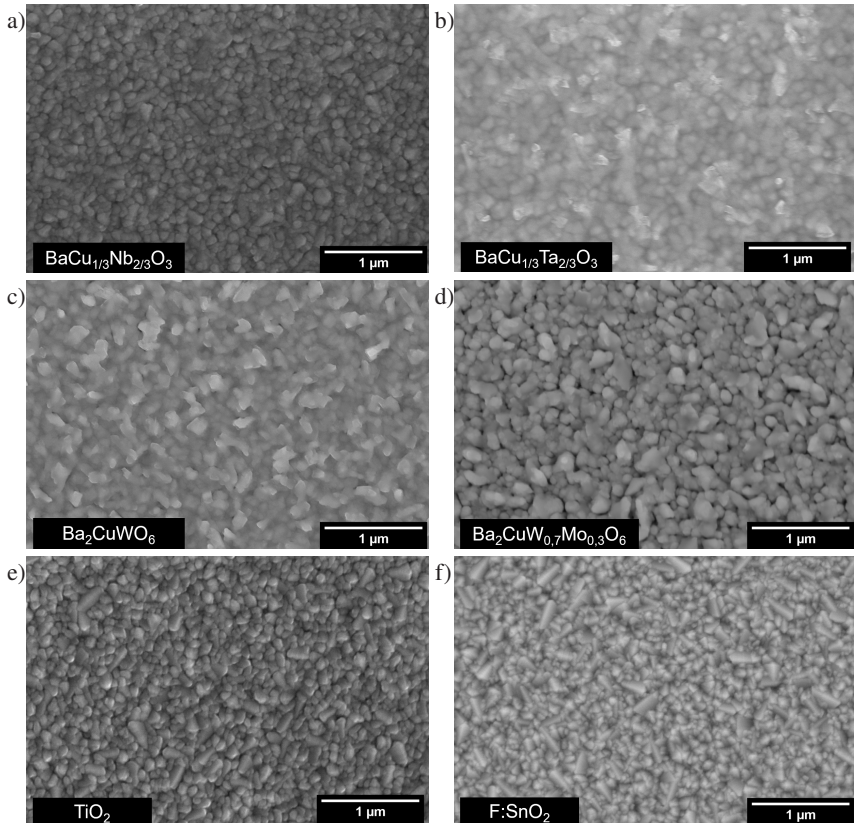


Abbildung 5.32: Mikrostruktur im Rasterelektronenmikroskop von $\text{BaCu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (a)) und $\text{BaCu}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ (b)). c) zeigt die Mikrostruktur von Ba_2CuWO_6 , d) von $\text{Ba}_2\text{CuW}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_6$. Die Ladungsträgertransportschicht TiO_2 (e)) und die leitfähige Elektrode F:SnO_2 (f)) zeigen vergleichbare Mikrostrukturen.

Für das Materialsystem Ba_2CuWO_6 (Abbildung 5.32 c)) ergibt sich ein ähnliches Bild, wobei die Form der Körner zu denen von $\text{Ba}_2\text{CuW}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_6$ (Abbildung 5.32 d)) leicht unterschiedlich aussehen. Die mittlere Korngröße liegt hier bei ungefähr 45 nm. Zusätzliche Kristallphasen, wie sie im Röntgen-Pulverdiffraktogramm erscheinen, sind nicht erkennbar. Allerdings könnten an den Korngrenzen oder in der Nähe der Grenzfläche unterschiedliche Kristallphasen

vorhanden sein, deren Kontrast sich aber mit topographischen Effekten überlagert, was die Identifizierung solcher Fremdphasen verhindert.

Vergleicht man die Mikrostruktur mit derjenigen der Transportschicht TiO_2 (Abbildung 5.32 e)) und der Elektrode SnO_2 (Abbildung 5.32 f)) fällt auf, dass sie sich in Korngröße und Mikrostruktur ähneln. Die Mikrostruktur von TiO_2 und SnO_2 sieht vergleichbar aus: Beide zeigen eine bimodale Korngrößenverteilung aus kleineren, im Mittel etwa 30 nm großen und größere, etwa 100 nm messende Körner. Dies bestätigt die Vermutung, das TiO_2 mit den gewählten Laserdepositionsparametern epitaktisch auf der polykristallinen SnO_2 -Elektrode aufwächst [137].

5.3.2 Optische Charakterisierung

Durch die Prozessierung mittels Laserdeposition können sich die Materialeigenschaften der kalzinierten und gesinterten Keramik zur Dünnschicht unterscheiden, da es bei der Dünnschicht einen Einfluss von Spannungen durch das Aufwachsen auf einem Substrat gibt. Zudem ist es möglich, an Dünnschichten den Absorptionskoeffizienten zu quantifizieren, der wichtig für die Konzipierung der Dicke der Absorberschicht und zu Berechnung der internen Quanteneffizienz ist. Dafür wird die Dünnschicht in einer Ulbrichtkugel hinsichtlich Absorption, Reflektion und Transmission vermessen.

Das Ergebnis ist für $\text{BaCu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ und $\text{BaCu}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ in Abbildung 5.33 a), für Ba_2CuWO_6 und $\text{Ba}_2\text{CuW}_{0,7}\text{Mo}_{0,3}\text{O}_6$ in Abbildung 5.33 b) zu sehen. Die Höhe des Absorptionskoeffizienten ist für beide Materialsysteme in etwa vergleichbar und liegt für Photonenenergien von 2,8 eV über eine Größenordnung niedriger als für Methylammonium-Bleiodid ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) und ungefähr so hoch wie für Cu_2O [61, 138]. Über die Tauc-Methode ergibt sich ein Zusammenhang zwischen der Höhe des Absorptionskoeffizienten und der Art des Übergangs an der Bandkante. [139–141] Für das Materialsystem $\text{BaCu}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ ergibt sich damit eine optische Bandlücke von 2,5 eV, während die Bandlücke für $\text{BaCu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ mit 2,0 eV um 0,5 eV niedriger liegt. Dies deckt sich ungefähr auch mit den

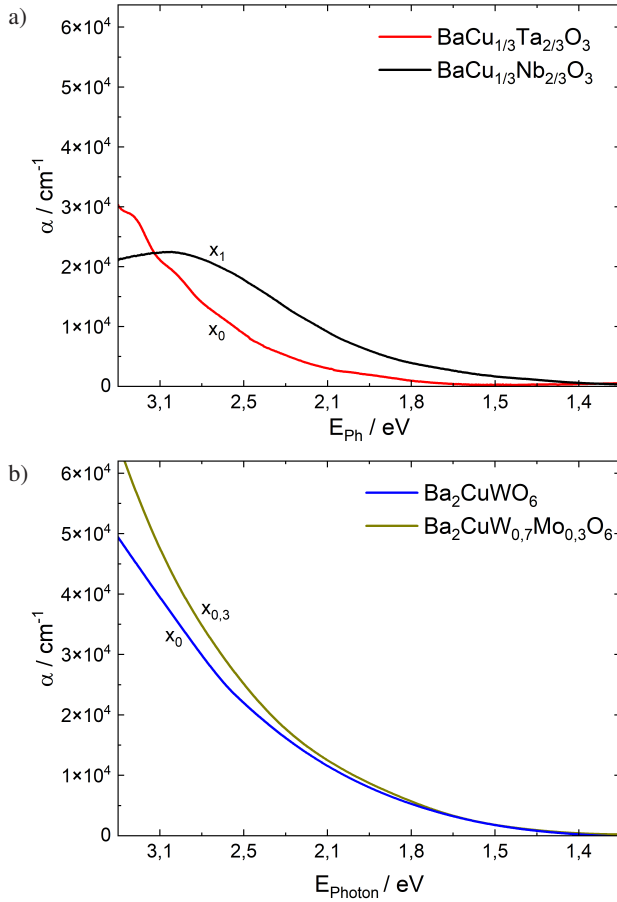


Abbildung 5.33: Die Absorptionskoeffizienten der Dünnschichtabsorber für a) $\text{BaCu}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ und $\text{BaCu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, sowie für b) Ba_2CuWO_6 und $\text{Ba}_2\text{CuW}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_6$. Für die Absorber mit Kationenfernordnung ergibt sich ein höherer Absorptionskoeffizient, was für eine im Vergleich zum ungeordneten Perowskiten veränderte Bandstruktur und einer höheren Absorptionswahrscheinlichkeit spricht.

Ergebnissen der diffusen Reflexionsmessung der gepressten Grünkörper (vgl. Abbildung 5.13). Einen Einfluss hat die Prozessierung, die in den Dünnschichten zu einer Verspannung und damit Verzerrung der Kristallstruktur führt. Für Ba_2CuWO_6 ergibt sich mit derselben Methode eine Bandlücke von 2,4 eV, während die Bandlücke $\text{Ba}_2\text{CuW}_{0,7}\text{Mo}_{0,3}\text{O}_6$ um 0,1 eV niedriger liegt. Hier steigt allerdings der Absorptionskoeffizient kontinuierlich an und liegt mit 3,1 eV ungefähr doppelt so hoch wie für $\text{BaCu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ und $\text{BaCu}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$.

Um Rückschlüsse auf die Zustandsdichte der Ladungsträger zu ziehen, werden die Dünnschichten mittels Photoelektronenspektroskopie analysiert. Die Messungen sind in Abbildung 5.34 a) für die Randsysteme $\text{BaCu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ und $\text{BaCu}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ dargestellt. Deutlich wird, dass Photoelektronen erst für eine Photonenenergie größer als 5,4 eV aus dem Halbleiter herausgelöst werden können. Dies ist daran erkennbar, dass der Gewinn und damit die Anzahl der Photoelektronen für beide Perowskite ansteigt. Dabei wird zur Ermittlung des Wertes eine Interpolation des Hintergrundes und der linearen Anpassung der Steigung der Geraden durchgeführt. Die Energie der Photoelektronen entsprechen den besetzten Zuständen des Halbleiters, also den Elektronen des Valenzbandes im Halbleiter. Die Steigung der Geraden lässt Rückschlüsse auf die Größe der Zustandsdichte zu und unterscheidet sich für die beiden Materialsysteme. Für $\text{BaCu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ist die Steigung im Vergleich zu $\text{BaCu}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ höher. Dies spricht für eine leicht erhöhte Anzahl an Ladungsträger von $\text{BaCu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ im Verhältnis zu $\text{BaCu}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$.

Für die Mischkristalle Ba_2CuWO_6 und $\text{Ba}_2\text{CuW}_{0,7}\text{Mo}_{0,3}\text{O}_6$ ergibt sich ein ähnliches Bild in Abbildung 5.34 b), wobei der Anstieg des Gewinnes an Photoelektronen schon ab 5,2 eV auftritt. Dies bedeutet, dass das Niveau im Verhältnis zu $\text{BaCu}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ und $\text{BaCu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ein wenig höher liegt. Für die Mischkristalle Ba_2CuWO_6 und $\text{Ba}_2\text{CuW}_{0,7}\text{Mo}_{0,3}\text{O}_6$ unterscheidet sich die Steigung der Geraden abhängig vom Anteil an Molybdän. Mit höherem Anteil an Molybdän nimmt die Steigung zu. Analog ergibt sich auch hier entsprechend eine etwas größere Zustandsdichte der Ladungsträger des Valenzbandes gegenüber von Ba_2CuWO_6 .

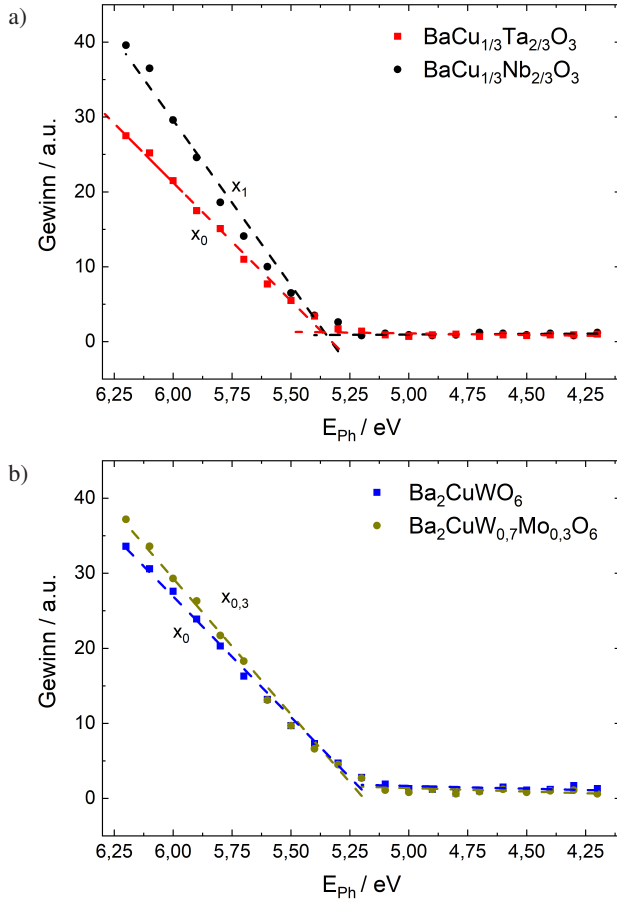


Abbildung 5.34: Photoelektronenspektroskopiemessung der Dünnschichten für a) die Randsysteme $\text{BaCu}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ und $\text{BaCu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, sowie für b) der Perowskite mit Kationenfernordnung Ba_2CuWO_6 und $\text{Ba}_2\text{CuW}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_6$. Für die ungeordneten Perowskite findet der Anstieg an Photoelektronen bei höheren Energien statt, was auf ein tiefer liegendes Valenzband hindeutet. Allerdings liegt der Unterschied zu den Perowskiten mit Kationenfernordnung bei nur etwa 0,2 eV.

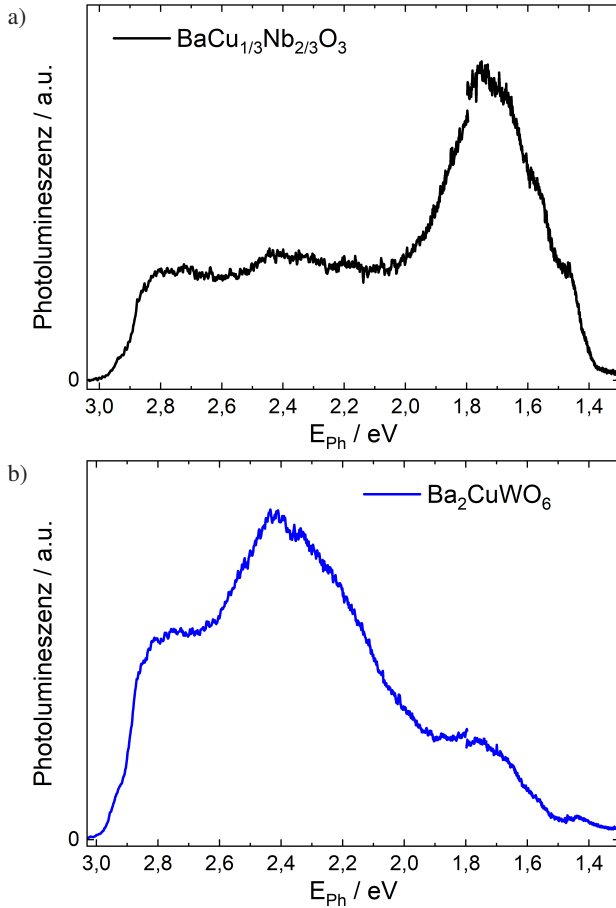


Abbildung 5.35: Photolumineszenzmessungen bei 72 K für a) den ungeordneten Perowskiten $\text{BaCu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ und b) den Perowskiten mit Kationenfernordnung Ba_2CuWO_6 . Deutlich erkennbar unterscheiden sich die Maxima der Photolumineszenz, die bei dem ungeordneten Perowskiten bei etwa 1,8 eV liegt, während sich das Maximum für den Perowskit mit Kationenfernordnung bei 2,4 eV befindet. In beiden Fällen liegen die Maxima der Photolumineszenz knapp unterhalb der bei Raumtemperatur bestimmten Bandlücke (Pirmin Keßler, KIT-LTI)

Statt der Messung der Absorption kann auch eine Messung der strahlenden Rekombination erfolgen, um Rückschlüsse auf Defekte und Bandstrukturen zu ziehen. Die entsprechenden Photolumineszenzmessungen sind in Abbildung 5.35 a) und Abbildung 5.35 b) dargestellt. Die Messungen sind deshalb herausfordernd, da für die Messung die Ladungsträger im Leitungsband nur strahlend und nicht in Wechselwirkung mit Phononen rekombinieren müssen. Für Materialien mit hohen Defektdichten werden die Proben deshalb bei niedrigen Temperaturen gemessen. Die Temperatur beträgt lediglich 72 K. In Abbildung 5.35 a) ist die Messung für $\text{BaCu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ dargestellt. Zu sehen ist eine Intensität der strahlenden Rekombination abhängig von der Wellenlänge. Um Einflüsse der Anregungswellenlänge auszuschließen, wird für die Messung ein Tiefpassfilter mit 420 nm Wellenlänge gewählt.

