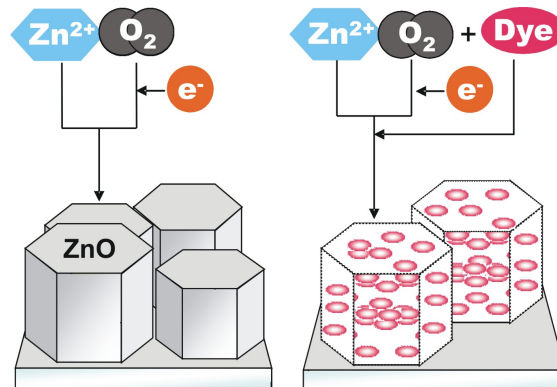


# Elektrochemische Abscheidung von Zinkoxid-Schichten unter dem Einfluss von strukturdirigierenden Additiven für die Anwendung in farbstoffsensibilisierten Solarzellen



Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover  
zur Erlangung des Grades

**Doktor der Naturwissenschaften**  
**Dr. rer. nat.**

genehmigte Dissertation  
von  
Diplom-Chemikerin  
Cathrin Boeckler  
geboren am 11. April 1979 in Hannover



Referent: Prof. Dr. J. Caro  
Koreferent: Prof. Dr. M. Wark  
Tag der Promotion: 04.02.2008





# DANKE

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen ganz herzlich bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Prof. Dr. Jürgen Caro und Dr. Torsten Oekermann danke ich für die Überlassung des interessanten Themas und die wissenschaftliche Betreuung.

Dr. Torsten Oekermann möchte ich außerdem für die ständige Diskussionsbereitschaft und die gute Betreuung während meiner Arbeit danken.

Bei Prof. Dr. Michael Wark bedanke ich mich für die vielen Anregungen zu meiner Arbeit und deren Beurteilung.

Für die Präparation der Proben und die TEM-Aufnahmen bedanke ich mich bei Dr. Armin Feldhoff und Frank Steinbach.

Für die Möglichkeit, an der Gifu University in Japan zu forschen und die japanische Kultur kennenzulernen, danke ich Prof. Dr. Tsukasa Yoshida.

Weiterhin möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Arbeitskreises ganz herzlich für die Unterstützung, die Hilfsbereitschaft und das angenehme Arbeitsklima bedanken, besonders bei Mirko Arnold, Inga Bannat, Yvonne Selk, Katrin Wessels, Frank Steinbach, Britta Seelandt, Julia-Maria Martyncuk, Kerstin Janze, Yvonne Gabbey-Uebe, Stefan Frisch, Daniel Albrecht und Roland Marschall.

Meiner Familie möchte ich ganz herzlich für die moralische Unterstützung während einer nicht immer einfachen Zeit danken. Meinen lieben Freunden danke ich ganz herzlich für entspannende Mittags-, Kaffee-, "Perfekte Dinner"-, Gesprächs- und Laufunden. "Was wir allein nicht schaffen, das schaffen wir dann zusammen."



## Zusammenfassung

Die Herstellung dünner Metalloxid-Schichten erfolgt meist durch Vakuumverfahren wie der chemischen oder physikalischen Dampfphasenabscheidung. Diese Verfahren garantieren eine hohe Reinheit und Homogenität, Nachteile sind die hohen Kosten aufgrund aufwendiger Anlagentechnik und eines hohen Energieverbrauchs. Die elektrochemische Abscheidung ist eine einfache und kostengünstige Alternative zur Herstellung dünner Filme auf leitfähigen Substraten. Das Halbleiteroxid ZnO kann direkt in hoher Kristallinität bei niedrigen Temperaturen aus wässriger  $Zn^{2+}$ -Lösung in Gegenwart geeigneter Oxidationsmittel abgeschieden werden. Die Abscheidung in Gegenwart von Farbstoffen, die über geeignete funktionelle Gruppen mit der ZnO-Oberfläche wechselwirken, führt zur Bildung von ZnO / Farbstoff-Hybridmaterialien. Ein bekanntes Beispiel ist Eosin Y (EY), das als strukturdirigierendes Additiv zur Ausbildung einer porösen ZnO-Struktur führt. Durch Extraktion des Farbstoffs können hochporöse reine ZnO-Filme zur Verwendung in z.B. Farbstoffsolarzellen erhalten werden. Ähnliche Filme, jedoch mit einer anderen kristallographischen Vorzugsorientierung, können mit dem Farbstoff Coumarin 343 (C 343) abgeschieden werden. In dieser Arbeit wurden mit beiden Farbstoffen abgeschiedene ZnO-Filme mit Hilfe von elektrochemischer Impedanzspektroskopie, Röntgendiffraktometrie sowie Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie detailliert in Hinblick auf ihr Kristallwachstum, ihre poröse Struktur und ihre kristallographische Orientierung untersucht. Ein weiterer Aspekt dieser Arbeit war die Variation der strukturdirigierenden Additive mit dem Ziel, neuartige poröse Strukturen und ZnO-basierte Hybridmaterialien für die Verwendung in Farbstoffsolarzellen herzustellen. Der metallorganische Farbstoff 2,9,16,23-Tetrasulfophthalocyaninatnickel (TSPcNi) wurde erfolgreich als erster Farbstoff auch in sehr hohen Konzentration eingesetzt. ZnO / TSPcNi-Filme sind in ihrer Zusammensetzung stufenlos variierbar und zeigen charakteristische Eigenschaften, die über den Farbstoffgehalt eingestellt werden können. Glucuronsäure wurde als Beispiel für ein carboxyliertes Monosaccharid als Additiv eingesetzt und zeigte ähnliche Einflüsse wie die größeren Farbstoffmoleküle. Die Verwendung von anionischen Tensiden ergab konzentrationsabhängig verschiedene poröse ZnO-Strukturen, die detailliert untersucht und beschrieben wurden. Während kationische Tenside allein keinen Einfluss auf die ZnO-Abscheidung zeigten, konnten durch Kombination dieser Tenside mit anionischen Farbstoffen Filme mit deutlich größeren Poren hergestellt werden als beim alleinigen Einsatz der Farbstoffe. Aufgrund von Farbstoff / Tensid-Wechselwirkungen kommt es zur Bildung von größeren Aggregaten, die als Template für Poren in der Größenordnung von 50 nm dienen.

