

Messungen an die Spitze getrieben

Auf der Spur von piezoresponsiven Domänen in Hybridperowskiten

Ilka Hermes und Alexander Klasen

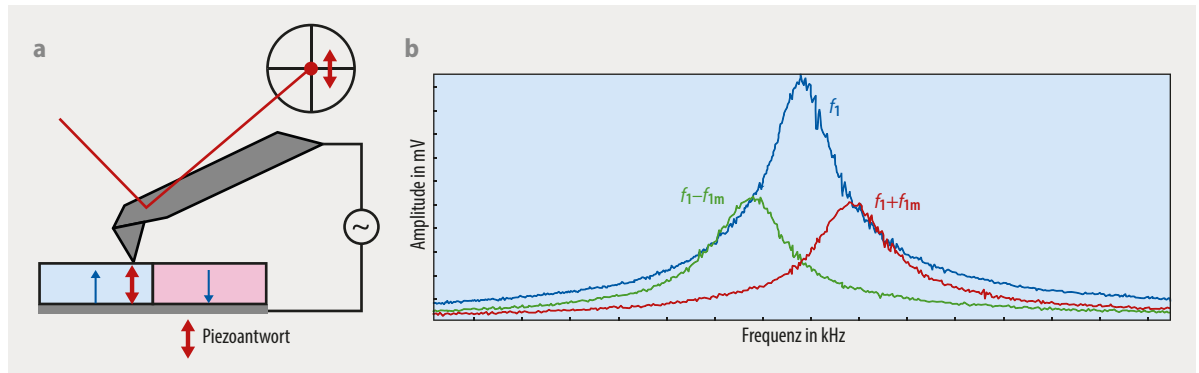


Abb. 1 Bei der piezoelektrischen Kraftmikroskopie rastert ein leitfähiger Cantilever mit definiertem Anpressdruck über eine Oberfläche, während eine Wechsellspannung die Probe periodisch deformiert (a). Die Auslenkung des Cantilevers wird über die Reflexion eines Laserstrahls auf eine ortssensitive Photodiode detektiert und ermöglicht es, die Topographie und die periodische Deformation zu visualisieren. Das Frequenzspektrum zeigt die Wechsellspannungs-Anregung mit der Amplitude der Kontaktresonanz (Frequenz f_1 , blau) und die zwei Seitenbänder (grün und rot) bei $f_1 \pm f_{fm}$ (b).

Hocheffiziente und kostengünstige Perowskit-Solarzellen nutzen ein spezielles Absorbermaterial, in dem ferroelektrische bzw. ferroelastische Eigenschaften vorliegen können. Um diese Eigenschaften nachzuweisen, kommt die piezoelektrische Kraftmikroskopie zum Einsatz, die neben der Topographie auch die elektromechanischen Eigenschaften abbildet.

Methylammoniumbleiiodid (MAPbI₃) kam erstmals 2009 als halbleitender Lichtabsorber in Dünnschicht-Solarzellen zum Einsatz und gilt als vielversprechender Kandidat, um hocheffiziente und kostengünstige Solarmodule zu realisieren [1]. Eine seiner Besonderheiten ist die bei Raumtemperatur tetragonale Perowskit-Struktur. In dieser könnten sich ladungsselektive „Autobahnen“ im Halbleiter formen. [2, 3]. Als Folge würde die dadurch verminderte Rekombination von Ladungsträgern den Weg zu noch

effizienteren Solarzellen ebnen [4]. Allerdings muss MAPbI₃ dazu ferroelektrisch oder ferroelastisch sein. Diese Eigenschaften werden schon länger für MAPbI₃ vermutet und sind für viele andere Perowskit-Strukturen bekannt [4 – 6]. Doch wie lässt sich diese Struktur charakterisieren?

Ferroelektrizität resultiert aus einer Phasenänderung der Kristallsymmetrie. Der Verlust des Symmetriezentrums erzeugt hierbei eine spontane elektrische Polarisation. Dadurch bildet der Kristall parallel orientierte Polarisationsdomänen. Je nach ihrer Ausrichtung können die Domänengrenzen gebundene Ladungen tragen. Kompensieren freie Ladungsträger diese Ladung, bilden sich leitfähige, zweidimensionale „Falten“ im Halbleiter [3]. Bei alternierender Ladung könnten diese im MAPbI₃-Kristall als ladungsselektive Leiterbahnen fungieren. Dies würde die Rekombination im Lichtabsorber reduzieren [4].

Ferroelastizität folgt aus einer Umwandlung von einer kubischen in eine tetragonale Struktur. Die resultierende Verzerrung der Einheitszelle erzeugt Spannungen im Kristall. In der Folge bilden sich Domänen mit alternierend orientierter Einheitszelle aus [3]. Die an den Domänengrenzen entstehenden Defekte können zu einem Verlust der Zentrumssymmetrie und polarisierten Domänengrenzen führen, für die ein ähnlicher Effekt von ladungsselektiven Leiterbahnen auftreten könnte [7].