Die Messung für $\text{BaCu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ergibt ein Maximum der Photolumineszenz bei 1,8 eV. Dies könnte, wenn man von einer Temperaturabhängigkeit der Bandlücke von bis zu 0,1 eV ausgeht, strahlende Rekombination an der Bandkante oder auch aufgrund von nah an der Valenz- oder Leitungsbandkante liegende Defekten sein. Für die Messung von Ba_2CuWO_6 in Abbildung 5.35 b) ergibt sich ein Maximum der strahlenden Rekombination bei 2,4 eV. Dieser Wert könnte durch strahlenden Übergang der Ladungsträger an der Bandkante verursacht zu werden. Ein zweites lokales Maximum ergibt sich für eine Energie von 1,8 eV der Photonen. Dies könnte ein Einfluss von Defekten in der Bandlücke darstellen. Ein offener Punkt dabei ist, in welcher Kristallphase sich die Perowskite befinden und ob sich die Bandstruktur nicht nur mit niedrigerer Temperatur, sondern auch mit einer etwaigen Phasenumwandlung ändert. Dies müsste mittels temperaturabhängiger Röntgen-Pulverdiffraktometrie für den Bereich bis 72 K verifiziert werden.

5.3.3 Photoelektrische Eigenschaften

Für die Charakterisierung der elektronischen Parameter der Dünnschichten wird auf die transparente Elektrode SnO_2 die Elektronentransportschicht TiO_2 aufgebracht. Darauf findet dann die Abscheidung des Absorbers statt, abschließend wird eine Goldelektrode mittels Kathodenzerstäubung aufgebracht. Der Aufbau

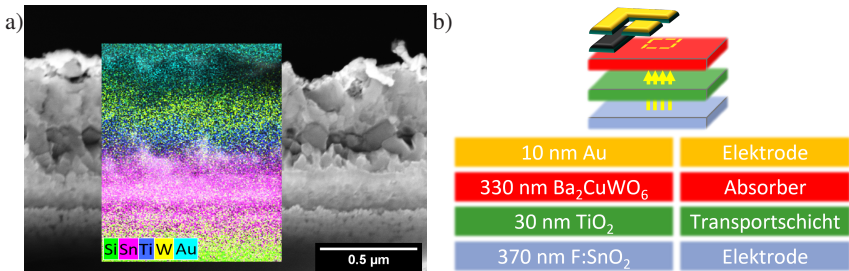


Abbildung 5.36: Rasterelektronenmikroskopaufnahme des Querschnitts einer funktionierenden Dünnschichtsolarzelle. a) zu sehen ist das mit dem TLD-Detektor im Immersionsmodus aufgenommene Sekundärelektronenbild des Stapelaufbaus. Von unten nach oben: Kalk-Natron-Glas, transparente Elektrode (F:SnO_2), Elektronentransportschicht (TiO_2), die Absorberschicht (Ba_2CuWO_6), sowie die gesputterte Goldelektrode. Darübergelegt ist eine ortsauflösende energiedispersive Röntgenspektroskopiemessung. Die Elementanalyse wird farblich kodiert dargestellt und dem Sekundärelektronenbild des TLD-Detektors überlagert. Dabei wird für jede Schicht ein repräsentatives Element gewählt. b) zeigt den schematischen Aufbau der Solarzelle. Beleuchtet wird die Solarzelle durch die transparente Elektrode, die aktive Fläche beträgt $0,105 \text{ cm}^2$.

der Solarzelle ist hinsichtlich der Energieniveaus von Leitungs- und Valenzband so optimiert, dass keine Schottky-Barriere entsteht und eine Selektivität der Ladungsträger erreicht wird. Für die Optimierung der Funktionalität wird die Schichtdicke des Absorbers im Bereich von 100 nm bis 600 nm, die Schichtdicke der Transportschicht zwischen 15 nm und 60 nm variiert.

Die Schichtdicke der einzelnen Dünnschichten wird durch die Betrachtung des Querschnitts im Rasterelektronenmikroskop bestimmt. Dafür wird das Substrat gebrochen und die Bruchstelle vermessen.

In Abbildung 5.36 a) ist das Sekundärelektronenbild im Immersionsmodus, aufgenommen mit dem TLD-Detektor, dargestellt. Man erkennt die Bruchkante mit dem amorphen Substrat, das sich im unteren Bereich des Bildes befindet. Darauf aufbauend liegt die polykristalline Schicht von $\text{SnO}_2\text{:F}$ mit etwa 370 nm Schichtdicke. Darüber befindet sich TiO_2 mit einer Dicke von etwa 30 nm. Die Absorberschicht besteht hier aus Ba_2CuWO_6 und misst etwa 330 nm. Die hellen Partikel werden durch die Elektrode aus Gold mit etwa 10 nm Dicke verursacht. Zu sehen ist die

überlagerte, orts aufgelöste Elementverteilung der energiedispersiven Röntgenspektroskopie des eben beschriebenen Aufbaus. Dessen Elementverteilung wird farblich kodiert dargestellt und zeigt in grün Silizium, das den Hauptbestandteil des Substrats ausmacht. Darüber ist Zinn in pink dargestellt, das Bestandteil der transparenten Elektrode ist. Titan in blau ergibt die Transportschicht, Wolfram in gelb steht für den Absorber und Gold in türkis für die Metallelektrode. In Abbildung 5.36 b) ist eine schematische Darstellung des Aufbaus der Solarzelle abgebildet. Die aktive Fläche, die durch das Substrat beleuchtet wird, beträgt $0,105 \text{ cm}^2$.

Für die Solarzellcharakteristika werden die hergestellten Proben mittels einer Signal- und Messeinheit in Dunkelheit und unter Beleuchtung charakterisiert. Werden Ladungsträger durch die Absorption durch Photonen generiert und in der Solarzelle separiert, können diese als Kurzschlussstromdichte, also bei einer Spannung von 0 V gemessen werden. Wird dagegen ein Strom angelegt, so, dass alle Ladungsträger im Bauteil rekombinieren, das heißt die gemessene Stromdichte $J = 0 \text{ A cm}^{-2}$ ist, kann die Leerlaufspannung abgelesen werden.

In Abbildung 5.37 a) ist die Stromdichte in Abhängigkeit der Spannung für den ungeordneten Perowskiten $\text{BaCu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ und in Abbildung 5.37 b) für Ba_2CuWO_6 dargestellt. Es ist kein Unterschied zwischen der Stromdichte-Spannung-Kennlinie mit und ohne Beleuchtung im Fall von $\text{BaCu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ zu sehen. Dies bedeutet, dass, falls Ladungsträger im Bauteil generiert werden, diese vollständig rekombinieren und das Bauteil nicht verlassen können. Als Ursache kann dafür eine hohe Anzahl an Defekten gesehen werden, wie sie die Charakterisierung der Photolumineszenzmessung nahelegt. Für den Fall von Ba_2CuWO_6 ist ein Unterschied zwischen der Stromdichte-Spannung-Kennlinie mit und ohne Beleuchtung erkennbar. Als charakteristische Größen lassen sich eine Kurzschlussstromdichte von $-2,5 \mu\text{A cm}^{-2}$ und eine Leerlaufspannung von 0,15 V bestimmen.

Da dies noch keinen Aufschluss über die Photoaktivität der aktiven Absorberschicht liefert, wird zusätzlich eine Quanteneffizienzmessung durchgeführt, die eine Effizienzmessung abhängig der spektralen Anteile des Lichts darstellt. Das

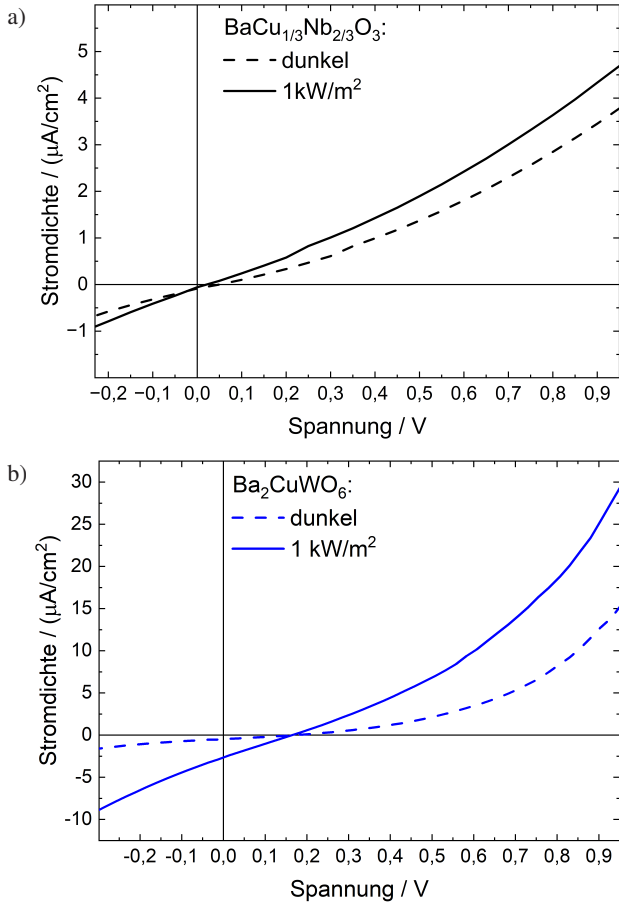


Abbildung 5.37: Beispielhafte Stromdichte-Spannung-Kennlinien der Solarzellen mit je einem Absorber. a) hergestellt aus dem ungeordneten Perowskiten $\text{BaCu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$. b) Die Kennlinie des Perowskitsystems mit Kationenfernordnung Ba_2CuWO_6 . Die Stromdichte für das Perowskitsystem mit Kationenfernordnung liegt drei Größenordnungen unter dem effizienter Solarzellen. Im Vergleich zum ungeordneten Perowskiten $\text{BaCu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ergibt sich aber eine um bis zu zwanzigfach höhere Stromdichte.

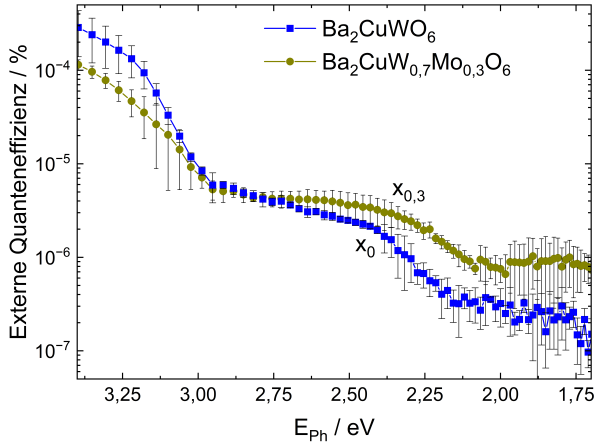


Abbildung 5.38: Externe Quanteneffizienzmessungen für Ba_2CuWO_6 und $\text{Ba}_2\text{CuW}_{0,7}\text{Mo}_{0,3}\text{O}_6$. Sichtbar ist ein Anstieg der Ladungsträgererzeugung um eine Größenordnung für Photonen mit Energien $E_{\text{Ph}} > 2,3\text{ eV}$ für $x=0,3$, beziehungsweise $E_{\text{Ph}} > 2,4\text{ eV}$ im Fall von $x=0$. Ein weiterer steiler Anstieg findet bei beiden Absorbern für Photonen mit Energien $E_{\text{Ph}} > 3\text{ eV}$ statt.

Ergebnis ist in Abbildung 5.38 für Ba_2CuWO_6 und $\text{Ba}_2\text{CuW}_{0,7}\text{Mo}_{0,3}\text{O}_6$ zu sehen. Man erkennt einen Verringerung der Quanteneffizienz für Photonen mit Energien $E_{\text{Ph}} > 3\text{ eV}$. Dies entspricht der Bandlücke von TiO_2 , sodass davon ausgegangen werden kann, dass die Ladungsträger für Photonen mit Energien $E_{\text{Ph}} > 3\text{ eV}$ in dieser Schicht generiert werden. Das Plateau, das dann erreicht wird, und erst für Photonen mit Energien geringer als $2,4\text{ eV}$ für Ba_2CuWO_6 – beziehungsweise $2,3\text{ eV}$ für $\text{Ba}_2\text{CuW}_{0,7}\text{Mo}_{0,3}\text{O}_6$ – abfällt, verursachen vermutlich die Ladungsträger, die in der Absorberschicht generiert werden. Da die Quanteneffizienz sehr gering ausfällt, ist auch hier von Effizienzeinbußen durch Defekten auszugehen. [5, 6, 46, 142] Ein weiterer Einfluss auf die Effizienz der Solarzellen hat die Ladungsträgerbeweglichkeit, die mittels raumladungslimitierter Strommessung (Space charge limited current, SCLC) für $\text{BaCu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ bei $\mu = 3,72 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und für Ba_2CuWO_6 bei $\mu = 1,45 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ liegt. Der Wert zeigt, dass die Ladungsträgerbeweglichkeit im Kristallsystem mit Kationenfernordnung um mehrere Größenordnungen höher ist, so wie es die berechneten Werte für die effektiven Massen der Ladungsträger vermuten lassen.

Allerdings ist der Unterschied mit 10^4 größer, als dass es durch den Unterschied der effektiven Massen der Ladungsträger erklärt werden kann. Dementsprechend müssen sich auch Unterschiede in der mittleren Stoßzeit τ ergeben, die von der Defektdichte abhängig ist.

5.4 Abschließende Diskussion

Für die erfolgreiche Herstellung einer lückenlosen Mischkristallreihe $\text{BaCu}_{1/3}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_{2/3}\text{O}_3$ ohne Kationenfernordnung über die Mischoxid-Carbonat-Route sprechen die Ergebnisse unterschiedlicher Charakterisierungsmethoden. In Kapitel 5.1 ist dargelegt, wie aufgrund von Röntgen-Pulverdiffraktometrie von einer linearen Änderung der Gitterparameter durch die Substitution der M^{5+} -Kationen auszugehen ist, so wie es nach der Vegard'schen Mischungsregel zu erwarten wäre. [120] Dadurch, dass beide Randsysteme mit $x = [0, 1]$ in derselben Raumgruppe P4mm kristallisieren, ist eine isovalente Substitution des B-Platzes wahrscheinlich. Außerdem ändert sich die relative Dichte der gesinteren Proben linear von 65 % bis 98 % abhängig vom Anteil an Niob. Die Korngröße nimmt für einen höheren Anteil an Niob zu, während die Porosität abnimmt. Die tetragonale Aufspaltung ändert sich nur unwesentlich von 3,5 % auf 3,3 % durch die Substitution von Tantal mit Niob. Dass die Mischkristallreihe ferroelektrisch ist, ist anhand von Piezoantwort-Rasterkraftmikroskopieaufnahmen und entsprechender Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen in Kapitel 5.2.2 dargelegt. Es erscheint unbegründet ein ferroelastisches und paraelektrisches Verhalten anzunehmen, auch wenn Veröffentlichungen von uneindeutigen Polarisationskurven ausgehen. [67, 70]

Die temperaturabhängige Röntgen-Pulverdiffraktometrie in Kapitel 5.1.2 belegt mittels Auswertung über die Rietveld-Methode die lineare Abhängigkeit der Curie-Temperatur über einen großen Zusammensetzungsbereich, so wie es durch die Vegard'sche Regel anzunehmen wäre. Für $x = 0,1$ liegt die Curie-Temperatur bei etwa 600 °C und verringert sich mit höherem Anteil an Niob um 100 °C auf bis zu 500 °C. Für das Randsystem mit ausschließlich Niob deckt sich der Wert sehr

gut mit den von Zhang et.al. veröffentlichten 500 °C und liegt höher als der von Venetsev publizierten 380 °C [63, 67]. Allerdings ergibt sich für das Randsystem mit $x = 0$ eine sehr hohe Curie-Temperatur von ca. 1200 °C. Dieses Verhalten ist nicht zu erwarten und steht in großer Diskrepanz zu den von Venetsev veröffentlichten 470 °C [63]. Durch den Vergleich mit bereits publizierten Werten wäre von einer Curie-Temperatur von etwa 590 °C auszugehen, die ebenfalls Nahe an dem Wert für $\text{BaCu}_{1/3}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_{2/3}\text{O}_3$ mit $x = 0,1$ liegt. Einen möglichen Einfluss könnte hier die Reinheit der Ausgangsmaterialien oder auch die Mikrostruktur haben, was allerdings bei einer so großen Temperaturdifferenz unwahrscheinlich erscheint. In der Literatur lassen sich jedenfalls Belege sowohl für die Erhöhung der Curie-Temperatur als auch die Verringerung in Korrelation mit der Korngröße finden. [143, 144] Hier sind allerdings weitere Untersuchungen für ein tiefergehendes Verständnis notwendig.