- Elektrochemische Abscheidung - Strukturdirigierende Additive - ZnO-basierte Hybridmaterialien



## Abstract

Fabrication of thin metal oxide films often relies on vacuum methods like chemical or physical vapor deposition. These methods ensure products of high purity and homogeneity. However, their disadvantages are high costs because of extensive manufacturing facilities. Electrochemical deposition displays a promising alternative approach for the fabrication of thin films on conductive substrates. It is a convenient and cost-effective method as no high temperatures, vacuum conditions or other expensive equipments are needed. The semiconductor ZnO can be electrodeposited at low temperatures with high crystallinity from aqueous  $\text{Zn}^{2+}$  solution containing suitable oxidants. In the presence of dye molecules, that can interact with the ZnO surface by suitable functional groups, the formation of ZnO / dye hybrid films is observed. A prominent example is the dye eosin Y (EY), which can act as structure directing additive for the formation of porous ZnO structures. After extraction of the dye by alkaline treatment highly porous pure ZnO films for the use in dye-sensitized solar cells can be obtained. Similar films, but with a different crystallographic orientation, are obtained by applying the dye coumarin 343 (C 343) as additive. In this study, films deposited with both dyes were examined in detail by electrochemical impedance spectroscopy, X-ray diffraction and scanning as well as transmission electron microscopy in view of crystal growth, porous structure and crystallographic orientation. Another aspect under focus was the variation of structure directing additives in the ZnO deposition with the aim of creating novel porous structures and ZnO-based hybrid materials for the use in dye-sensitized solar cells. The metal-organic dye 2,9,16,23-tetrakisulfophthalocyaninatonicel (TSPcNi) was the first dye that was successfully co-deposited at very high concentration in the electrodeposition bath. Electrodeposited ZnO / TSPcNi hybrid films could thereby be varied with respect to their ZnO and dye content in a wide range. The films showed characteristic properties, which could be tuned by the dye content. Glucuronic acid was co-deposited with ZnO as an example for carboxylated monosaccharids. It showed an influence on the film deposition similar to the larger dye molecules. The use of anionic surfactants as structure directing additives led to different porous ZnO structures depending on their concentration. These structures were investigated and described in detail. While cationic surfactants showed no influence on the ZnO structure, the combination of these surfactants with anionic dye molecules resulted in the formation of larger pores. Dye / surfactant interaction led to the formation of larger aggregates, which could act as templates for pores in the dimension of 50 nm. Films with such pore size are suitable for dye-sensitized p-n-cells.

- electrochemical deposition - structure directing additives - ZnO-based hybrid materials



# Inhaltsverzeichnis

1	Einführung und Aufgabenstellung	1
2	Grundlagen und Stand der Forschung	5
2.1	Grundlagen der Photovoltaik . . . . .	5
2.1.1	Das Bändermodell . . . . .	5
2.1.2	Halbleiter . . . . .	6
2.1.3	Photovoltaische Zellen aus Halbleitern . . . . .	7
2.1.4	Farbstoffsensibilisierte Solarzellen . . . . .	9
2.1.5	Externe Quanteneffizienz und Wirkungsgrad von Farbstoff- solarzellen . . . . .	11
2.1.6	Probleme farbstoffsensibilisierter Solarzellen . . . . .	13
2.2	Die elektrochemische Abscheidung dünner Filme . . . . .	14
2.2.1	Grundlegende Konzepte der elektrochemischen Abscheidung	14
2.2.2	Methoden der ZnO-Abscheidung . . . . .	16
2.2.3	Elektrodenanordnungen: Statische Elektrode und rotierende Scheibenelektrode . . . . .	17
2.2.4	Additive in der elektrochemischen Abscheidung . . . . .	19
2.3	ZnO / Eosin Y-Filme . . . . .	21
2.3.1	Die Desorptions-Readsorptionsmethode . . . . .	22
2.3.2	Nanostrukturierte poröse Einkristalle . . . . .	24
2.4	Tenside als strukturdirigierende Agenzien . . . . .	27
3	Ergebnisse und Diskussion	31
3.1	ZnO / Eosin Y und ZnO / Coumarin 343 Filme . . . . .	31
3.1.1	Einführung . . . . .	31
3.1.2	Kapazitätsmessungen an ZnO / EY-Filmen . . . . .	34
3.1.3	Kristallwachstum von ZnO / EY- und ZnO / C 343-Filmen .	36
3.1.4	Kristallographische Orientierung in ZnO / EY- und ZnO / C 343-Filmen . . . . .	40
3.1.5	Zusammenfassung . . . . .	44
3.2	ZnO / TSPcNi-Filme . . . . .	46
3.2.1	Einführung . . . . .	46
3.2.2	Optische Analyse an ZnO / TSPcNi-Filmen . . . . .	49