Messungen an der Spitze

Die Charakterisierung eines solchen ferroelektrischen oder ferroelastischen Verhaltens gestaltet sich mitunter schwierig, da die entsprechenden Effekte auf der Nanometerskala stattfinden. Hierzu bedarf es einer Variante der Rasterkraftmikroskopie, der sog. piezoelektrischen Kraftmikroskopie (PFM), die lokal elektromechanische Eigen-

schaften zeitgleich mit der Topographie mit Nanometer-Auflösung abbilden kann [8, 9]. Um die Topographie zu bestimmen, wird eine sehr spitze Nadel am unteren Ende eines Biegebalkens, dem Cantilever, mit einer definierten Kraft auf die Oberfläche gedrückt und dabei über die Probe gerastert. Zeitgleich wird ein Laserstrahl auf das vordere Ende des Balkens fokussiert und von dort auf eine Photodiode reflektiert (**Abb. 1a**). Biegt sich der Cantilever durch die Änderung der Wechselwirkung mit der Probe, wandert der reflektierte Laserpunkt über die Photodiode und erlaubt es, die Auslenkung des Cantilevers ortsaufgelöst zu verfolgen. Ein Regelkreis misst diese Auslenkung und passt die Höhe relativ zur Oberfläche an, bis der Laserpunkt und damit der Cantilever in seine Ausgangslage zurückkehrt. Die lokale Höhenanpassung des Cantilevers folgt somit der Topographie der gemessenen Oberfläche und visualisiert diese.

Um die elektromechanischen Eigenschaften mittels piezoelektrischer Kraftmikroskopie zu messen, muss der Cantilever zusätzlich leitfähig sein, damit sich zwischen

Spitze und einer Gegenelektrode unterhalb der Probe eine Wechselspannung anlegen lässt (**Abb. 1a**). Ist die Probe ferroelektrisch und damit auch piezoelektrisch, verformt sie sich durch eine angelegte Wechselspannung periodisch. Da die Cantilever-Spitze die Oberfläche berührt, schwingt sie durch die Deformation ebenfalls periodisch. Ein Lock-in-Verstärker bei der gleichen Frequenz der angelegten Wechselspannung misst diese Schwingung, was dem PFM-Messsignal entspricht. Domänen mit einer Polarisierung im rechten Winkel zur Oberfläche weisen eine periodische Deformation auf, die entweder in Phase oder um 180° phasenverschoben zur angelegten Wechselspannung ist [8].

Wenn die Messspitze und Probe in Kontakt sind, gibt es eine Kontaktresonanz, die maßgeblich von den mechanischen Eigenschaften der Probe abhängt. Liegt die Wechselspannung fernab dieser Resonanzfrequenz, oszilliert das PFM-Signal nur schwach und weist ein geringes Signal-Rausch-Verhältnis auf. Anregung bei der Kontaktresonanz hingegen verstärkt das PFM-Signal deutlich [8]. Allerdings können hier

lokale Unterschiede in den nanomechanischen Eigenschaften der Probe die Kontaktresonanz ändern. Diese Änderungen koppeln ungewollt in das PFM-Signal ein. Insbesondere in ferroelastischen Domänen sind starke Inhomogenitäten der nanomechanischen Eigenschaften zu erwarten [10].

Mit einem Regelkreis im „Dual Frequency Resonance Tracking“-Modus (DFRT) ist es möglich, dieses Einkoppeln zu verhindern. Durch Modulation mit einer zusätzlichen Frequenz entstehen zwei Seitenbänder, die der Halbwertsbreite der Kontaktresonanzfrequenz entsprechen (**Abb. 1b**). Während der PFM-Messung vergleicht der zusätzliche Regelkreis die Amplituden der Seitenbänder und hält deren Verhältnis durch Anpassen der Wechselspannungsfrequenz konstant. Damit ist es möglich, lokale Änderungen in der Kontaktresonanz zu messen und auszugleichen sowie potenziell ferroelastische Domänen zu visualisieren.