Für $\text{Ba}_2\text{CuW}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ mit $x = \{0, 0,1, 0,2, 0,3\}$ lässt sich mit der Mischoxid-Carbonat-Route ein Substitutionsmischkristall mit Kationenfernordnung synthetisieren. Die Mischkristallbildung ergibt der Vegard'schen Regel entsprechend eine lineare Abnahme der Gitterkonstanten der c-Achse. Mit höherem Anteil nimmt der Gitterabstand und damit auch der atomare Abstand in c-Richtung ab, wie in Kapitel 5.2.1 dargelegt. Im Gegensatz zu $\text{BaCu}_{1/3}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_{2/3}\text{O}_3$ ändern sich die relativen Dichten oder Korngrößen in Abhängigkeit der B-Platz Substitution nicht. Die Curie-Temperatur nimmt hingegen mit zunehmendem Anteil an Molybdän linear ab. Für $x = 0$ beträgt die Curie-Temperatur etwa 1075 °C, während sie für $x = 0,3$ nur noch bei 1000 °C liegt. Diese Werte sind über 100 °C niedriger als die von Venetsev publizierten [63]. Allerdings findet sich in der Publikation keine Angabe zur Methodik, weshalb auch keine Gründe für eine Abweichung gefunden werden können. Die Mikrostruktur ändert sich abhängig von der Sintertemperatur abrupt, wenn diese höher als die Curie-Temperatur liegt (vergleiche Kapitel 5.2.1). Kontrovers diskutiert werden muss die Ferroelektrizität des Materialsystems. Aus kristallographischer Sicht gibt es keinen Grund zur Annahme eines nicht-zentrosymmetrischen Materialsystems, was gegen ferroelektrische Eigenschaften spricht. In Kapitel 5.2.2 sind die Ergebnisse der Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen und der Piezoantwort-Rasterkraftmikroskopie

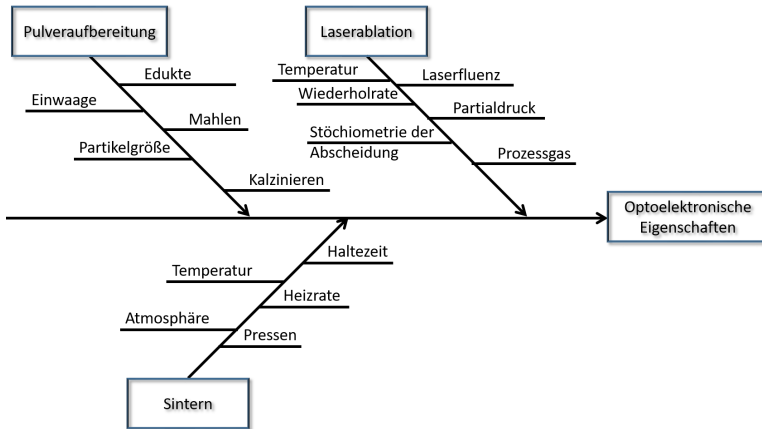


Abbildung 5.39: Einflussgrößen des Herstellungsprozesses auf die optischen und elektrischen Eigenschaften der Dünnschichten dargestellt in einem Ishikawa-Diagramm.

dargestellt. In beiden Fällen ergeben sich keine eindeutigen Nachweise von ferroelektrischen Domänen. Während in der Rasterelektronenmikroskopie lokale Inhomogenitäten zu Kontrastunterschieden führen können, ist es schwierig, im Falle der Piezoantwort-Rasterkraftmikroskopie Oberflächen-, Leitfähigkeits- und Korngrenzeffekte auszuschließen. Diese können allesamt einen Einfluss auf den Phasenkontrast der Messung haben.

Für ferroelektrische Eigenschaften spricht allerdings, dass lokale Inhomogenitäten zu einer Ausbildung von remanenter Polarisation führen können, wie es für viele Doppelperowskite mit Ordnung-Unordnung in der Publikation von Vasala et.al. dargelegt ist [54]. Auch die lokalen Polungsexperimente von Herber et.al. sprechen für eine remanente Polarisation, die wegen der Abwesenheit von ferroelektrischen Domänen einem Relaxor zugeordnet werden [74].

Obwohl die Mischoxid-Carbonat-Route den Vorteil einer einfachen Prozessierung und Variierung der Materialkomposition bietet, hat die Prozessroute einen großen Einfluss auf die elektronischen und optischen Eigenschaften der untersuchten Materialien. Die elektronischen Eigenschaften von Halbleitern werden durch gezieltes Einbringen von wenigen Millionstel (ppm) Dotieratomen bereits verändert. Zum

einen gibt es prozessbedingte Unterschiede in der Ordnung von Perowskiten mit mehreren Kationen, zum anderen können Defekte durch den Herstellungsprozess variieren. [54] Einen Überblick der verschiedenen Einflüsse aufgrund der Prozessroute gibt das Ishikawa-Diagramm in Abbildung 5.39. Dementsprechend ergibt sich eine Abhängigkeit von der Reinheit der verwendeten Ausgangsmaterialien, aber auch von den Einflüssen des Herstellungsprozesses. Dieser beginnt mit der Einwaage der Metalloxide und Carbonate, der Aufbereitung mittels Mahlmedium und Mahlkugeln sowie dem Sieben und anschließendem Kalzinieren. Das Pressen und Sintern kann weiterhin die Eigenschaften und den daran anknüpfenden Prozess der Laserdeposition beeinflussen. Die Sinterparameter ändern nicht nur die Defektdichte der Perowskite, sondern auch die Mikrostruktur und auftretenden Kristallphasen. Abhängig davon ergeben sich durch die Laserdeposition qualitativ unterschiedliche Dünnschichten, angefangen bei flüssigen Tröpfchenabscheidungen, die durch eine ungleiche Leistungsverteilung des Fokuspunkts auf der gesinterten Keramik entstehen, sowie der materialspezifischen Wärmeableitung. Vor diesem Hintergrund ist auch die Performanz der hergestellten Solarzellen in Kapitel 5.3.3 zu betrachten. Ein großer Einfluss ist hier durch die Anzahl an Störstellen auf die Rekombination zu erwarten, die nicht nur von den Sauerstoffleerstellen und damit der Interaktion mit der Prozessgasatmosphäre abhängt, sondern auch durch Variation der Stöchiometrie oder Verunreinigungen beeinflusst werden kann.

Aus der vorangegangenen Charakterisierung lässt sich ein Modell für die Bandstruktur der Mischkristalle ableiten. Dies ist in Abbildung 5.40 für $\text{BaCu}_{1/3}\text{M}_{2/3}^{5+}\text{O}_3$ und in Abbildung 5.41 für $\text{Ba}_2\text{CuM}^{6+}\text{O}_6$ schematisch gezeichnet. Die elektronischen Zustände des Valenzbandes setzen sich an der Bandkante in allen Fällen aus den besetzten Orbitalen des durch die Jahn-Teller-Verzerrung ausgelenkten Kupferkations zusammen. Dabei sind die Oktaeder gestreckt, was sich in einer tetragonalen Verzerrung, bei der die c-Achse größer als die a-Achse ist, zeigt. Dadurch werden die e_g -Orbitale stabilisiert, sodass das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital in der Energie steigt, während das d_{z^2} energetisch sinkt. Die Verzerrung, und damit die Aufspaltung, der ungeordneten $\text{BaCu}_{1/3}\text{M}_{2/3}^{5+}\text{O}_3$ -Mischkristalle nimmt zu den

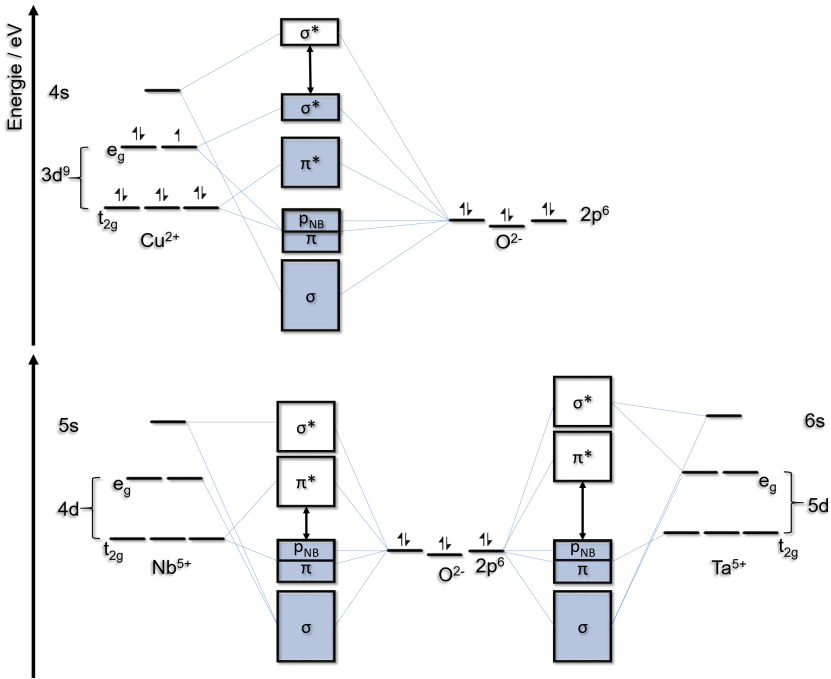


Abbildung 5.40: Modell der besetzten und unbesetzten elektronischen Zustände am Bandübergang für das Mischkristallsystem $\text{BaCu}_{1/3}\text{M}_{2/3}^{5+}\text{O}_3$.

Perowskiten $\text{Ba}_2\text{CuM}^{6+}\text{O}_6$ mit Kationenfernordnung zu, was ein höheres Valenzbandniveau erklärt.

Dies kann, wie in Kapitel 5.3.2 besprochen, mittels Photoelektronenspektroskopie gezeigt werden. Die besetzten Zustände des Sauerstoffanions O^{2-} im $2p^6$ -Orbital befinden sich vermutlich ebenfalls an der Bandkante des Valenzbandes, was zu einer Überlagerung mit den besetzten d-Orbitalen des Kupfers führt, vergleichbar zur Bandstruktur von Cu_2O [34]. Durch die Substitution der Elemente der sechsten Periode (5d) mit Elementen der fünften Periode (4d) kann in beiden Fällen die Bandlücke verringert werden. Bekannt ist die Änderung der Bandlücke aufgrund einer Änderung der Gitterkonstanten und damit der atomaren Abstände,

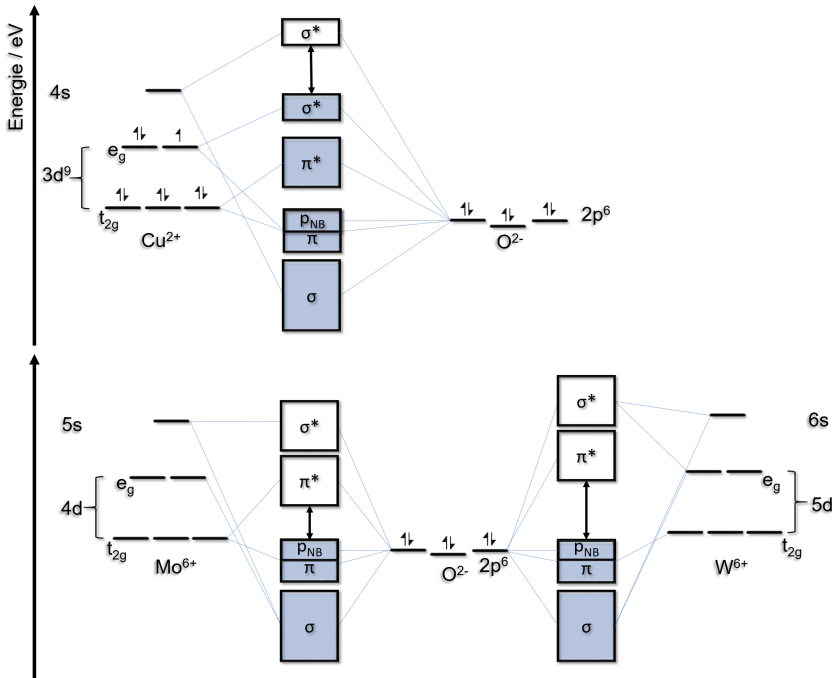


Abbildung 5.41: Modell der besetzten und unbesetzten elektronischen Zustände am Bandübergang für das Materialsystem $\text{Ba}_2\text{CuM}^{6+}\text{O}_6$.

was für die hier synthetisierten Mischkristallreihen nur geringfügig der Fall ist. Eine Änderung des Bindungscharakters von ionischer zu einem höheren Anteil an kovalenter Bindung kann ebenfalls zu einer Verringerung der Bandlücke führen. Ein Indikator dafür ist die Elektronegativität, die für die hier verwendeten Ionen in Tabelle 5.4 dargestellt ist. Die Werte nach Pauling geben allerdings keine eindeutige Tendenz, da Wolfram beispielsweise eine kovalentere Bindung als Molybdän bilden soll, während die Energieniveaus von Niob und Tantal im Verhältnis tiefer liegen sollten. [19, 35] Die Werte nach Allen lassen sich eher mit den Ergebnissen in Einklang bringen, allerdings wird Molybdän und Wolfram derselbe Wert für die Elektronegativität zugeordnet. [20] Eine passendere Erklärung liefert der von Eng et.al. vorgeschlagene Begriff der effektiven Elektronegativität, die die Ladung

Tabelle 5.4: Die Elektronegativität der einzelnen Elemente nach Pauling und Allen. [19, 20, 33]
Für die effektive Elektronegativität nach Eng et.al. wird die Kernladungszahl durch die Elementarladung der Elektronen geteilt. Dafür werden die jeweiligen Oxidationsstufen der Ionen berücksichtigt.