## Inhaltsverzeichnis

---

3.2.3	Struktur und Morphologie von ZnO / TSPcNi-Filmen . . . . .	50
3.2.4	Untersuchungen zum Filmwachstum von ZnO / TSPcNi-Filmen . . . . .	53
3.2.5	(Photo)-elektrische Eigenschaften von ZnO / TSPcNi-Filmen	56
3.2.6	Zusammenfassung . . . . .	58
3.3	ZnO / Glucuronsäure-Filme . . . . .	59
3.3.1	Einführung . . . . .	59
3.3.2	Einfluss der Monosaccharide als Additive auf die Struktur und die kristallographische Orientierung . . . . .	60
3.3.3	Vergleich mit ZnO / TSPcSi(OH) <sub>2</sub> -Filmen . . . . .	64
3.3.4	Zusammenfassung . . . . .	65
3.4	ZnO / Tensid-Filme . . . . .	67
3.4.1	Einführung . . . . .	67
3.4.2	Die kritische Micellbildungskonzentration unter Abscheidungsbedingungen . . . . .	69
3.4.3	Struktureinfluss von Tensiden auf elektrochemisch abgeschiedenes ZnO . . . . .	72
3.4.4	Zusammenfassung . . . . .	78
3.5	ZnO / EY / Tensid-Filme . . . . .	79
3.5.1	Einführung . . . . .	79
3.5.2	Farbstoff / Tensid-Aggregatbildung in wässriger Lösung . . . . .	81
3.5.3	ZnO-Abscheidung in Gegenwart von NDPC . . . . .	84
3.5.4	Optische Analyse an ZnO / EY / NDPC - Filmen . . . . .	85
3.5.5	Struktur und Morphologie von ZnO / EY / NDPC-Filmen . . . . .	86
3.5.6	Zusammenfassung . . . . .	90
4	Experimenteller Teil . . . . .	93
4.1	Filmherstellung - Die elektrochemische Abscheidung von ZnO . . . . .	93
4.1.1	Das FTO-Substrat . . . . .	93
4.1.2	Elektrochemische Abscheidung an der stationären Elektrode . . . . .	93
4.1.3	Elektrochemische Abscheidung an der rotierenden Scheibenelektrode . . . . .	94
4.1.4	Elektrochemische Abscheidung von ZnO / Farbstoff-Filmen . . . . .	96
4.1.5	Elektrochemische Abscheidung von ZnO / Glucuronsäure-Filmen . . . . .	96
4.1.6	Elektrochemische Abscheidung von ZnO / Tensid-Filmen . . . . .	97
4.1.7	Die elektrochemische Abscheidung von ZnO / Farbstoff / Tensid-Filmen . . . . .	97
4.1.8	Desorption der strukturdirigierenden Agenzien . . . . .	97
4.1.9	Readsorption von Farbstoff . . . . .	97
4.2	Methoden zur Bestimmung der kritischen Micellbildungskonzentration . . . . .	98



4.3	Filmcharakterisierung - Beschreibung der angewendeten Methoden .	100
4.3.1	Röntgenbeugung . . . . .	100
4.3.2	Elektronenmikroskopie . . . . .	102
4.3.3	Energiedispersive Röntgenspektroskopie . . . . .	106
4.3.4	Elektronenbeugung . . . . .	107
4.3.5	UV/vis-Spektroskopie . . . . .	107
4.3.6	Adsorptionsmessungen . . . . .	108
4.3.7	Kapazitätsmessungen . . . . .	109
4.3.8	Mott-Schottky-Analyse . . . . .	110
4.3.9	Bestimmung der Leitfähigkeit . . . . .	111
4.3.10	Bestimmung der Schichtdicke . . . . .	111
4.3.11	Bestimmung der Farbstoffbeladung . . . . .	111
5	Zusammenfassung und Ausblick	113
	Literaturverzeichnis	117
A	Anhang	127
B	Symbolverzeichnis	131
B.1	Lateinische Symbole . . . . .	131
B.2	Griechische Symbole . . . . .	132
B.3	Abkürzungen . . . . .	132



# 1 Einführung und Aufgabenstellung

Dünne Filme aus anorganischen Verbindungen sind vielfältig einsetzbar. Sie finden unter anderem in elektronischen Bauteilen wie Dünnschichttransistoren (TFT, engl. thin film transistor) in Notebook- und Flachbildfernseher-Displays oder als selbstreinigende Beschichtungen für Oberflächen Anwendung.

Die Herstellung solcher Filme erfolgt meist durch Verfahren wie der chemischen (CVD, engl. chemical vapor deposition) oder physikalischen (PVD, engl. physical vapor deposition) Dampfphasenabscheidung. Diese Verfahren garantieren eine hohe Reinheit und Homogenität der Produkte. Ein Nachteil sind die hohen Kosten aufgrund aufwendiger Anlagentechnik und hoher Energieverbräuche.

Die elektrochemische Abscheidung stellt eine kostengünstige und einfache Alternative zur Herstellung dünner Filme dar. In der Abscheidungslösung sind neben der Elektrode, auf der der Film wachsen soll, alle Spezies in ionischer oder molekularer Form enthalten. Wird ein Potential angelegt, können Redoxreaktionen ablaufen und im Idealfall wird das gewünschte Produkt auf der Elektrode abgeschieden. Diese komplexe Chemie in Lösungen, bei der diverse Reaktionen stattfinden können, ist nicht einfach zu kontrollieren. Ein detailliertes Verständnis der Vorgänge ist nötig, um sie so zu beeinflussen, dass das gewünschte Produkt mit den gewünschten Eigenschaften entsteht. Das ist ein entscheidender Grund dafür, dass sich diese Technologie noch nicht vollständig durchgesetzt hat. Trotz dieser Schwierigkeiten wird die elektrochemische Abscheidung bereits in einigen Fällen erfolgreich eingesetzt, so z.B. bei der Abscheidung dünner CdSe- oder CdS-Filme [1]. Daneben können verschiedene Metalloxide wie CdO [2,3], ZrO<sub>2</sub> [4], TiO<sub>2</sub> [5,6] und gemischte Metalloxide [7,8] mit Hilfe der elektrochemischen Abscheidung hergestellt werden. Die elektrochemisch gebildeten amorphen Hydroxide werden in einem anschließenden Calcinationsschritt in die kristallinen Metalloxide überführt. Eine direkte Bildung der kristallinen Phase wird für die Oxide SnO<sub>2</sub> [9], In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [2] und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [10] beschrieben. Ihre Kristallinität kann durch einen anschließenden Calcinationsschritt gesteigert werden. ZnO hingegen kann direkt in hoher Kristallinität bei niedrigen Temperaturen abgeschieden werden. 1996 beschrieben Izaki et al. [11,12] und Peulon et al. [13,14] erstmal unabhängig voneinander eine Methode, dünne kristalline ZnO-Filme elektrochemisch herzustellen. Sie erzeugten in wässriger Zinkionenlösung, durch kathodische Reduktion von Nitrat-Ionen oder gelöstem Sauerstoff, OH<sup>-</sup>-Ionen, die mit Zn<sup>2+</sup>-Ionen zu Zinkhydroxid reagieren. Bei Temperaturen ab 65 °C entsteht daraus durch Dehydratation kristallines ZnO.