Kombinierte Messung

Eine solche DFRT-PFM-Messung gelang mit dem Rasterkraft-

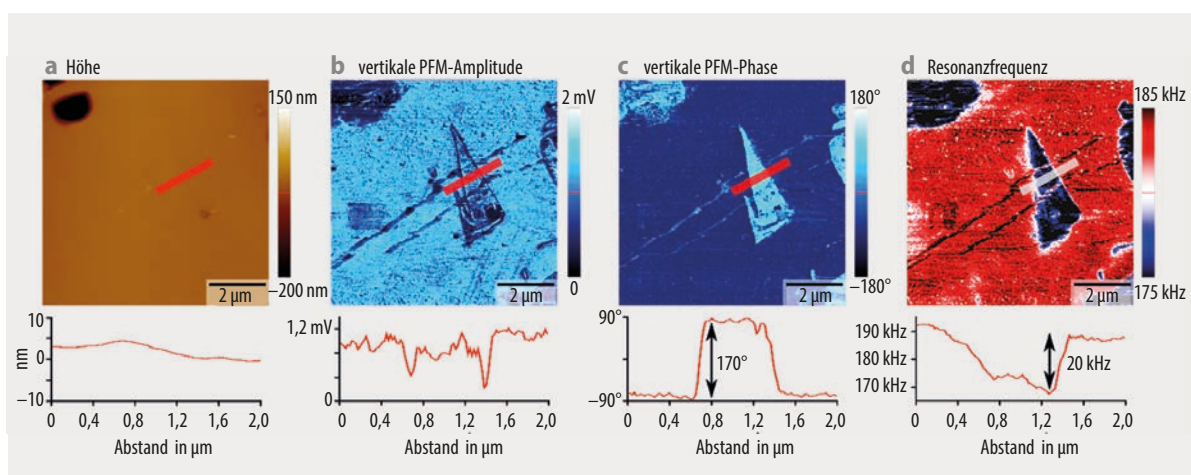


Abb. 2 Die vertikale DFRT-PFM-Messung auf einem mehrere Mikrometer großen MAPbI_3 -Perowskit-Kristall ergibt für die Topographie eine glatte Oberfläche (a). Die PFM-Amplitude weist Minima an den Domänengrenzen auf (b), der 170° -Phasenkontrast in der PFM-Phase ist ein Indiz für eine entgegengesetzte Polarisierung der Domäne zur Umgebung (c). Das DFRT-Frequenzbild visualisiert die lokale Kontaktresonanz (d). Die Frequenzverschiebung von 20 kHz deutet auf nanomechanische Unterschiede zwischen Domäne und Umgebung hin.

mikroskop NX10 der Firma Park Systems, gekoppelt mit einem Lock-in-Verstärker HF2 von Zurich Instruments. Als Probe diente ein mehrere Mikrometer großer, einzelner MAPbI₃-Kristall, der im Messbereich eine sehr glatte Oberfläche mit einem quadratischen mittleren Rauigkeitswert von etwa 1,5 nm aufweist (**Abb. 2**). Die vertikale PFM-Amplitude und -Phase zeigen eine deutliche, dreieckige Domänenstruktur in der Mitte sowie eine weitere Domäne am Rand des Kristalls. Über ein gemittelttes Linienprofil lassen sich ein Phasenkontrast von 170° sowie charakteristische Minima an den Domänengrenzen identifizieren. Beides sind Indikatoren für gegensätzlich orientierte, ferroelektrische Polarisationen.

Darüber hinaus verschiebt sich die Frequenz der Kontaktresonanz um 20 kHz innerhalb der dreieckigen Domäne im Vergleich zur

Umgebung. Da sich die Topographie des Kristalls in diesem Bereich kaum ändert, dürfte die Frequenzverschiebung auf eine Änderung der lokalen mechanischen Eigenschaften zurückgehen. Diese veränderten mechanischen Eigenschaften könnten ein Indikator für ferroelastisches Verhalten sein [6, 11].

Zusammenfassung

Die Kombination eines Park Systems NX 10-Rasterkraftmikroskops mit einem Zurich Instruments HF2-Lock-in-Verstärker erlaubt es mittels „Dual Frequency Resonance Tracking“, Änderungen der Kontaktresonanzfrequenz während PFM zu messen. Der DFRT-Frequenzkanal liefert Informationen über lokale mechanische Eigenschaften und ermöglicht die Charakterisierung potenziell ferroelastischer und ferroelektrischer Domänen in einem MAPbI₃-Kristall.

- [1] A. Kojima et al., J. Am. Chem. Soc. **131**, 6050 (2009)
- [2] C. C. Stoumpos et al., Inorg. Chem. **52**, 9019 (2013)
- [3] A. K. Tagantsev et al., Domains in ferroic crystals and thin films, Springer, New York (2010)
- [4] J. M. Frost et al., Nano Lett. **14**, 2584 (2014)
- [5] J. N. Wilson et al., APL Mater. **7**, 10901 (2019)
- [6] I. M. Hermes et al., J. Phys. Chem. C **120** (2016)
- [7] A. R. Warwick et al., J. Phys. Chem. Lett. **10**, 1416 (2019)
- [8] E. Soergel, J. Phys. D Appl. Phys. **44**, 464003 (2011)
- [9] P. Güthner und K. Dransfeld, Appl. Phys. Lett. **61**, 1137 (1992)
- [10] B. J. Rodriguez et al., Nanotechnology **18**, 475504 (2007)
- [11] E. Strelcov et al., Sci. Adv. Adv. **3**, e1602165 (2017)

Die Autor:innen

Ilka Hermes und **Dr. Alexander Klasen**, Park Systems GmbH, Schildkrötstraße 15, 68199 Mannheim, ihermes@parksystems.com, parksystems.com



Die

Mediadaten 2022

mit Erscheinungs- und Themenplänen
liegen vor.

Bitte anfordern bei:
Äne Anders, aanders@wiley.com

MEDIADATEN





2022
Physik Journal

Überzeugende Lösungen durch
strategische Partnerschaften

www.physik-journal.de

WILEY

Mediadaten 2022