Ion	Elektronegativität / a.u.		
	Pauling	Allen	Eng et.al.
Ba	0,89	0,881	-
Cu	1,90	1,85	-
Ta	1,5	1,34	1,07
Nb	1,6	1,41	1,14
W	2,36	1,47	1,09
Mo	2,16	1,47	1,17
O	3,44	3,610	-

der Metallionen in der höchsten Oxidationsstufe in Relation zur Kernladung beschreibt. Dementsprechend soll die Bandlücke von $\text{Ta}^{5+} > \text{W}^{6+} > \text{Nb}^{5+} > \text{Mo}^{6+}$ abnehmen und im gleichen Verhältnis der Anteil an kovalenter Bindung zwischen Sauerstoffanion und Übergangsmetallkation zunehmen. [33] Mit zunehmender Periode nimmt allerdings die Größe der Atomorbitale zu, weshalb diese Betrachtung auf Kationen mit gleichem Radius beschränkt werden sollte. Der Atomradius führt auch mit zunehmender Größe zu stärkeren Wechselwirkungen der d-Orbitale der Übergangsmetallkationen mit den p-Orbitalen des Sauerstoffanions. Dies erklärt eine verstärkte Aufspaltung der t_{2g} - und e_g -Orbitalniveaus. In Abbildung 5.40 und Abbildung 5.41 ist dies schematisch dargestellt. Zudem sind die geordneten und ungeordneten Mischkristallsysteme aufgrund ihrer kristallografischen Eigenschaften nur bedingt vergleichbar, weshalb die effektive Elektronegativität für jedes Materialsystem einzeln betrachtet werden sollte.

Innerhalb der Mischkristalle ergibt sich eine Tendenz für die ungeordneten von $\text{Ta}^{5+} > \text{Nb}^{5+}$ im Fall von $\text{BaCu}_{1/3}\text{M}_{2/3}^{5+}\text{O}_3$ und für die geordneten von $\text{W}^{6+} > \text{Mo}^{6+}$ im Fall von $\text{Ba}_2\text{CuM}^{6+}\text{O}_6$. Aus diesem Zusammenhang lässt sich schließen, dass hauptsächlich die Orbitale der Übergangsmetallkationen die unbesetzten Zustände

des Leitungsbands bilden. Dies deckt sich mit den Ergebnissen aus der Simulation der Bandstruktur in Kapitel 5.1, wobei die Zustände des unbesetzten Kupfer $4s^0$ -Orbitals ebenfalls nahe der Bandkante im Leitungsband liegen. [145] Die Energieniveaus der besetzten Sauerstoff $2p^6$ -Orbitale und der Kupfer $3d^9$ -Orbitale des Valenzbands bleiben hingegen annähernd konstant und liegen für $\text{Ba}_2\text{CuM}^{6+}\text{O}_6$ um lediglich 0,2 eV höher als für $\text{BaCu}_{1/3}\text{M}_{2/3}^{5+}\text{O}_3$. Die unterschiedlich starke Ausprägung des Jahn-Teller-Effekts, wie mittels Rietveld-Methode bestimmt, könnte eine Erklärung dafür sein.

6 Fazit und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden Verbindungen der Mischkristallreihe $\text{BaCu}_{1/3}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_{2/3}\text{O}_3$ im Bereich von $x = \{0, 0,1, 0,2, \dots, 1\}$ synthetisiert, die eine statistische B-Platz-Besetzung aufweisen und damit eine ungeordnete Struktur besitzen. Die Homogenität dieser Zusammensetzungen auf Mikroebene kann mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie gezeigt werden. Die Mischkristalle weisen hinsichtlich relativer Dichte, Gitterkonstanten und Bandlücke eine lineare Abhängigkeit von der Konzentration gemäß der Vegard'schen Regel auf. Die Auswertung der temperaturabhängigen Röntgen-Pulverdiffraktometrie über die Rietveld-Methode zeigt eine lineare Abhängigkeit der Curie-Temperatur, mit Ausnahme von $\text{BaCu}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ (für $x = 0$).

Charakteristische Domänen mit gleicher Kristallorientierung sind in den Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen sichtbar. Mit der Piezoantwort-Rasterkraftmikroskopie können diesen Domänen unterschiedliche Polarisationsrichtungen zugeordnet werden. Dies bestätigt die Annahme eines ferroelektrischen Materials, auch weil die Ergebnisse der Rietveld-Methode für eine Auslenkung der B-Platz Kationen und damit für eine permanente Polarisierung sprechen.

Anhand der Dünnschichten, die mittels Laserdeposition hergestellt werden, lassen sich Rückschlüsse auf die Bandstruktur ziehen. Durch die Substitution von Tantal mit Niob werden die $4d^0$ -Orbitale in ihrer Energie gegenüber den $3d^0$ -Orbitalen abgesenkt. Dies lässt sich durch die effektive Elektronegativität der Kationen erklären, die die Ladung der Kationen in Relation zur Kernladung setzt. Die Energieniveaus der Kupfer $3d^9$ -Orbitale bleiben hingegen unverändert.

Die Effizienz der Ladungsträgertrennung ist sehr gering. Aus den Photolumineszenzmessungen bei 72 K kann man schließen, dass die hohe Defektdichte für die

geringe strahlende Rekombination verantwortlich ist. Im Umkehrschluss rekombinieren die generierten Ladungsträger in der Absorberschicht nicht strahlend, weshalb es nicht möglich ist, Ladungsträger zu extrahieren. Ob die Ferroelektrizität nun einen Einfluss auf die effektive Ladungsträgertrennung hat, kann allerdings nicht abschließend beurteilt werden, da kein Nachweis von ferroelektrischen Domänen in der Dünnschicht aufgrund von Korngrößen im Bereich von etwa 30 nm möglich ist.

Für die Perowskite mit Kationenordnung $\text{Ba}_2\text{CuW}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ können Mischkristalle nur im Bereich von $x = \{0, 0,1, 0,2, 0,3\}$ hergestellt werden. Für höhere Konzentrationen entstehen zusätzliche Kristallphasen, die für eine Entmischung sprechen. Der Anteil an zusätzlichen Fremdphasen ist zudem temperaturabhängig: werden die Mischkristalle bei Temperaturen oberhalb der Curie-Temperatur gesintert, entstehen CuO , $\text{Ba}_2(\text{W}, \text{Mo})\text{O}_5$ und $\text{Ba}(\text{W}, \text{Mo})\text{O}_4$, die auch beim Abkühlen stabil bleiben. Das Kornwachstum unterscheidet sich dadurch, dass beim Sintern oberhalb der Curie-Temperatur eine Flüssigphase entsteht und abnormales Kornwachstum stattfindet.

Durch Erhöhung des Anteils an Molybdän nimmt die Bandlücke linear ab und verringert sich von 2,4 eV auf 2,3 eV, wie mittels UV/VIS/NIR-Spektroskopie an diffus reflektierenden Proben nachgewiesen werden kann. Die Leitfähigkeit erhöht sich mit höherem Anteil an Molybdän, wobei zwei unterschiedliche Aktivierungsenergien bestimmt werden. Für einen Anteil von $x = \{0, 0,1\}$ ergibt sich eine Aktivierungsenergie von $E_A = 0,35$ eV und für $x = \{0,2, 0,3\}$ von $E_A = 0,45$ eV. Dieser Wert korreliert mit der UV/VIS/NIR-Spektroskopiemessung und deutet auf ein unterschiedliches Verhalten der Defekte hin. Dementsprechend ist die Aktivierungsenergie nicht der intrinsischen Leitfähigkeit des Materials zuzuordnen und damit der halben Bandlückenenergie, sondern einer defektbasierten Leitfähigkeit, wie sie ebenfalls für dotierte Halbleiter auftritt.

Die ferroelektrischen Eigenschaften können für $\text{Ba}_2\text{CuW}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ nicht nachgewiesen werden. Aufgrund der Ergebnisse der Rietveld-Methode der Röntgen-Pulverdiffraktogramme ist von einer zentrosymmetrischen Raumgruppe auszugehen, die keine permanente Polarisation aufweist. Das Röntgen-Pulverdiffraktogramm zeigt auch keine Anzeichen für eine Reflexverbreiterung der tetragonalen Aufspaltung, wie sie bei der Ausbildung von Domänen auftritt. Dies deckt sich

mit den Aufnahmen aus dem Rasterelektronenmikroskop. Bereiche mit Domänenkontrast deuten allerdings auf lokale Heterogenität im nm-Bereich hin, wie sie bei Relaxoren vorkommen. Aufgrund der räumlich begrenzten Auflösung der energiedispersiven Röntgenspektroskopie im Rasterelektronenmikroskop ist ein Nachweis allerdings nicht möglich. Prinzipiell ist dieses Verhalten für geordnete Doppelperowskite mit lokaler Unordnung in der Literatur bekannt. [54]

Die Dünnschichten weisen bezüglich der Bandlücke ähnliche Eigenschaften auf. Durch Substitution von Wolfram durch Molybdän wird die Bandlücke gesenkt, was für ein niedrigeres Energieniveau der Molybdän $3d^0$ -Orbitale spricht. Das Niveau der Kupfer $3d^9$ -Orbitale bleibt hingegen gleich, wie mittels Photoelektronenspektroskopie gezeigt werden kann. Die Messung der Stromdichte-Spannung-Kennlinie unter Beleuchtung führt zu messbarer Ladungsträgererzeugung. Mit externer Quanteneffizienzmessung kann gezeigt werden, dass die Ladungsträger in der Absorberschicht entstehen. Die verhältnismäßig geringe Effizienz ist vermutlich auf zu hohe Defektdichten zurückzuführen, die für nicht-strahlende Rekombination sorgen. Dies kann aufgrund der Photolumineszenzmessung angenommen werden. Dass das Maximum der strahlenden Rekombination nahe der Bandlücke liegt, spricht tendenziell für einen direkten Bandübergang. Allerdings ist es ungewiss ob die Band- und damit Kristallstruktur bei Temperaturen von 72 K vergleichbar ist. Die Ergebnisse eines direkten Bandübergangs würden allerdings den Simulationen des Mischkristallsystems bei Raumtemperatur entsprechen.

Aufbauend auf diese Arbeit wäre es wichtig, die Auswirkungen der Defekte auf die Performanz der Dünnschichtsolarzellen weiter zu untersuchen. Ein besonderes Augenmerk sollte hier auf den Herstellungsprozess der Dünnschichten gelegt werden. Eine stöchiometrische Abscheidung mittels Laserdeposition scheint nicht gewährleistet zu sein, da in den Dünnschichten kupferhaltige Kristallphasen zu finden sind. Von den untersuchten Mischkristallsystemen erscheint $\text{Ba}_2\text{CuW}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ mit einer für Oxide vergleichsweise niedriger Bandlücke von 2,3 eV und einem vermutlich direkten Bandübergang am Vielversprechendsten. Kann mittels Mischoxid-Carbonat-Route vergleichsweise unkompliziert synthetisiert werden, ist der Prozess für die Einstellung der Stöchiometrie und Verunreinigungen in der Größenordnung weniger ppm deutlich herausfordernder. Eine Verbesserung könnte hier die Synthese der Materialsysteme mittels Sol-Gel-Route

bringen, sowie eine Prozessierung der Dünnschichten als epitaktische, einkristalline Schichten auf leitfähigen Substraten, sodass der Einfluss der defektreichen Korngrenzen verringert werden kann. Dies führt allerdings zu einer schwierigeren Implementierung kostengünstiger Herstellung.

Betrachtet man die Arbeit in einem größeren Kontext oxidischer Photovoltaik, ist es essentiell, die Defekttoleranz organischer Bleihalogenid-Perowskite zu verstehen, um deren herausragende Performanz mit einer einfachen Prozessierung und ökologisch unbedenklicheren Materialien zu verbinden. Hierfür wären weitere Untersuchungen im Hinblick auf Ferroelektrizität und Defektdichte innerhalb der Dünnschichten notwendig.

7 Anhang

Da die Proben­temperatur von der Regeltemperatur abweicht, wurde für jedes Temperaturprofil die Proben­temperatur gemessen. Darauf beziehen sich die Temperaturangaben in dieser Arbeit. Nachfolgend sind die gemessenen Temperaturverläufe der verwendeten Hochtemperaturöfen für ausgewählte Temperaturprofile dargestellt.

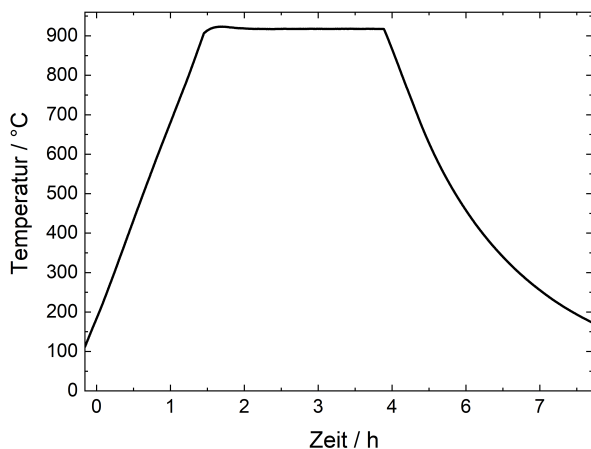


Abbildung A.1: Gemessener Temperaturverlauf des Kalzinierofens L3/12 von Nabertherm für eine am Regler eingestellte Temperatur von 930 °C. ΔT beträgt +5 °C.

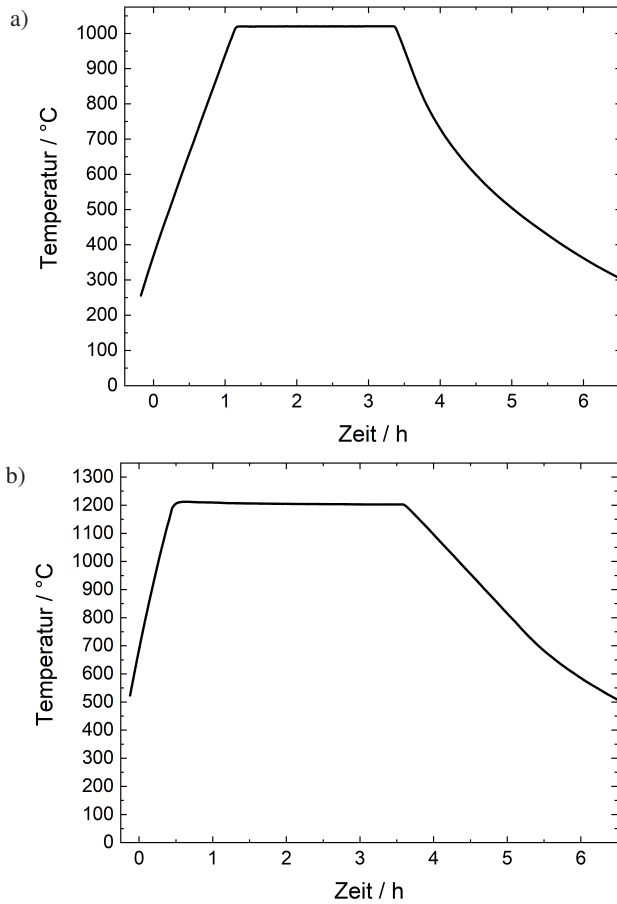


Abbildung A.2: a) gemessener Temperaturverlauf des Horizontalofens von Gero zum Sintern von $\text{Ba}_2\text{CuW}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ für eine eingestellte Temperatur von 1000°C mit $\Delta T = +20^\circ\text{C}$. b) der Temperaturverlauf des Vertikalofens von Gero zum Sintern von $\text{BaCu}_{1/3}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_{2/3}\text{O}_3$ für eine Temperatur von 1200°C , wobei $\Delta T \leq +30^\circ\text{C}$ beträgt.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Die kubische und tetragonale Perowskitstruktur.	4
2.2	Bandstruktur von Metalloxiden nach der Ligandenfeldtheorie.	7
2.3	Anzahl der Ladungsträger und Ladungsträgermobilität in Abhängigkeit der Temperatur	9
2.4	Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons in den d-Orbitalen des Übergangsmetallions am Beispiel einer $3d^{10}$ Elektronenkonfiguration	12
2.5	Liganden eines Übergangsmetall im Oktaeder und die Energieniveaus der d-Orbitale für ein Ion im oktaedrischen Ligandenfeld mit ausgeprägter Jahn-Teller-Verzerrung	13
3.1	Die ungeordnete Perowskitstruktur von $BaCu_{1/3}M_{2/3}^{5+}O_3$	19
3.2	Die Doppelperowskitstruktur von $Ba_2CuM^{6+}O_6$ mit Kationenfernordnung.	21
3.3	Schematischer Ablauf von der Pulveraufbereitung bis zur Dünnschichtprozessierung.	23
3.4	Die Probenkammer der Laserdeposition.	27
4.1	Der Aufbau des Diffraktometers in der Bragg-Brentano-Geometrie.	30
4.2	Rietveld-Methode erklärt anhand von $BaTiO_3$	32
4.3	Monte-Carlo-Simulation der Anzahl an Rückstreuелеktronen abhängig von der Schichttiefe.	34
4.4	Schematische Darstellung der Entstehung von Röntgenphotonen diskreter Energien.	36
4.5	Die Auswirkungen des piezoelektrischen Effekts auf die Piezoantwort-Rasterkraftmikroskopie.	38
4.6	Die mittels der Kubelka-Munk-Funktion berechnete Absorption aus dem diffusen Reflexionsspektrum eines Grünkörpers.	40