## 1 Einführung und Aufgabenstellung

---

Dünne Filme können neben den bereits genannten Anwendungen auch in farbstoffsensibilisierten Solarzellen eingesetzt werden. Gerischer und Tributsch waren 1968 die Ersten, die das Phänomen der Farbstoffsensibilisierung in Hinblick auf Solarzellen in der Literatur beschrieben. Sie verwendeten einen ZnO-Einkristall als Elektrode, den sie in eine Lösung aus Farbstoff und Elektrolyt tauchten [15]. Sie stellten fest, dass der Farbstoff nur als Sensibilisator fungieren kann, wenn er direkt an die Halbleiteroxidoberfläche adsorbiert ist [16]. Trotz eines beschriebenen Wirkungsgrads von 2 % [17] wurde die Forschung an farbstoffsensibilisierten Solarzellen erst im Jahr 1991 intensiviert. Den Durchbruch für diese Technologie erzielten O'Regan und Grätzel mit ihrer Farbstoffsolarzelle, die aus einer porösen nanopartikulären TiO<sub>2</sub>-Schicht aufgebaut ist, an deren Oberfläche eine große Menge Farbstoff adsorbiert werden kann. Mit dieser Art Zelle konnten anfangs bereits Wirkungsgrade von 7 % erreicht werden [18]. Durch die Optimierung des Farbstoffs konnte der Wirkungsgrad auf 10 % gesteigert werden [19]. Der momentane Wirkungsgradrekord liegt bei 11.2 % [20] und farbstoffsensibilisierte Solarzellen sind auf dem besten Weg, eine echte Alternative im Bereich der Solarzellen darzustellen.

Herkömmliche Halbleiterschichten für farbstoffsensibilisierte Solarzellen nach Grätzel werden durch Auftragen einer Schicht aus TiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln auf das Substrat hergestellt. Ein nachfolgender Calcinationsschritt führt zu einem Zusammenwachsen der TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel. Somit können nur temperaturbeständige Substrate eingesetzt werden. Plastiksubstrate, die besonders in Hinblick auf leichte und flexible Solarzellen interessant sind, können mit der Grätzel-Methode nicht beschichtet werden. Um auch temperaturempfindliche Substrate verwenden zu können, bietet sich der Einsatz der elektrochemischen Abscheidung als Niedrigtemperaturverfahren an. Da die direkte elektrochemische Abscheidung von kristallinem TiO<sub>2</sub> bislang große Schwierigkeiten bereitet [21, 22], ist in diesem Fall ZnO das Halbleiteroxid der Wahl.

Der Versuch, an elektrochemisch abgeschiedenem ZnO in einem anschließenden Schritt Farbstoffmoleküle zu adsorbieren, scheiterte an der zu geringen Filmoberfläche. Yoshida et al. erzielten jedoch einen erfolgreichen Einbau des Sensibilisatorfarbstoffs, indem sie ihn direkt in die Abscheidungslösung gaben. Als erstes wurde diese Methode mit dem Metallophthalocyanin-Farbstoff 2,9,16,23-tetrasulfophthalocyaninatozink (TSPcZn) erfolgreich durchgeführt [23]. Danach wurden diverse andere Farbstoffe als Additive in der elektrochemischen Abscheidung eingesetzt. Bei näherer Charakterisierung dieser Filme zeigte sich, dass die Farbstoffe durch den Einbau einen Einfluss auf die Struktur des abgeschiedenen ZnO und dessen kristallographische Orientierung nehmen [23–28].

Ein prominentes Beispiel ist der Xanthenfarbstoff Eosin Y (EY), mit dem poröse ZnO / Eosin Y-Hybridfilme hergestellt werden können [27]. Solche Filme schie-

---

nen aufgrund ihrer porösen Struktur und demnach großen Oberfläche ideal für die Anwendung in farbstoffsensibilisierten Solarzellen. Allerdings zeigten sie enttäuschende Wirkungsgrade, die durch die Farbstoffaggregation im Film erklärt wurden [29]. Die Wirkungsgrade lassen sich deutlich steigern, wenn der gesamte Farbstoff in alkalischer Lösung erst desorbiert und anschließend derselbe oder ein anderer Farbstoff reabsorbiert wird. Mit dem in einem breiten Wellenlängenbereich absorbierenden Indolin-Farbstoff D149 lassen sich auf diese Art und Weise Wirkungsgrade von 5.6 % erzielen [29]. Das stellt ein Rekordwert für Farbstoffsolarzellen dar, die basierend auf einem Niedrigtemperaturverfahren hergestellt wurden. Da Zellen nach Grätzel mit 11.2 % nahezu doppelt so hohe Wirkungsgrade erzielen [20], gilt es, ZnO-basierte Farbstoffzellen weiter zu optimieren. Dabei gibt es drei wesentliche Ansatzpunkte:

1. DER FARBSTOFF: Der Farbstoff muss diverse Voraussetzungen erfüllen. Er muss z.B. über einen breiten Wellenlängenbereich absorbieren, eine günstige Lage der Energieniveaus aufweisen und in der Zelle stabil sein. Besonders die Anbindung an die ZnO-Oberfläche bereitet im Gegensatz zum TiO<sub>2</sub> noch Schwierigkeiten. Ein Ansatz, der hier verfolgt wird, ist die kovalente Anbindung von Eosin Y an die ZnO-Oberfläche über Siloxyfunktionen.
2. DER ELEKTROLYT: Als Elektrolyt wird momentan das Redoxpaar I/I<sub>3</sub><sup>-</sup> am häufigsten verwendet. Allerdings trocknet ein flüssiger Elektrolyt leicht ein oder läuft aus. Daher gehen die Bestrebungen dahin, einen festen Elektrolyten einzusetzen.
3. DAS HALBLEITEROXID: Das ZnO muss eine hohe Porosität und damit eine große Oberfläche aufweisen, um eine hohe Farbstoffbeladung zu ermöglichen. Idealerweise muss das ZnO als Einkristall vom Substrat bis an die Oberfläche aufgewachsen sein, um einen effektiven Elektronentransport durch die Schicht zu gewährleisten.

Besonders der dritte Punkt soll im Rahmen dieser Arbeit untersucht und diskutiert werden; das Halbleiteroxid ZnO und seine elektrochemische Abscheidung in Gegenwart von strukturdirigierenden Additiven. Der Schwerpunkt liegt dabei auf der während der Abscheidung stattfindenden Strukturierung des ZnO durch den Einfluss der Additive.

Das Kapitel 3.1 beschreibt den Aufbau poröser ZnO / EY und ZnO / C 343-Filme, wobei das Hauptaugenmerk auf der Untersuchung der porösen einkristallinen Struktur und ihres Wachstums liegt. Kapitel 3.2 zeigt, dass der Einsatz von Farbstoffen als Additiven nicht zwangsläufig zu porösen ZnO-Filmen führen muss. Mit dem Phthalocyanin-Farbstoff TSPcNi können Hybridfilme mit unterschiedlichen optischen, kristallographischen und (photo)-elektrischen Eigenschaften hergestellt werden. Diese Eigenschaften lassen sich je nach Farbstoffkonzentration in

## 1 Einführung und Aufgabenstellung

---

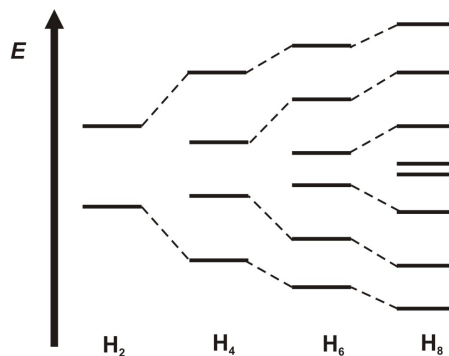
der Abscheidungslösung gezielt einstellen. Kapitel 3.3 behandelt den Einfluss von OH-funktionalisierten Molekülen auf die ZnO-Struktur. Kapitel 3.4 beschäftigt sich mit dem Einsatz von Tensiden als strukturdirigierende Additive. Da Tenside erfolgreich in der Sol-Gel-Synthese von porösen Materialien verwendet werden, soll in diesem Abschnitt geklärt werden, inwieweit die Eigenschaft zur Micellbildung auch in der elektrochemischen Abscheidung zur Porenbildung genutzt werden kann. In Kapitel 3.5 werden die Erkenntnisse verwendet, um unter Ausnutzung von Tensid / Farbstoff-Wechselwirkungen zu größeren Poren zu gelangen. ZnO-Filme mit größeren Poren werden zur Herstellung von p-n-Festkörpersolarzellen benötigt. In diesen Zellen ersetzt das p-typische Material den flüssigen Elektrolyten. Als n-typisches Material kann ZnO verwendet werden, in dessen Poren das p-typische Material abgeschieden wird. Dazu müssen die Poren allerdings hinreichend groß und gut zugänglich sein.

## 2 Grundlagen und Stand der Forschung

### 2.1 Grundlagen der Photovoltaik

#### 2.1.1 Das Bändermodell

Das Bändermodell stammt aus der Molekülorbitaltheorie und liefert Erklärungen der elektrischen Eigenschaften von kristallinen Festkörpern. Es bildet damit eine wichtige Grundlage der Photovoltaik. Abbildung 2.1 zeigt die Bandbildung für den einfachsten Fall einer Kette von Wasserstoffatomen. Wird ein  $H_2$ -Molekül be-

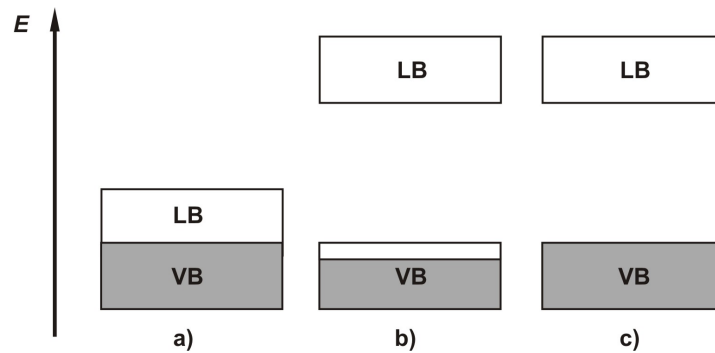


**Abbildung 2.1:** Aufspaltung der Energieniveaus in einer Kette von Wasserstoffatomen in Abhängigkeit von der Kettenlänge.

trachtet, geht das Molekülorbital aus der Kombination der beiden  $1s$ -Atomorbitale hervor. Die Kombination kann entweder in gleicher oder entgegengesetzter Phase sein, das heißt durch Addition oder Subtraktion erfolgen. Die Addition liefert ein gegenüber dem  $1s$ -Atomorbital energetisch tiefer liegendes bindendes Orbital, die Subtraktion ein energetisch höher liegendes antibindendes Orbital. Wird eine Kette von Wasserstoffatomen gebildet, nimmt in der Kette die Zahl der Molekülorbitale zu. Die Aufspaltung zwischen dem tiefsten und höchsten Orbital wächst nur langsam an und nähert sich bei unendlich langen Ketten einem Grenzwert. Wird dieses Modell auf einen Kristall übertragen, bedeutet das, dass es in einem sehr schmalen Energiebereich eine sehr große Anzahl an Energieniveaus gibt. Es gibt also statt eines Satzes diskreter Energieniveaus, Energiebereiche, in denen viele quantenphysikalisch mögliche Zustände existieren. Diese liegen energetisch so dicht beieinander,

## 2 Grundlagen und Stand der Forschung

---



**Abbildung 2.2:** Schematische Darstellung der Energiebänder a) für einen Leiter, bei dem Leitungs- und Valenzband überlappen, b) für einen Leiter mit nur halb gefülltem Valenzband und c) für einen Isolator (mit LB Leitungsband und VB Valenzband).

dass sie als Kontinuum - als Energieband - angesehen werden können. Eine Kette aus Wasserstoffatomen ist ein anschauliches, aber auch ein sehr einfaches Modell, bei dem die Molekülorbitale ausschließlich aus dem 1s-Orbital gebildet werden. Bei den meisten Elementen des Periodensystems müssen außer des 1s-Orbital weitere Orbitale berücksichtigt werden. Dadurch ergeben sich mehrere Energiebänder, die je nach betrachteten Elementen gar nicht, zum Teil oder vollständig überlappen und unterschiedlich mit Elektronen besetzt sind. Als Fermi-Niveau wird dabei der bei  $T = 0$  K höchste mit Elektronen besetzte Energiezustand bezeichnet.

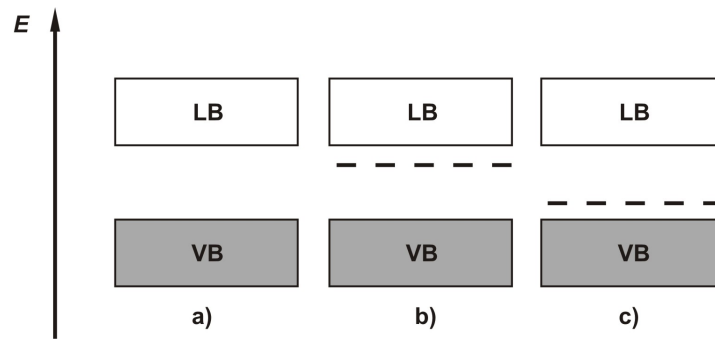
Bei der Betrachtung der elektronischen Eigenschaften eines kristallinen Festkörpers sind vor allem das Valenz- und das Leitungsband von Bedeutung. Das Valenzband ist das höchste vollständig oder teilweise besetzte Energieband. Das energetisch höher liegende unbesetzte oder teilweise besetzte Band wird als Leitungsband bezeichnet. Bei Leitern überlappen Valenz- und Leitungsband wie in Abbildung 2.2 a dargestellt. Elektrische Leitfähigkeit ergibt sich in diesem Falle durch Anregung von Elektronen in höhere unbesetzte Zustände des Leitungsbandes. Oder die elektrische Leitfähigkeit resultiert aus unvollständig besetzten Valenzbändern mit freien elektronischen Zuständen (Abb. 2.2 b). Bei Halbleitern und Isolatoren liegt zwischen beiden Bändern ein Bereich verbotener Energiezustände, die Bandlücke. Bei Isolatoren ist die Bandlücke so groß, dass Elektronen nicht in ein höher gelegenes Band angeregt werden können (Abb. 2.2 c).

Eine ausführliche Beschreibung der hier in Kapitel 2.1.1 kurz vorgestellten Zusammenhänge finden sich in Lehrbüchern zur Festkörperphysik [30, 31].

### 2.1.2 Halbleiter

Nach der klassischen Definition handelt es sich bei Halbleitern um Materialien mit spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten zwischen  $10^{-7}$  und  $100 \text{ Scm}^{-1}$ . Ihre Leit-





**Abbildung 2.3:** Schematische Darstellung der Energiebänder a) für einen Eigenhalbleiter b) für einen n-Typ Halbleiter c) für einen p-Typ Halbleiter (mit LB Leitungsband und VB Valenzband).