4.7	Eine Stromdichte-Spannung-Kennlinie einer Solarzelle mit den charakteristischen Größen.	43
5.1	Mit HSE06 simulierte Bandstrukturen	46
5.2	Röntgen-Pulverdiffraktogramme der kalzinierten $\text{BaCu}_{1/3}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_{2/3}\text{O}_3$ -Pulver	48
5.3	Röntgen-Pulverdiffraktogramme der gesinterten $\text{BaCu}_{1/3}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_{2/3}\text{O}_3$ -Proben bei 1275 °C an Luft.	49
5.4	Die relative Dichte der an Luft gesinterten $\text{BaCu}_{1/3}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_{2/3}\text{O}_3$ -Proben bei unterschiedlichen Sintertemperaturen und Zusammensetzungen.	50
5.5	Gitterkonstanten der Rietveld-Methode	52
5.6	Mikrostruktur der gesinterten Keramik mit Niob beziehungsweise Tantal und einer Sintertemperatur von 1275 °C an Luft	55
5.7	EDX Messung am Mischkristall	56
5.8	PFM Messung von $\text{BaCu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$	58
5.9	Amplitude und Phase der Piezoantwort-Rasterkraftmikroskopiemessung aus Abbildung 5.8	59
5.10	Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von $\text{BaCu}_{1/3}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_{2/3}\text{O}_3$ mit $x = 1$ (a) und $x = 0$ (b)). In beiden Fällen sind die charakteristischen Muster ferroelektrischer Domänen erkennbar	60
5.11	Temperaturabhängiges Röntgen-Pulverdiffraktogramm für $\text{BaCu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$	62
5.12	Temperaturabhängiges Röntgen-Pulverdiffraktogramm des Mischkristalls $\text{BaCu}_{1/3}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_{2/3}\text{O}_3$	63
5.13	Der spezifischer Widerstand der gesinterten $\text{BaCu}_{1/3}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_{2/3}\text{O}_3$ -Proben abhängig von der Niob-Konzentration.	65
5.14	Die Absorption der gepressten $\text{BaCu}_{1/3}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_{2/3}\text{O}_3$ -Grünkörper in Abhängigkeit von der Niob-Konzentration. Die Bandlücke ergibt sich aus der Interpolation des Untergrunds mit dem Absorptionsanstieg.	66
5.15	Röntgen-Pulverdiffraktogramme der kalzinierten $\text{Ba}_2\text{CuW}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ -Pulver bei 930 °C	69
5.16	Röntgen-Pulverdiffraktogramme der gesinterten $\text{Ba}_2\text{CuW}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ -Proben mit $x = \{0, 0,1, 0,2, 0,3\}$ bei Temperaturen von 975 °C bis 1050 °C	70

5.17	Dichte der gesinterten $\text{Ba}_2\text{CuW}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ Keramik mit $x = \{0, 0,1, 0,2, 0,3\}$ bei unterschiedlichen Sintertemperaturen.	71
5.18	Die Rietveld-Methode für $\text{Ba}_2\text{CuW}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ mit $x = 0$	72
5.19	Rückstreuelektronenbilder der Mikrostruktur von $\text{Ba}_2\text{CuW}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$	74
5.20	Energiedispersive Röntgenspektroskopie Messung am $\text{Ba}_2\text{CuW}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ Mischkristall	76
5.21	Piezoantwort-Rasterkraftmikroskopie-Messung von Ba_2CuWO_6 gesintert bei 1050 °C.	77
5.22	Beispielhafte Rasterelektronenmikroskopaufnahmen, die einen Orientierungskontrast innerhalb eines Kornes zeigen: a) mithilfe des GAD-Detektors im Feinvakuum aufgenommenes Rückstreuelektronenbild. b) das Rückstreuelektronenbild einer weiteren Probenstelle im Hochvakuum mit dem CBS-Detektor.	78
5.23	Hochtemperatur Röntgen-Pulverdiffraktogramm für Ba_2CuWO_6 mit $x = 0$	79
5.24	Temperaturabhängige Gitterkonstanten und Phasenübergangstemperaturen für $\text{Ba}_2\text{CuW}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ mit $x = \{0, 0,1, 0,2, 0,3\}$	80
5.25	Temperatur für den Phasenübergang zur Jahn-Teller verzerrten tetragonalen Kristallstruktur	81
5.26	Der spezifischer Widerstand der gesinterten $\text{Ba}_2\text{CuW}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ -Proben abhängig vom Anteil an Molybdän.	82
5.27	Die Absorption der kalzinierten und gepressten $\text{Ba}_2\text{CuW}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ -Grünkörper abhängig vom Anteil an Molybdän, sowie die daraus bestimmte optische Bandlücke.	83
5.28	Einflüsse der thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Dünnschicht im Verhältnis zum Substrat.	85
5.29	Röntgen-Pulverdiffraktogramme in Bragg-Brentano-Geometrie der laserablatierten Dünnschichten von $\text{BaCu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$	86
5.30	Röntgen-Pulverdiffraktogramme in Bragg-Brentano-Geometrie der laserablatierten Dünnschichten von Ba_2CuWO_6	87
5.31	Energiedispersive Röntgespektroskopie an Dünnschichten mit $\text{BaCu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ und Ba_2CuWO_6	88
5.32	Mikrostruktur der Dünnschichten im Rasterelektronenmikroskop	89
5.33	Die Absorptionskoeffizienten der Dünnschichtabsorber für Ba_2CuWO_6 und $\text{Ba}_2\text{CuW}_{0,7}\text{Mo}_{0,3}\text{O}_6$	91

5.34	Photoelektronenspektroskopiemessung der Dünnschichten an Luft für $\text{BaCu}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ und $\text{BaCu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, sowie Ba_2CuWO_6 und $\text{Ba}_2\text{CuW}_{0,7}\text{Mo}_{0,3}\text{O}_6$	93
5.35	Photolumineszenzmessungen bei 72 K für Ba_2CuWO_6	94
5.36	Rasterelektronenmikroskopaufnahme des Querschnitts einer funktionierenden Dünnschichtsolarzelle.	96
5.37	Stromdichte-Spannung-Kennlinien der Solarzellen mit dem Absorber $\text{BaCu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ und Ba_2CuWO_6	98
5.38	Externe Quanteneffizienzmessungen für $\text{Ba}_2\text{CuW}_{0,7}\text{Mo}_{0,3}\text{O}_6$ und Ba_2CuWO_6	99
5.39	Einflussgrößen des Herstellungsprozesses auf die optischen und elektrischen Eigenschaften der Dünnschichten dargestellt in einem Ishikawa-Diagramm.	102
5.40	Modell der besetzten und unbesetzten elektronischen Zustände am Bandübergang für das Mischkristallsystem $\text{BaCu}_{1/3}\text{M}_{2/3}^{5+}\text{O}_3$	104
5.41	Modell der besetzten und unbesetzten elektronischen Zustände am Bandübergang für das Materialsystem $\text{Ba}_2\text{CuM}^{6+}\text{O}_6$	105
A.1	Gemessener Temperaturverlauf des Kalzinierofens	113
A.2	Gemessener Temperaturverlauf der Sinteröfen	114

Tabellenverzeichnis

3.1	Ionenradien der verwendeten Elemente nach Shannon. [35, 71] Der Wert für den Ionenradius von Barium mit der Koordinationszahl 6 wird für die Koordinationszahl 12 mit +0,26 Å korrigiert. .	20
3.2	Ausgangsmaterialien für die Synthese und die entsprechende Reinheit der verwendeten Materialien.	22
4.1	Die Elemente und ihre charakteristischen Röntgenstrahlen [97]. Die Anregungsspannung ist geräteseitig auf 30 keV limitiert.	37
5.1.1	Atomare Abstände bestimmt aus den mittels Rietveld-Verfeinerung berechneten Gitterparametern für $\text{BaCu}_{1/3}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_{2/3}\text{O}_3$ mit $x = \{0, 0,3, 0,5, 0,7, 1\}$	54
5.1.2	Kubische Hochtemperaturphase für die Anwendung der Rietveld- Methode für die temperaturabhängige Röntgen-Pulverdiffraktometrie	64
5.2.1	Die atomaren Abstände der einzelnen Atome bestimmt anhand der Rietveld-Methode von Röntgen-Pulverdiffraktogrammen gesinterter $\text{Ba}_2\text{CuW}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ -Proben mit $x \leq 0,3$	73
5.4	Die Elektronegativität der einzelnen Elemente nach Pauling und Allen. [19, 20, 33] Für die effektive Elektronegativität nach Eng et.al. wird die Kernladungszahl durch die Elementarladung der Elektronen geteilt. Dafür werden die jeweiligen Oxidationsstufen der Ionen berücksichtigt.	106

Wissenschaftliche Beiträge

Betreute studentische Arbeiten

- [1] Magdalena Seiler. *Herstellung und Charakterisierung von Bariumtitanat-Bariumkupfertantalat-Mischsystemen*. 2021.
- [2] Sebastian Oschmann. *Herstellung und Charakterisierung von Ba_2CuWO_6 -basierten Perowskitsystemen*. 2021.
- [3] Atiqur Rahman. *Festkörpersynthese von $Ba_2CuMo_xW_{1-x}O_6$ (für $0 \leq x \leq 0,3$)*. 2021.

Journalartikel

- [1] Alexander Deniz Schulz, Max Oliver Schmitt, **Moritz Braun**, Alexander Colsmann, Manuel Hinterstein und Holger Röhm. “Ferroelectricity and Crystal Phases in Mixed-Cation Lead Iodide Perovskite Solar Cells”. In: *Solar RRL* 6.12 (2022), S. 2200808. doi: 10.1002/solr.202200808.
- [2] Joaquín E. Urrutia Gómez, Razan El Khaled El Faraj, **Moritz Braun**, Pavel A. Levkin und Anna A. Popova. “ANDeS: An Automated Nanoliter Droplet Selection and Collection Device”. In: *SLAS Technology* (2023), under review.

Konferenzbeiträge

- [1] **Moritz Braun**, Yohanes Pramudya, Manuel Hinterstein, Susanne Wagner, Michael J. Hoffmann und Wolfgang Wenzel. *Searching for new photovoltaic absorber materials: properties of triple perovskite $Ba_3CuNb_2O_9$* . März 2021, DKG Web-Konferenz.
- [2] **Moritz Braun**, Yohanes Pramudya, Manuel Hinterstein, Susanne Wagner, Alexander Colsmann und Michael J. Hoffmann. *Improved semiconducting properties of Ba_2CuWO_6 for photovoltaics*. März 2022, DKG Web-Konferenz.
- [3] **Moritz Braun**, Susanne Wagner, Alexander Colsmann und Michael J. Hoffmann. *Semiconducting perovskite Ba_2CuWO_6 for photovoltaics (Invited)*. Juli 2022, PACC in Panama City, Panama.
- [4] **Moritz Braun**, Yohanes Pramudya, Susanne Wagner, Manuel Hinterstein und Michael J. Hoffmann. *Band-gap engineering of ABO_3 ($A = Ba$) perovskites by isovalent B-site substitution*. Jan. 2023, EMA in Orlando, USA.
- [5] **Moritz Braun**, Susanne Wagner und Michael J. Hoffmann. *Novel lead-free, ferroelectric $BaCu_{1/3}(Nb_xTa_{1-x})_{2/3}O_3$ perovskites*. März 2023, DKG in Jena, Deutschland.

Quellenverzeichnis

- [1] Martin A. Green u. a. “Solar cell efficiency tables (version 52)”. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 26.7 (Juli 2018), S. 427–436. issn: 10627995. doi: 10.1002/pip.3040.
- [2] Yongzhen Wu u. a. “Thermally Stable MAPbI₃ Perovskite Solar Cells with Efficiency of 19.19% and Area over 1 cm² achieved by Additive Engineering”. In: *Advanced Materials* 29.28 (Juli 2017), S. 1701073. issn: 09359648. doi: 10.1002/adma.201701073.
- [3] Wolfgang Tress u. a. “Interpretation and evolution of open-circuit voltage, recombination, ideality factor and subgap defect states during reversible light-soaking and irreversible degradation of perovskite solar cells”. In: *Energy & Environmental Science* 11.1 (2018), S. 151–165. issn: 1754-5692. doi: 10.1039/C7EE02415K.
- [4] Wolfgang Tress. “Perovskite Solar Cells on the Way to Their Radiative Efficiency Limit - Insights Into a Success Story of High Open-Circuit Voltage and Low Recombination”. In: *Advanced Energy Materials* 7.14 (Juli 2017), S. 1602358. issn: 16146832. doi: 10.1002/aenm.201602358.
- [5] Mozhgan Yavari u. a. “How far does the defect tolerance of lead-halide perovskites range? The example of Bi impurities introducing efficient recombination centers”. In: *Journal of Materials Chemistry A* 7.41 (2019), S. 23838–23853. issn: 2050-7488. doi: 10.1039/C9TA01744E.
- [6] Feng Wang u. a. “Defects engineering for high-performance perovskite solar cells”. In: *npj Flexible Electronics* 2.1 (Aug. 2018), S. 22. issn: 2397-4621. doi: 10.1038/s41528-018-0035-z.

- [7] Wan-Jian Yin, Tingting Shi und Yanfa Yan. “Unusual defect physics in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cell absorber”. In: *Applied Physics Letters* 104.6 (Feb. 2014), S. 063903. issn: 0003-6951. doi: 10.1063/1.4864778.
- [8] Guan-Woo Kim und Annamaria Petrozza. “Defect Tolerance and Intolerance in Metal-Halide Perovskites”. In: *Advanced Energy Materials* 10.37 (Okt. 2020), S. 2001959. issn: 1614-6832. doi: 10.1002/aenm.202001959.
- [9] David Cahen, Leeor Kronik und Gary Hodes. “Are Defects in Lead-Halide Perovskites Healed, Tolerated, or Both?” In: *ACS Energy Letters* 6.11 (Nov. 2021), S. 4108–4114. issn: 2380-8195. doi: 10.1021/acsenenergylett.1c02027.
- [10] Blake P. Finkenauer u. a. “Degradation and Self-Healing in Perovskite Solar Cells”. In: *ACS Applied Materials & Interfaces* 14.21 (Juni 2022), S. 24073–24088. issn: 1944-8244. doi: 10.1021/acsam.2c01925.
- [11] Tobias Leonhard u. a. “Probing the Microstructure of Methylammonium Lead Iodide Perovskite Solar Cells”. In: *Energy Technology* 7.3 (März 2019), S. 1800989. issn: 2194-4288. doi: 10.1002/ente.201800989.
- [12] Holger Röhm u. a. “Ferroelectric Properties of Perovskite Thin Films and Their Implications for Solar Energy Conversion”. In: *Advanced Materials* 31.26 (Juni 2019), S. 1806661. issn: 0935-9648. doi: 10.1002/adma.201806661.
- [13] Alexander Colsmann u. a. “Comment on “ferroelectricity-free lead halide perovskites” by A. Gómez, Q. Wang, A.R. Goñi, M. Campoy-Quiles and A. Abate, *Energy Environ. Sci.*, 2019, 12, 2537”. In: *Energy & Environmental Science* 13.6 (2020), S. 1888–1891.
- [14] Yongtao Liu u. a. “Reply to: on the ferroelectricity of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskites”. In: *Nature materials* 18.10 (2019), S. 1051–1053.
- [15] Daniele Rossi u. a. “On the importance of ferroelectric domains for the performance of perovskite solar cells”. In: *Nano Energy* 48 (2018), S. 20–26.

-
- [16] Thomas Fix. “Oxide and Ferroelectric Solar Cells”. In: *Advanced Micro- and Nanomaterials for Photovoltaics*. Elsevier, 2019, S. 19–34. isbn: 9780128145029. doi: 10.1016/B978-0-12-814501-2.00002-5.
- [17] R. Nechache u. a. “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.
- [18] M. Coll u. a. “Towards Oxide Electronics: a Roadmap”. In: *Applied Surface Science* 482 (Juli 2019), S. 1–93. issn: 01694332. doi: 10.1016/j.apsusc.2019.03.312.
- [19] Linus Pauling. “The Nature Of The Chemical Bond IV: The Energy Of Single Bonds And The Relative Electronegativity Of Atoms”. In: *Journal of the American Chemical Society* 54.9 (Sep. 1932), S. 3570–3582. issn: 0002-7863. doi: 10.1021/ja01348a011.
- [20] Leland C. Allen. “Electronegativity is the average one-electron energy of the valence-shell electrons in ground-state free atoms”. In: *Journal of the American Chemical Society* 111.25 (Dez. 1989), S. 9003–9014. issn: 0002-7863. doi: 10.1021/ja00207a003.
- [21] Zhong-Fei Xu u. a. “s-p orbital hybridization: a strategy for developing efficient photocatalysts with high carrier mobility”. In: *Science Bulletin* 63.8 (Apr. 2018), S. 465–468. issn: 20959273. doi: 10.1016/j.scib.2018.02.020.
- [22] C. N. Berglund und H. J. Braun. “Optical absorption in single-domain ferroelectric barium titanate”. In: *Physical Review* 164.2 (1967), S. 790–799. issn: 0031899X. doi: 10.1103/PhysRev.164.790.
- [23] Charles Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. 15., unveränd. Aufl. München: Oldenbourg Verlag, 2013.
- [24] V. M. Goldschmidt. “Die Gesetze der Kristallochemie”. In: *Die Naturwissenschaften* 14.21 (Mai 1926), S. 477–485. issn: 0028-1042. doi: 10.1007/BF01507527.
- [25] Tudor Baiatu u. a. *Keramik*. Springer-Verlag, 2013.

- [26] Ulrich Muller. *Inorganic structural chemistry*. John Wiley & Sons, 2007.
- [27] Mats Johnsson und Peter Lemmens. “Perovskites and thin films - Crystallography and chemistry”. In: *Journal of Physics Condensed Matter* 20.26 (2008). issn: 09538984. doi: 10.1088/0953-8984/20/26/264001.
- [28] Tuo Shi, Yapeng Chen und Xin Guo. “Defect chemistry of alkaline earth metal (Sr/Ba) titanates”. In: *Progress in Materials Science* 80 (Juli 2016), S. 77–132. issn: 00796425. doi: 10.1016/j.pmatsci.2015.10.002.
- [29] G.V Lewis und C.R.A Catlow. “Defect studies of doped and undoped barium titanate using computer simulation techniques”. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 47.1 (Jan. 1986), S. 89–97. issn: 00223697. doi: 10.1016/0022-3697(86)90182-4.
- [30] F.A. Kröger und H.J. Vink. “Relations between the concentrations of imperfections in solids”. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 5.3 (Mai 1958), S. 208–223. issn: 00223697. doi: 10.1016/0022-3697(58)90069-6.
- [31] Hermann Salmang und Horst Scholze. *Keramik*. Hrsg. von Rainer Telle. Springer Berlin Heidelberg, 2007. isbn: 978-3-540-63273-3. doi: 10.1007/978-3-540-49469-0.
- [32] Ellen Ivers-Tiffée und Waldemar Von Münch. *Werkstoffe der Elektrotechnik*. Bd. 11. Springer-Verlag, 2007.
- [33] Hank W. Eng u. a. “Investigations of the electronic structure of d⁰ transition metal oxides belonging to the perovskite family”. In: *Journal of Solid State Chemistry* 175.1 (Okt. 2003), S. 94–109. issn: 00224596. doi: 10.1016/S0022-4596(03)00289-5.
- [34] W. Y. Ching, Yong Nian Xu und K. W. Wong. “Ground-state and optical properties of Cu₂O and CuO crystals”. In: *Physical Review B* 40.11 (1989), S. 7684–7695. issn: 01631829. doi: 10.1103/PhysRevB.40.7684.
- [35] Michael Binnewies u. a. *Allgemeine und Anorganische Chemie*. Bd. 58. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, Jan. 2016, S. 307. isbn: 978-3-662-45066-6. doi: 10.1007/978-3-662-45067-3.

- [36] Vamshi Mohan Katukuri. “Quantum chemical approach to spin-orbit excitations and magnetic interactions in iridium oxides”. Diss. Saechsische Landesbibliothek-Staats-und Universitaetsbibliothek Dresden, 2015.
- [37] Ingolf V. Hertel und C.-P. Schulz. *Atome, Moleküle und optische Physik 2*. Springer-Lehrbuch. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010. isbn: 978-3-642-11972-9. doi: 10.1007/978-3-642-11973-6.
- [38] Si Wei Zhang, Robert F. Dunn und Alfred Y. Lee. *Solid-state properties*. 2018, S. 203–227. isbn: 9783527801763. doi: 10.1002/9783527801756.ch9.
- [39] Siegfried Hunklinger und Christian Enss. *Solid State Physics*. De Gruyter, Mai 2022, S. 404. isbn: 9783110666502. doi: 10.1515/9783110666502.
- [40] Shi Liu u. a. “Ferroelectric Domain Wall Induced Band Gap Reduction and Charge Separation in Organometal Halide Perovskites”. In: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 6.4 (Feb. 2015), S. 693–699. issn: 1948-7185. doi: 10.1021/jz502666j.
- [41] Anthony J. Moulson und John M. Herbert. *Electroceramics: materials, properties, applications*. John Wiley & Sons, Apr. 2003. isbn: 9780471497479. doi: 10.1002/0470867965.
- [42] D. M. Smyth. *The defect chemistry of metal oxides*. 1st edition. New York: Oxford University Press, 2000.
- [43] M. A. Jalaja und Soma Dutta. “Ferroelectrics and multiferroics for next generation photovoltaics”. In: *Advanced Materials Letters* 6.7 (Juli 2015), S. 568–584. issn: 0976397X. doi: 10.5185/amlett.2015.5878.
- [44] Mohamed N. Rahaman. *Sintering of Ceramics*. Taylor and Francis Group. CRC Press, 2008.
- [45] W. Shockley und W. T. Read. “Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons”. In: *Physical Review* 87.5 (Sep. 1952), S. 835–842. issn: 0031-899X. doi: 10.1103/PhysRev.87.835.
- [46] Wolfgang Tress. *Organic Solar Cells*. Bd. 208. Springer Series in Materials Science 12. Cham: Springer International Publishing, 2014, P–458–P–464. isbn: 978-3-319-10096-8. doi: 10.1007/978-3-319-10097-5.

- [47] H.A. Jahn and E. Teller. “Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States I - Orbital Degeneracy”. In: *Proc. R. Soc. London* 161 (1937), S. 220–235.
- [48] Evan. plot Hydrogen Atom Molecular Orbital, MATLAB Central File Exchange. Retrieved January 10, 2023. [2023, January 11]. 2023.
- [49] E. A. Moore und Rob Janes. *Metal-Ligand Bonding*. 3rd edition. Royal Society of Chemistry, 2007.
- [50] P. Reinen, H. O. Wellern und J. Wegwerth. “Jahn-Teller-type phase transitions in oxide ceramics and other solids with Cu(II) - From the viewpoint of a solid state chemist”. In: *Zeitschrift für Physik B-Condensed Matter* 104.4 (1997), S. 595–600. issn: 07223277. doi: 10.1007/s002570050494.
- [51] J.D. Dunitz und L.E. Orgel. “Electronic properties of transition-metal oxides—I”. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 3.1-2 (Jan. 1957), S. 20–29. issn: 00223697. doi: 10.1016/0022-3697(57)90043-4.
- [52] Malcolm E. Lines und Alastair M. Glass. *Principles and applications of ferroelectrics and related materials*. The international series of monographs on physics. Oxford: Clarendon Press, 1977. isbn: 0198512864.
- [53] Li-Li Zhang und Yi-Neng Huang. “Theory of relaxor-ferroelectricity”. In: *Scientific Reports* 10.1 (März 2020), S. 5060. issn: 2045-2322. doi: 10.1038/s41598-020-61911-5.
- [54] Sami Vasala und Maarit Karppinen. “ $A_2B'B''O_6$ perovskites: A review”. In: *Progress in Solid State Chemistry* 43.1-2 (Mai 2015), S. 1–36. issn: 00796786. doi: 10.1016/j.progsolidstchem.2014.08.001.
- [55] Tanmoy Maiti, R. Guo und A. S. Bhalla. “Evaluation of experimental resume of $BaZr_xTi_{1-x}O_3$ with perspective to ferroelectric relaxor family: An overview”. In: *Ferroelectrics* 425.1 (2011), S. 4–26. issn: 00150193. doi: 10.1080/00150193.2011.644168.

- [56] Fei Li u. a. “Local Structural Heterogeneity and Electromechanical Responses of Ferroelectrics: Learning from Relaxor Ferroelectrics”. In: *Advanced Functional Materials* 28.37 (Sep. 2018), S. 1801504. issn: 1616-301X. doi: 10.1002/adfm.201801504.
- [57] R. G. Rhodes. “Barium titanate twinning at low temperatures”. In: *Acta Crystallographica* 4.2 (März 1951), S. 105–110. issn: 0365-110X. doi: 10.1107/S0365110X51000374.
- [58] Sonali Saha, T.P. Sinha und Abhijit Mookerjee. “Electronic structure, chemical bonding, and optical properties of paraelectric BaTiO₃”. In: *Physical Review B* 62.13 (Okt. 2000), S. 8828–8834. issn: 0163-1829. doi: 10.1103/PhysRevB.62.8828.
- [59] Eleicer Ching-Prado. “Stress dependence of structure, electronic and optical properties of BaTiO₃ from WC, VdW-DF-C09 and HSE functional calculations”. In: *Ferroelectrics* 535.1 (Okt. 2018), S. 171–182. issn: 0015-0193. doi: 10.1080/00150193.2018.1474664.
- [60] G. Blasse. “New compounds with perovskite-like structures”. In: *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 27.5 (Mai 1965), S. 993–1003. issn: 00221902. doi: 10.1016/0022-1902(65)80409-2.
- [61] Claudia Malerba u. a. “Absorption coefficient of bulk and thin film Cu₂O”. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95.10 (2011), S. 2848–2854. issn: 09270248. doi: 10.1016/j.solmat.2011.05.047.
- [62] A. Lakshmanan, Zachariah C. Alex und S.R. Meher. “Recent advances in cuprous oxide thin film based photovoltaics”. In: *Materials Today Sustainability* 20 (2022), S. 100244. issn: 2589-2347. doi: <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2022.100244>.
- [63] Yu.N. Venevtsev. “Ferroelectric family of barium titanate”. In: *Materials Research Bulletin* 6.10 (Okt. 1971), S. 1085–1095. issn: 00255408. doi: 10.1016/0025-5408(71)90088-2.
- [64] A.G. Kapyshev, V.V. Ivanova und Y.N. Venevzev. “The kinetics of equilibrium restoration in barium titanate ceramics.” In: 167 (1966), S. 564–565.

- [65] E.G. Fesenko u. a. "The kinetics of equilibrium restoration in barium titanate ceramics." In: 28 (1992), S. 2153–2155.
- [66] Shashank Priya, Akira Ando und Yukio Sakabe. "Nonlead perovskite materials: $\text{Ba}(\text{Li}_{1/4}\text{Nb}_{3/4})\text{O}_3$ and $\text{Ba}(\text{Cu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ". In: *Journal of Applied Physics* 94.2 (Juli 2003), S. 1171–1177. issn: 0021-8979. doi: 10.1063/1.1585121.
- [67] W. Zhang u. a. "Ferroelectric perovskite-type barium copper niobate: $\text{BaCu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ". In: *Journal of Solid State Chemistry* 179.12 (Dez. 2006), S. 4052–4055. issn: 00224596. doi: 10.1016/j.jssc.2006.08.008.
- [68] H. Langbeln. " CuX_2O_6 and $\text{Ba}_3\text{CuX}_2\text{O}_9$ (X = Nb, Ta): influence of the preparation conditions on phase formation and phase composition". In: *Solid State Ionics* 101-103.PART 1 (Nov. 1997), S. 579–584. issn: 01672738. doi: 10.1016/S0167-2738(97)84086-6.
- [69] Shyamashis Das u. a. "Designing a Lower Band Gap Bulk Ferroelectric Material with a Sizable Polarization at Room Temperature". In: *ACS Energy Letters* 3.5 (Mai 2018), S. 1176–1182. issn: 2380-8195. doi: 10.1021/acsenenergylett.8b00492.
- [70] Zbigniew Tylczyński. "A collection of 505 papers on false or unconfirmed ferroelectric properties in single crystals, ceramics and polymers". In: *Frontiers of Physics* 14.6 (Dez. 2019), S. 63301. issn: 2095-0462. doi: 10.1007/s11467-019-0912-5.
- [71] Robert D. Shannon. "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides". In: *Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography* 32.5 (1976), S. 751–767.
- [72] D. Reinen und H. Weitzel. "Die Kristallstrukturen Cu^{2+} -haltiger oxidischer Elpasolithe - Neutronenbeugungsuntersuchungen an den Kristallpulvern". In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 424.1 (Juli 1976), S. 31–38. issn: 0044-2313. doi: 10.1002/zaac.19764240107.

- [73] Daisuke Iwanaga, Yoshiyuki Inaguma und Mitsuru Itoh. "Crystal Structure and Magnetic Properties of B-Site Ordered Perovskite-type Oxides A_2CuBO_6 ($A = Ba, Sr$; $B = W, Te$)". In: *Journal of Solid State Chemistry* 147.1 (1999), S. 291–295.
- [74] Ralf-Peter Herber und Gerold A. Schneider. "Surface displacements and surface charges on Ba_2CuWO_6 and $Ba_2Cu_{0.5}Zn_{0.5}WO_6$ ceramics induced by local electric fields investigated with scanning-probe microscopy". In: *Journal of Materials Research* 22.1 (Jan. 2007), S. 193–200. issn: 0884-2914. doi: 10.1557/jmr.2007.0030.
- [75] D. Reinen und C. Friebe. *Local and cooperative Jahn-Teller interactions in model structures*. Struct. Bond. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1979, S. 37.
- [76] Erbing Hua u. a. "Double perovskite compounds A_2CuWO_6 ($A = Sr$ and Ba) with p-type semiconductivity for photocatalytic water oxidation under visible light illumination". In: *Inorganic Chemistry Frontiers* 6.8 (2019), S. 2096–2103. issn: 2052-1553. doi: 10.1039/C9QI00675C.
- [77] S. Vasala u. a. "Synthesis and characterization of $Sr_2Cu(W_{1-x}Mo_x)O_6$: A quasi-two-dimensional magnetic system". In: *Chemistry of Materials* 24.14 (2012), S. 2764–2774. issn: 08974756. doi: 10.1021/cm301154n.
- [78] A. I. Gusev und A. S. Kurllov. "Production of nanocrystalline powders by high-energy ball milling: model and experiment". In: *Nanotechnology* 19.26 (Juli 2008), S. 265302. issn: 0957-4484. doi: 10.1088/0957-4484/19/26/265302.
- [79] Lothar Spieß u. a. *Methoden der Röntgenbeugung*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2019, S. 167–234. isbn: 9783834812193. doi: 10.1007/978-3-8348-8232-5_5.
- [80] W.H. Bragg und W.L. Bragg. "The reflection of X-rays by crystals". In: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 88.605 (Juli 1913), S. 428–438. issn: 0950-1207. doi: 10.1098/rspa.1913.0040.