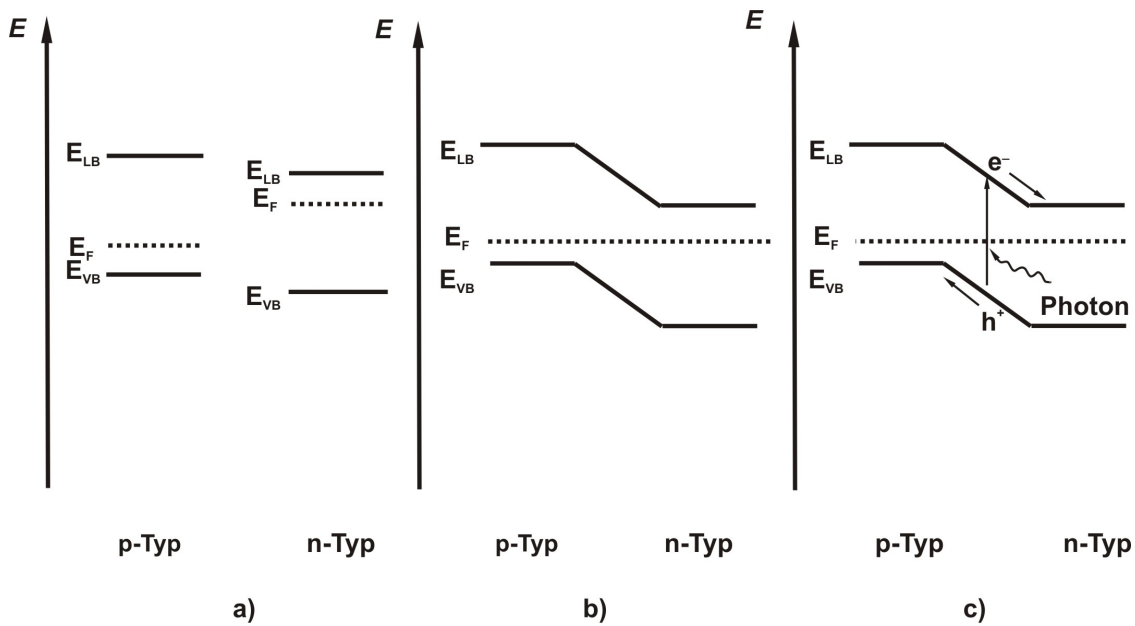
fähigkeit nimmt mit der Temperatur deutlich zu. Dafür liefert das Bändermodell die Erklärung. Danach überlappen bei Halbleitern Valenz- und Leitungsband nicht (Abb. 2.3 a). Die dazwischen liegende Bandlücke liegt im Bereich von 0.3 bis 4 eV. Dieser Energiebetrag ist noch klein genug, um von Elektronen unter bestimmten Umständen überwunden werden zu können. So können Elektronen durch thermische Anregung oder Absorption von Licht angeregt und in das Leitungsband angehoben werden. Außerdem können Halbleiter mit geeigneten Elektronendonatoren oder -akzeptoren, deren Energieniveaus nahe der Bandkanten liegen, dotiert werden. Handelt es sich um besetzte Energieniveaus nahe der Leitungsbandkanten, können Elektronen schon bei Raumtemperatur thermisch angeregt werden und in das Leitungsband gelangen. In diesem Falle spricht man von n-Halbleitern (Abb. 2.3 b). Handelt es sich um unbesetzte Energieniveaus nahe der Valenzbandkante, so werden diese Halbleiter p-Halbleiter genannt (Abb. 2.3 c). Werden Elektronen vom Valenzband in das Akzeptorniveau angeregt, entstehen im Valenzband positive Löcher, Defektelektronen, die als bewegliche Ladungsträger für die elektrische Leitfähigkeit verantwortlich sind.

Eine ausführliche Beschreibung der hier in Kapitel 2.1.2 kurz vorgestellten Zusammenhänge finden sich in Lehrbüchern zur Festkörperphysik [30, 31].

### 2.1.3 Photovoltaische Zellen aus Halbleitern

Photovoltaische Zellen wandeln einfallendes Licht direkt in elektrische Energie um. Dazu wird ein p-typisches mit einem n-typischen Material (Abb. 2.4 a) in Kontakt gebracht. An der Kontaktzone von p- und n-Halbleiter besteht eine Diskontinuität in der Ladungsträgerkonzentration. Dadurch driften Majoritätsladungsträger in das jeweils andere Halbleitermaterial, das heißt, die Elektronen des n-Materials driften in das p-Material, die Löcher des p-Materials in das n-Material. Das da-

## 2 Grundlagen und Stand der Forschung

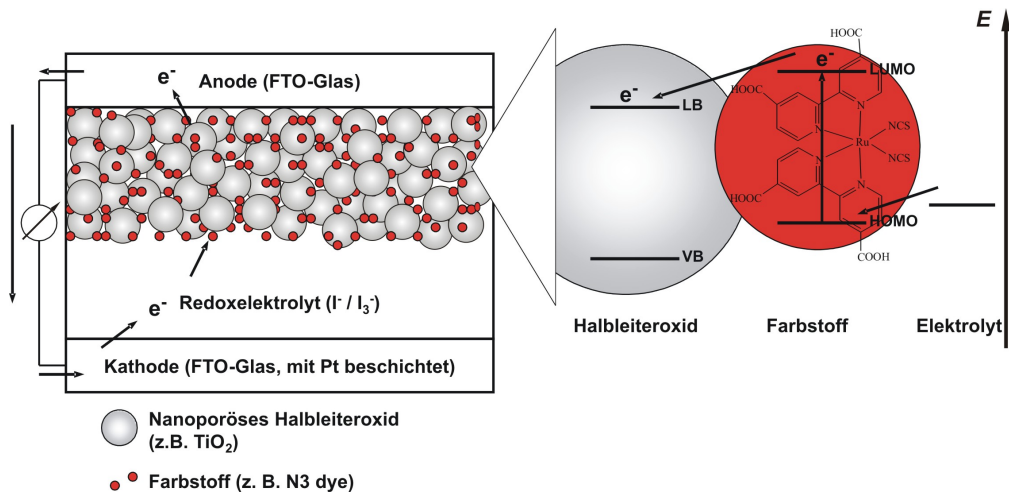


**Abbildung 2.4:** a) Lage der Energiebänder und der Fermi-Niveaus vor dem p-n-Kontakt  
 b) Verbiegung der Energiebänder bei einem p-n-Kontakt und c) Wirkung von Licht auf einen p-n-Kontakt.

durch aufgebaute elektrische Feld wirkt diesem Vorgang entgegen, es stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht ein. Es entsteht eine Raumladungszone an deren Grenze wie in Abbildung 2.4 b dargestellt, das Leitungs- und das Valenzband im p-Halbleiter zu niedrigeren Energie und im n-Halbleiter zu höheren Energien verbogen wird. Die Fermi-Niveaus gleichen sich an. Fällt auf den p-n-Kontakt nun Licht, dessen Energie größer als die Energie der Bandlücke ist, werden Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband angeregt. Diese angeregten Elektronen bewegen sich im elektrischen Feld zum positiv geladenen n-Bereich. Die Löcher im Valenzband bewegen sich dagegen in die p-Zone. Dadurch werden Elektronen und Löcher räumlich voneinander getrennt und eine Rekombination verhindert. Die angeregten Elektronen sind beweglich und können durch einen äußeren Stromkreis in den p-Bereich gelangen. Ein belichteter p-n-Übergang wirkt also als Stromquelle. Das bekannteste Beispiel für photovoltaische Zellen dieser Art ist die n-Si / p-Si-Zelle. Mit monokristallinen Silicium-Solarzellen liegt der höchste im Labor erzielte Wirkungsgrad derzeit bei 24.7 % [32], in der industriellen Produktion bei bis zu 17 %. Entscheidender Nachteil dieser Zellen ist die aufwendige und dadurch teure Herstellung von monokristallinem Silicium. Preiswerter in der Produktion sind polykristalline Silicium-Solarzellen, die maximale Wirkungsgrade von 20.3 % im Labor und von 13-15 % in der industriellen Produktion erreichen [33].