- [81] P. Scherrer. “Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen”. In: *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse* 26 (1918), S. 98–100.
- [82] Moritz Braun. *Dotiertes Bariumtitanat als Absorber in Solarzellen*. Masterarbeit. Karlsruhe, Deutschland, 2020.
- [83] H. M. Rietveld. “Line profiles of neutron powder diffraction peaks for structure refinement”. In: *Acta Crystallographica* 22.1 (Jan. 1967), S. 151–152. issn: 0365-110X. doi: 10.1107/S0365110X67000234.
- [84] H. M. Rietveld. “A profile refinement method for nuclear and magnetic structures”. In: *Journal of Applied Crystallography* 2.2 (Juni 1969), S. 65–71. issn: 00218898. doi: 10.1107/S0021889869006558.
- [85] Robert Alan Young. *The rietveld method*. Bd. 5. International union of crystallography, 1993.
- [86] Brian H. Toby. “R factors in Rietveld analysis: How good is good enough?”. In: *Powder Diffraction* 21 (2006), S. 67–70. issn: 0885-7156. doi: 10.1154/1.2179804.
- [87] R. E. Dinnebier und S. J. L. Billinge, Hrsg. *Powder Diffraction. Theory and Practice*. The Royal Society of Chemistry, 2008, S. 001–582. isbn: 978-0-85404-231-9. doi: 10.1039/9781847558237.
- [88] Juan Rodríguez-Carvajal. “Fullprof”. In: *CEA/Saclay, France* (2001).
- [89] Juan Rodríguez-Carvajal. “An introduction to the program FullProf”. In: *Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS)* (2001).
- [90] L. W. Finger, D. E. Cox und A. P. Jephcoat. “A correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence”. In: *Journal of Applied Crystallography* 27.6 (Dez. 1994), S. 892–900. issn: 00218898. doi: 10.1107/S0021889894004218.
- [91] Juan Rodríguez-Carvajal. *An introduction to the program FullProf 2000*. CEA/Saclay, 91191 Gif sur Yvette Cedex, FRANCE, Juli 2001.

- [92] Joseph I. Goldstein u. a. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. New York, NY: Springer New York, 2018, S. 65–91. isbn: 978-1-4939-6674-5. doi: 10.1007/978-1-4939-6676-9.
- [93] T. E. Everhart und R. F. M. Thornley. “Wide-band detector for microampere low-energy electron currents”. In: *Journal of Scientific Instruments* 37.7 (Juli 1960), S. 246–248. issn: 0950-7671. doi: 10.1088/0950-7671/37/7/307.
- [94] Hendrix Demers u. a. “Three-dimensional electron microscopy simulation with the CASINO Monte Carlo software”. In: *Scanning* 33.3 (2011), S. 135–146.
- [95] F. Eggert und W. Scholz. “A rapid deconvolution method based on the bayesian theorem applied to energy dispersive X-ray emission analysis”. In: *physica status solidi (a)* 88.2 (1985), K123–K125.
- [96] E. Lifshin, M.F. Ciccarelli und R.B. Bolon. “Proceedings 8th international conference on X-ray optics and microanalysis”. In: *Beaman DR, Ogilvie RE, Wittry DB (eds), Pendell, Midland* 141 (1980).
- [97] R.D. Deslattes und E.G. Kessler Jr. et alt. *X-ray Transition Energies (version 1.2)*. [Online] Available: <http://physics.nist.gov/XrayTrans> [2020/04/15]. National Institute of Standards und Technology, Gaithersburg, MD, 2005.
- [98] Franz J. Giessibl. “Advances in atomic force microscopy”. In: *Reviews of Modern Physics* 75.3 (Juli 2003), S. 949–983. issn: 0034-6861. doi: 10.1103/RevModPhys.75.949.
- [99] Bert Voigtländer. *Atomic Force Microscopy*. NanoScience and Technology. Cham: Springer International Publishing, 2019, S. 69–86. isbn: 978-3-030-13653-6. doi: 10.1007/978-3-030-13654-3.
- [100] Elisabeth Soergel. “Piezoresponse force microscopy (PFM)”. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 44.46 (Nov. 2011), S. 464003. issn: 0022-3727. doi: 10.1088/0022-3727/44/46/464003.
- [101] Paul Kubelka und Franz Munk. “An article on optics of paint layers”. In: *Z. Tech. Phys* 12.593-601 (1931), S. 259–274.

- [102] Paul Kubelka. “New Contributions to the Optics of Intensely Light-Scattering Materials Part I”. In: *Journal of the Optical Society of America* 38.5 (Mai 1948), S. 448. issn: 0030-3941. doi: 10.1364/JOSA.38.000448.
- [103] Paul Kubelka. “New Contributions to the Optics of Intensely Light-Scattering Materials. II: Nonhomogeneous Layers”. In: *Journal of the Optical Society of America* 44.4 (Apr. 1954), S. 330. issn: 0030-3941. doi: 10.1364/JOSA.44.000330.
- [104] Michael L. Myrick u. a. “The Kubelka-Munk Diffuse Reflectance Formula Revisited”. In: *Applied Spectroscopy Reviews* 46.2 (Feb. 2011), S. 140–165. issn: 0570-4928. doi: 10.1080/05704928.2010.537004.
- [105] W. Groth. “Zur Theorie von Kubelka - Munk”. In: (1963), S. 3–12.
- [106] N. T. Melamed. “Optical Properties of Powders. I: Optical Absorption Coefficients and the Absolute Value of the Diffuse Reflectance. II: Properties of Luminescent Powders”. In: *Journal of Applied Physics* 34.3 (März 1963), S. 560–570. issn: 0021-8979. doi: 10.1063/1.1729309.
- [107] Peter D. Johnson. “Optical Absorption and Diffuse Reflectance of Powders”. In: *Journal of Applied Physics* 35.2 (Feb. 1964), S. 334–336. issn: 0021-8979. doi: 10.1063/1.1713311.
- [108] Andrew T. Young. “Rayleigh scattering”. In: *Applied Optics* 20.4 (Feb. 1981), S. 533. issn: 0003-6935. doi: 10.1364/AO.20.000533.
- [109] Gustav Mie. “Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen”. In: *Annalen der Physik* 330.3 (1908), S. 377–445. issn: 00033804. doi: 10.1002/andp.19083300302.
- [110] Michael Gaft, Renata Reisfeld und Gerard Panczer. *Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials*. Springer Mineralogy. Cham: Springer International Publishing, 2015. isbn: 978-3-319-24763-2. doi: 10.1007/978-3-319-24765-6.
- [111] Osbel Almora u. a. “Quantifying the Absorption Onset in the Quantum Efficiency of Emerging Photovoltaic Devices”. In: *Advanced Energy Materials* 11.16 (2021). issn: 16146840. doi: 10.1002/aenm.202100022.

- [112] August Beer. “Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten”. In: *Annalen der Physik und Chemie* 162.5 (1852), S. 78–88. issn: 00033804. doi: 10.1002/andp.18521620505.
- [113] Jochen Heyd, Gustavo E. Scuseria und Matthias Ernzerhof. “Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential”. In: *Journal of Chemical Physics* 118.18 (2003), S. 8207–8215. issn: 00219606. doi: 10.1063/1.1564060.
- [114] E. Menéndez-Proupin u. a. “Self-consistent relativistic band structure of the $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite”. In: *Physical Review B* 90.4 (Juli 2014), S. 045207. issn: 1098-0121. doi: 10.1103/PhysRevB.90.045207.
- [115] Atsuhiko Miyata u. a. “Direct measurement of the exciton binding energy and effective masses for charge carriers in organic–inorganic trihalide perovskites”. In: *Nature Physics* 11.7 (Juli 2015), S. 582–587. issn: 1745-2473. doi: 10.1038/nphys3357.
- [116] Paolo Umari, Edoardo Mosconi und Filippo De Angelis. “Relativistic GW calculations on $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ Perovskites for Solar Cell Applications”. In: *Scientific Reports* 4.1 (Mai 2015), S. 4467. issn: 2045-2322. doi: 10.1038/srep04467.
- [117] A. Kramida u. a. NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.10), [Online]. [2023, January 6]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. 2022.
- [118] Maria Teresa Buscaglia u. a. “Synthesis of BaTiO_3 Core-Shell Particles and Fabrication of Dielectric Ceramics with Local Graded Structure”. In: *Chemistry of Materials* 18.17 (Aug. 2006), S. 4002–4010. issn: 0897-4756. doi: 10.1021/cm060403j.
- [119] K.A. Hunnestad u. a. “Characterization of ferroelectric domain walls by scanning electron microscopy”. In: *Journal of Applied Physics* 128.19 (2020). doi: 10.1063/5.0029284.
- [120] L. Vegard. “Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome”. In: *Zeitschrift für Physik* 5.1 (Jan. 1921), S. 17–26. issn: 1434-6001. doi: 10.1007/BF01349680.

- [121] Takashi Fujii. “Correlation of some physical properties and chemical composition of solid solution”. In: *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials* 45.3-4 (1960), S. 370–382.
- [122] Takuya Hiroshima, Kazuhiko Tanaka und Toshio Kimura. “Effects of Microstructure and Composition on the Curie Temperature of Lead Barium Niobate Solid Solutions”. In: *Journal of the American Ceramic Society* 79.12 (Dez. 1996), S. 3235–3242. issn: 00027820. doi: 10.1111/j.1151-2916.1996.tb08100.x.
- [123] Stephen M. Neirman. “The Curie point temperature of $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ solid solutions”. In: *Journal of Materials Science* 23.11 (Nov. 1988), S. 3973–3980. issn: 0022-2461. doi: 10.1007/BF01106823.
- [124] Masaki Azuma u. a. “Rhombohedral-Tetragonal Phase Boundary with High Curie Temperature in $(1-x)\text{BiCoO}_3 - x\text{BiFeO}_3$ Solid Solution”. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 47.9 (Sep. 2008), S. 7579–7581. issn: 0021-4922. doi: 10.1143/JJAP.47.7579.
- [125] E. Chinarro. “Bulk and grain boundary conductivity of $\text{Ca}_{0.97}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ materials”. In: *Solid State Ionics* 160.1-2 (Mai 2003), S. 161–168. issn: 01672738. doi: 10.1016/S0167-2738(03)00151-6.
- [126] Fumitada Iguchi u. a. “Microstructures and grain boundary conductivity of $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_3$ ($x = 0.05, 0.10, 0.15$) ceramics”. In: *Solid State Ionics* 178.7-10 (Apr. 2007), S. 691–695. issn: 01672738. doi: 10.1016/j.ssi.2007.02.019.
- [127] M. Verkerk, B. Middelhuis und A. Burggraaf. “Effect of grain boundaries on the conductivity of high-purity $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ceramics”. In: *Solid State Ionics* 6.2 (März 1982), S. 159–170. issn: 01672738. doi: 10.1016/0167-2738(82)90083-2.
- [128] G. Kortüm, W. Braun und G. Herzog. “Prinzip und Messmethodik der diffusen Reflexionsspektroskopie”. In: *Angewandte Chemie* 75.14 (Juli 1963), S. 653–661. issn: 00448249. doi: 10.1002/ange.19630751402.

- [129] Franz Urbach. “The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic Absorption of Solids”. In: *Physical Review* 92.5 (1953), S. 1324. issn: 0031899X. doi: 10.1103/PhysRev.92.1324.
- [130] G. Koschek und E. Kubalek. “Micron-Scaled Spectral-Resolved Cathodoluminescence of Grains in Bariumtitanate Ceramics”. In: *Physica Status Solidi (a)* 79.1 (Sep. 1983), S. 131–139. issn: 00318965. doi: 10.1002/pssa.2210790114.
- [131] Yun Chen Chung u. a. “Electronic structure and lattice dynamics of $\text{Ba}_2\text{CuTeO}_6$ single crystals”. In: *RSC advances* 10.34 (2020), S. 20067–20072.
- [132] Sami Vasala u. a. “Characterization of magnetic properties of Sr_2CuWO_6 and $\text{Sr}_2\text{CuMoO}_6$ ”. In: *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 89.13 (2014), S. 1–9. issn: 1550235X. doi: 10.1103/PhysRevB.89.134419.
- [133] Yuntong Li und Xiaohua Liu. “Sol-gel synthesis, structure and luminescence properties of $\text{Ba}_2\text{ZnMoO}_6\text{:Eu}^{3+}$ phosphors”. In: *Materials Research Bulletin* 64 (Apr. 2015), S. 88–92. issn: 00255408. doi: 10.1016/j.materresbull.2014.12.041.
- [134] Xim Bokhimi. “Structure of the M_2CuWO_6 System, with $\text{M} = \text{Ba}$ or Sr ”. In: *Powder Diffraction* 7.4 (Dez. 1992), S. 228–230. issn: 0885-7156. doi: 10.1017/S0885715600018789.
- [135] Y.N. Venevtsev u. a. “New Ferroelectrics.” In: 31 (1967), S. 1086–1091.
- [136] M. Paranthaman, K.A. David und T.B. Lindemer. “Phase equilibria of the $\text{MgO-Cu}_2\text{O-CuO}$ system”. In: *Materials Research Bulletin* 32.2 (Feb. 1997), S. 165–173. issn: 00255408. doi: 10.1016/S0025-5408(96)00184-5.
- [137] Donald T. J. Hurle, Hrsg. *Handbook of crystal growth*. Bd. 3, Part A: Thin films and epitaxy: Part A Basic techniques. Amsterdam: North-Holland, 1994. isbn: 0444815562.

- [138] Xie Ziang u. a. “Refractive index and extinction coefficient of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ studied by spectroscopic ellipsometry”. In: *Optical Materials Express* 5.1 (Jan. 2015), S. 29. issn: 2159-3930. doi: 10.1364/OME.5.000029.
- [139] J. Tauc, R. Grigorovici und A. Vancu. “Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium”. In: *physica status solidi (b)* 15.2 (1966), S. 627–637. issn: 03701972. doi: 10.1002/pssb.19660150224.
- [140] Alex Dolgonos, Thomas O. Mason und Kenneth R. Poeppelmeier. “Direct optical band gap measurement in polycrystalline semiconductors: A critical look at the Tauc method”. In: *Journal of Solid State Chemistry* 240 (2016), S. 43–48. issn: 1095726X. doi: 10.1016/j.jssc.2016.05.010.
- [141] Brian D. Viezbicke u. a. “Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system”. In: *physica status solidi (b)* 252.8 (Aug. 2015), S. 1700–1710. issn: 03701972. doi: 10.1002/pssb.201552007.
- [142] Juan-Pablo Correa-Baena u. a. “Identifying and suppressing interfacial recombination to achieve high open-circuit voltage in perovskite solar cells”. In: *Energy & Environmental Science* 10.5 (2017), S. 1207–1212. issn: 1754-5692. doi: 10.1039/C7EE00421D.
- [143] Arthur E. Ferdinand und Michael E. Fisher. “Bounded and inhomogeneous Ising models I: Specific-heat anomaly of a finite lattice”. In: *Physical Review* 185.2 (1969), S. 832.
- [144] Z.X. Tang u. a. “Size-dependent Curie temperature in nanoscale MnFe_2O_4 particles”. In: *Physical Review Letters* 67.25 (1991), S. 3602.
- [145] Otto Mustonen u. a. “Magnetic interactions in the $S = 1/2$ square-lattice antiferromagnets $\text{Ba}_2\text{CuTeO}_6$ and Ba_2CuWO_6 : parent phases of a possible spin liquid”. In: *Chemical Communications* 55.8 (2019), S. 1132–1135. issn: 1359-7345. doi: 10.1039/C8CC09479A.

οὗτος μὲν οἶεται τι εἶδέναι οὐκ εἰδώς,
ἐγὼ δέ,
ὥσπερ οὐν οὐκ οἶδα, οὐδε οἶμαι

Πλάτων - Apologíā Sokrátous

Schriftenreihe des Instituts für Angewandte Materialien

ISSN 2192-9963

Eine vollständige Übersicht der Bände finden Sie im Verlagsshop

- Band 50 Michael Selzer
**Mechanische und Strömungsmechanische Topologie-
optimierung mit der Phasenfeldmethode.**
ISBN 978-3-7315-0431-3
- Band 51 Michael Mahler
**Entwicklung einer Auswertemethode für
bruchmechanische Versuche an kleinen Proben
auf der Basis eines Kohäsivzonenmodells.**
ISBN 978-3-7315-0441-2
- Band 52 Christoph Bohnert
**Numerische Untersuchung des Verformungs- und
Bruchverhaltens von einkristallinem Wolfram auf
mikroskopischer Ebene.**
ISBN 978-3-7315-0444-3
- Band 53 Stefan Guth
**Schädigung und Lebensdauer von Nickelbasislegierungen
unter thermisch-mechanischer Ermüdungsbeanspruchung
bei verschiedenen Phasenlagen.**
ISBN 978-3-7315-0445-0
- Band 54 Markus Klinsmann
**The Effects of Internal Stress and Lithium Transport on
Fracture in Storage Materials in Lithium-Ion Batteries.**
ISBN 978-3-7315-0455-9
- Band 55 Thomas Straub
**Experimental Investigation of Crack Initiation in
Face-Centered Cubic Materials in the High and
Very High Cycle Fatigue Regime.**
ISBN 978-3-7315-0471-9

- Band 56 Maren Lepple
Kupfer- und Eisenoxide als Konversions-Elektrodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien: Thermodynamische und Elektrochemische Untersuchungen.
 ISBN 978-3-7315-0482-5
- Band 57 Stefan Andreas Slaby
Charakterisierung und Bewertung der Zug- und Ermüdungseigenschaften von Mikrobauanteilen aus 17-4PH Edelstahl. Ein Vergleich von mikropulverspritzgegossenem und konventionell hergestelltem Material.
 ISBN 978-3-7315-0484-9
- Band 58 Kumar Ankit
Phase-field modeling of microstructural pattern formation in alloys and geological veins.
 ISBN 978-3-7315-0491-7
- Band 59 Kuo Zhang
Characterization and Modeling of the Ratcheting Behavior of the Ferritic-Martensitic Steel P91.
 ISBN 978-3-7315-0503-7
- Band 60 Nicht erschienen
- Band 61 Fabian Lemke
Untersuchung des Sinterverhaltens von SrTiO_3 unter Berücksichtigung der Defektchemie.
 ISBN 978-3-7315-0510-5
- Band 62 Johannes Kümmel
Detaillierte Analyse der Aufbauschneidenbildung bei der Trockenzerspanung von Stahl C45E mit Berücksichtigung des Werkzeugverschleißes.
 ISBN 978-3-7315-0518-1
- Band 63 László Hagymási
Modellierung der Stoffübertragung beim Niederdruckcarbonitrieren mit Ammoniak und Acetylen.
 ISBN 978-3-7315-0568-6
- Band 64 Reza Eslami
A novel micro-mechanical model for prediction of multiaxial high cycle fatigue at small scales.
 ISBN 978-3-7315-0583-9

- Band 65 Sebastian Schulz
Phase-field simulations of multi-component solidification and coarsening based on thermodynamic datasets.
ISBN 978-3-7315-0618-8
- Band 66 Markus Stricker
Die Übertragung von mikrostrukturellen Eigenschaften aus der diskreten Versetzungsdynamik in Kontinuumsbeschreibungen.
ISBN 978-3-7315-0658-4
- Band 67 Luis Straßberger
Untersuchung und Modellierung des viskoplastischen Verformungsverhaltens oxidpartikelverstärkter Stähle.
ISBN 978-3-7315-0674-4
- Band 68 Mark Wobrock
Microplasticity of idealized single crystalline Ag cantilevers characterized with methods of high resolution.
ISBN 978-3-7315-0682-9
- Band 69 Amritesh Kumar
Micromechanical study on the deformation behaviour of directionally solidified NiAl-Cr eutectic composites.
ISBN 978-3-7315-0694-2
- Band 70 Johannes Hötzer
Massiv-parallele und großskalige Phasenfeldsimulationen zur Untersuchung der Mikrostrukturentwicklung.
ISBN 978-3-7315-0693-5
- Band 71 Thomas Hupfer
Herstellung von LATP für den Einsatz als Festkörperelektrolyt und dessen Eigenschaften.
ISBN 978-3-7315-0702-4
- Band 72 Florentin Pottmeyer
Schädigungsverhalten von in CFK-Laminaten eingebetteten Inserts unter bauteilnahen Beanspruchungen.
ISBN 978-3-7315-0719-2
- Band 73 Andres Höweling
Untersuchung der Hochvoltstabilität und Tiefentladung von dotierten $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Hochvoltspinellen.
ISBN 978-3-7315-0728-4

- Band 74 Tabea Gisela Schwark
Deformation and Fracture Properties of the Soft Magnetic Composite Somaloy 700 3P on Different Length Scales.
ISBN 978-3-7315-0759-8
- Band 75 Klaudia Lichtenberg
Metallmatrixverbunde mit Verstärkungselementen aus metallischem Glas $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{20}\text{Ta}_{20}$ – Herstellung und Charakterisierung.
ISBN 978-3-7315-0782-6
- Band 76 Claudio Findeisen
Charakterisierung und Modellierung von instabilen Metamaterialien.
ISBN 978-3-7315-0869-4
- Band 77 Nilescha Mishra
Influence of strain on the functionality of ink-jet printed thin films and devices on flexible substrates.
ISBN 978-3-7315-0853-3
- Band 78 Simon Werner Bonk
Plastische Verformungsmechanismen in hochgradig kaltgewalzten, ultrafeinkörnigen Wolframblechen.
ISBN 978-3-7315-0878-6
- Band 79 Tim Gräning
Herstellung, Charakterisierung und Optimierung von austenitischen ODS Stählen.
ISBN 978-3-7315-0732-1
- Band 80 Peter Rupp
Herstellung, Prüfung und Modellierung neuartiger hybrider Aluminiumschaum-CFK-Sandwichverbunde.
ISBN 978-3-7315-0880-9
- Band 81 Benjamin Sebastian Ehreiser
Einfluss mechanischer Lasten auf die Herstellung von Stahl-Glaskeramik-Verbunden.
ISBN 978-3-7315-0954-7
- Band 82 Hans Giel
Weiterentwicklung experimenteller Methoden zur Ermittlung thermodynamischer Werkstoffdaten von Lithium-Ionen-Batterien.
ISBN 978-3-7315-0981-3

- Band 83 Anna Trauth
Characterisation and Modelling of Continuous-Discontinuous Sheet Moulding Compound Composites for Structural Applications.
ISBN 978-3-7315-0950-9
- Band 84 Jonas Johannes Hüther
The Impact of Recycling on the Fibre and the Composite Properties of Carbon Fibre Reinforced Plastics.
ISBN 978-3-7315-0983-7
- Band 85 Nicolas A. Mayer
Thermodynamik von Kobaltoxid Anodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien und ihr elektrochemisches Verhalten.
ISBN 978-3-7315-0996-7
- Band 86 Ulrich Führer
Untersuchung und Modellierung des Haltezeiteinflusses auf die zyklische Entfestigung ferritisch-martensitischer Stähle.
ISBN 978-3-7315-0837-3
- Band 87 Ebru Cihan
Structure evolution in tribological interfaces studied by multilayer model alloys.
ISBN 978-3-7315-0999-8
- Band 88 Markus Sudmanns
Entwicklung einer Kontinuumsbeschreibung für die Versetzungsmobilität in Versetzungsnetzwerken.
ISBN 978-3-7315-1001-7
- Band 89 Tao Zhang
Phase-field Modeling of Phase Changes and Mechanical Stresses in Electrode Particles of Secondary Batteries.
ISBN 978-3-7315-1002-4
- Band 90 Markus Ganser
On the Electro-Chemo-Mechanical Coupling in Solid State Batteries and its Impact on Morphological Interface Stability.
ISBN 978-3-7315-1047-5

- Band 91 Michael Kellner
Modellierung mehrkomponentiger Materialsysteme für die Phasenfeldmethode und Analyse der simulierten Mikrostrukturen.
ISBN 978-3-7315-1044-4
- Band 92 Felix Schröckert
Herstellung dünner Folien aus Lithium-Lanthan-Titanat zur Anwendung als Festkörperelektrolyt.
ISBN 978-3-7315-1008-6
- Band 93 Ephraim Schoof
Chemomechanische Modellierung der Wärmebehandlung von Stählen mit der Phasenfeldmethode.
ISBN 978-3-7315-1050-5
- Band 94 Alexander Valentin Brabänder
Registrierende Härtemessung an neutronenbestrahlten Materialien bei hohen Temperaturen.
ISBN 978-3-7315-1097-0
- Band 95 Denny Schmidt
Einfluss der Kompaktierung auf die Elektrodenmikrostruktur und elektrochemische Performance bei Lithium-Ionen-Zellen.
ISBN 978-3-7315-1098-7
- Band 96 Svenja Dittrich
Entwicklung von Siebdruckpasten zur Herstellung von Glaslotfugungen für die Festoxidbrennstoffzelle.
ISBN 978-3-7315-1085-7
- Band 97 Michael Dippon
Bestimmung der Betriebsgrenzen für das Schnellladen von Lithium-Ionen Batterien.
ISBN 978-3-7315-1123-6
- Band 98 Patricia Haremski
Diffusionseigenschaften von Nickel in einer Festoxid-Brennstoffzelle.
ISBN 978-3-7315-1124-3
- Band 99 Florian Wankmüller
Mehrskalige Charakterisierung der Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC).
ISBN 978-3-7315-1142-7

- Band 100 Niklas Russner
Modellgestützte Analyse des Stackbetriebs von Festoxidzellen.
ISBN 978-3-7315-1144-1
- Band 101 Theo Fett, Karl G. Schell, Ethel C. Bucharsky, Gabriele Rizzi, Pascal Hettich, Susanne Wagner, Michael J. Hoffmann
Consequences of hydroxyl generation by the silica/water reaction – Part I: Diffusion and Swelling.
ISBN 978-3-7315-1148-9
- Band 102 Theo Fett, Karl G. Schell, Ethel C. Bucharsky, Gabriele Rizzi, Susanne Wagner, Michael J. Hoffmann
**Consequences of hydroxyl generation by the silica/water reaction – Part II: Global and local Swelling
Part III: Damage and Young's Modulus.**
ISBN 978-3-7315-1159-5
- Band 103 Johannes Dornheim
Modellfreies Lernen optimaler zeitdiskreter Regelungsstrategien für Fertigungsprozesse mit endlichem Zeithorizont.
ISBN 978-3-7315-1158-8
- Band 104 Markus Muth
Grundlagenuntersuchungen an intrinsisch gefertigten lasttragenden FVK/Metall-Hybridträgern.
ISBN 978-3-7315-1161-8
- Band 105 Oleg Birkholz
Modeling transport properties and electrochemical performance of hierarchically structured lithium-ion battery cathodes using resistor networks and mathematical half-cell models.
ISBN 978-3-7315-1172-4
- Band 106 Verena Irene Becker
Modellierung der Mechanik und der effektiven Transporteigenschaften von partikulären Kathoden sowie deren Einfluss auf die elektrochemische Performance von Lithium-Ionen-Batterien.
ISBN 978-3-7315-1174-8
- Band 107 Nikolai Zimmer
Nanoskalige Analytik der Mikrostruktur von hochdosig bestrahltem Beryllium.
ISBN 978-3-7315-1178-6

- Band 108 Francesco Mazzocchi
Development of NbN based Kinetic Inductance Detectors on sapphire and diamond substrates for fusion plasma polarimetric diagnostics.
ISBN 978-3-7315-1181-6
- Band 109 Adrian Schmidt
Multiskalige Modellierung von Lithium-Ionen-Batterien.
ISBN 978-3-7315-1227-1
- Band 110 Maximilian Röhe
Dynamic Model-based Analysis of Oxygen Reduction Reaction in Gas Diffusion Electrodes.
ISBN 978-3-7315-1234-9
- Band 111 Michael Späth
Phasenfeldmodellierung von Bruchbildungs-, Kristallisations- und Auflösungsvorgängen in hydrothermalen Umgebungen.
ISBN 978-3-7315-1242-4
- Band 112 Friedemann Streich
Numerische Modellierung und Simulation von bleifreien Relaxor-Ferroelektrikum-Kompositen.
ISBN 978-3-7315-1259-2
- Band 113 Paul S. Zielonka
Entwicklung und Charakterisierung von Siliziumnitrid-/Siliziumkarbidkompositen für den Einsatz in tribologisch hochbeanspruchten Gleitsystemen.
ISBN 978-3-7315-1269-1
- Band 114 Carsten Bonnekoh
Der Spröd-duktil-Übergang in ultrafeinkörnigem Wolfram.
ISBN 978-3-7315-1264-6
- Band 115 Marcel Heinzmann
Analyse und Modellbildung von PEM-Brennstoffzellen mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie.
ISBN 978-3-7315-1319-3
- Band 116 Felix Sutter
Materiell nichtlineare Kontinuumsmodellierung ferroelektrischer Funktionskeramiken mit piezoelektrischen und flexoelektrischen Eigenschaften.
ISBN 978-3-7315-1337-7

- Band 117 Lukas Schöller
Multiscale Modeling of Curing and Crack Propagation in Fiber-Reinforced Thermosets.
ISBN 978-3-7315-1340-7
- Band 118 Benjamin Hauck
Impedanzbasierte Spannungsprädiktion von Lithium-Ionen-Batterien.
ISBN 978-3-7315-1347-6
- Band 119 Yannick Lingelbach
Application of Data Mining and Machine Learning Methods to Industrial Heat Treatment Processes for Hardness Prediction.
ISBN 978-3-7315-1352-0
- Band 120 Philipp Lied
Steigerung der thermischen Stabilität von warm- und kaltgewalztem Wolfram durch Kalium-Dotierung für die Fusionsenergietechnik.
ISBN 978-3-7315-1356-8
- Band 121 Paul Wilhelm Hoffrogge
Understanding Degradation Phenomena in Solid-Oxide Fuel-Cell Anodes by Phase-Field Modeling and Analytics.
ISBN 978-3-7315-1363-6
- Band 122 Bastian Kraft
Herstellung und Charakterisierung von Nb- und Ta-Al₂O₃-Verbundwerkstoffen für Hochtemperaturanwendungen.
ISBN 978-3-7315-1378-0
- Band 123 Peter Smyrek
Laserinduzierte Plasmaspektroskopie an strukturierten Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Oxid Dickschichtelektroden.
ISBN 978-3-7315-1380-3
- Band 124 Juliane Blarr
Development of Computational, Image Processing and Deep Learning Methods for the Microstructure Characterization of Carbon Fiber Reinforced Polyamide 6 Based on CT Images.
ISBN 978-3-7315-1396-4

- Band 125 Benedikt Marian Scheuring
**Effect of hybridization in CoDico-FRTPs:
Orientation-dependent characterization and analytical
modeling in various climatic conditions.**
ISBN 978-3-7315-1406-0
- Band 126 Moritz Braun
Bleifreie, oxidische Perowskite für die Photovoltaik.
ISBN 978-3-7315-1405-3

KARLSRUHER INSTITUT FÜR TECHNOLOGIE (KIT)
SCHRIFTENREIHE DES INSTITUTS FÜR ANGEWANDTE MATERIALIEN

Dünnschichtsolarzellen sind die vielversprechendste Technologie zur ressourceneffizienten Erzeugung von elektrischer Energie aus Sonnenlicht. Wie eine effiziente Herstellung mit umweltfreundlicheren Materialien kombiniert werden kann, wird in dieser Arbeit eingehend untersucht. Durch ein Materialdesign, das elektronische Defekttoleranz und intrinsische Stabilität verspricht, wird eine neue Materialzusammensetzung oxidischer Perowskite synthetisiert, die für den Anwendungsfall vielversprechende Halbleitereigenschaften aufweist. Dazu werden ausgehend von Metalloxiden und Carbonaten neue Materialverbindungen mittels Festkörpersynthese hergestellt und anschließend mittels gepulster Laserdeposition als dünne Schichten auf leitfähigen, transparenten Substraten abgeschieden. Unter besonderer Berücksichtigung des gewählten Herstellungsverfahrens werden die elektrooptischen Eigenschaften der Dünnschichtsolarzellen bewertet.

ISSN 2192-9963
ISBN 978-3-7315-1405-3