### 2.1.4 Farbstoffsensibilisierte Solarzellen

Farbstoffsensibilisierte Solarzellen unterscheiden sich nicht nur im Aufbau, sondern auch in ihrer Funktionsweise von herkömmlichen p-n-Solarzellen. Sie bestehen aus einem anorganischen Halbleiter, an dessen Oberfläche Farbstoffmoleküle adsorbiert werden. Die bekannteste Zelle dieser Art ist die Grätzel-Zelle, benannt nach Michael Grätzel, der viel Forschungsarbeit auf diesem Gebiet geleistet hat und immer noch leistet [18]. Die klassische Grätzel-Zelle (Abb. 2.5) basiert auf einem leitfähigen



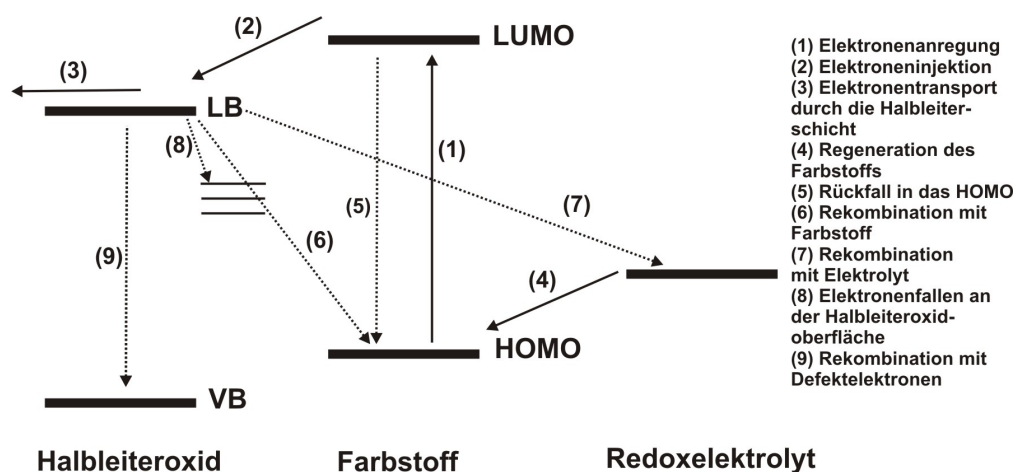
**Abbildung 2.5:** Schematischer Aufbau und Funktionsweise einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle.

higen Glassubstrat, auf das eine Paste aus TiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln in einer dünnen Schicht mit Hilfe der doctor-blading-Methode<sup>1</sup> aufgebracht wird. Ein anschließender Calcinationsschritt ergibt eine stabile TiO<sub>2</sub>-Schicht mit einer hohen Porosität. Die Elektrode besitzt dadurch eine bis zu 1000 mal größere innere Oberfläche als eine entsprechend flache Elektrode, so dass entsprechend mehr Farbstoff im anschließenden Schritt adsorbiert werden kann. Die Gegenelektrode ist ebenfalls ein leitfähiges Glassubstrat, das mit Platin oder Graphit beschichtet wird. Zwischen den Elektroden befindet sich ein Redoxelektrolyt, konventionell wird hier das Redoxpaar Iodid/Triiodid verwendet [18]. In der klassischen Grätzel-Zelle wird mit TiO<sub>2</sub> als Halbleiteroxid gearbeitet, prinzipiell sind aber auch andere Halbleiteroxide wie z.B. ZnO einsetzbar.

Wie in Abbildung 2.5 dargestellt sind die Erzeugung der freien Ladungsträger und deren Transport räumlich voneinander getrennt. Ein Lichteinfall auf die Zelle

<sup>1</sup>Die doctor-blading-Methode ist ein in der Industrie weit verbreiteter Prozess für die Herstellung dünner Schichten. Auf dem Substrat wird ein Beschichtungsmaterial aufgetragen und danach mit Hilfe eines Messers (oder Schabers) der Überschuss von Material entfernt

## 2 Grundlagen und Stand der Forschung



**Abbildung 2.6:** Schematische Darstellung der Transportwege und Rekombinationsmöglichkeiten für Elektronen in Farbstoffsolarzellen. Im Idealfall bewegt sich das Elektron gemäß der durchgezogenen Pfeile, unerwünschte Elektronenwege sind mit gestrichelten Pfeilen gekennzeichnet.

bewirkt die Absorption von Photonen und führt zur Bildung von Elektron-Loch-Paaren in den Farbstoffmolekülen. Innerhalb des Farbstoffs werden Elektronen vom HOMO<sup>2</sup> in das LUMO<sup>3</sup> angeregt. Diese können, wenn das LUMO oberhalb der Leitungsbandkante des Halbleiteroxids liegt, in das das Leitungsband injiziert werden. Darin diffundieren sie zur Anode und gelangen über den äußeren Stromkreis zur Kathode. Dort reduzieren die Elektronen das Triiodid, das durch die Reduktion des Farbstoffs nach der Anregung entstanden ist, zu Iodid.

Bei dem in Abbildung 2.5 dargestellten Farbstoff handelt es sich um den N3-Farbstoff [Bis(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridin)(thiocyanato)]Ru(II)]. Um hohe Wirkungsgrade zu ermöglichen, müssen Farbstoffe für farbstoffsensibilisierte Solarzellen mehrere Bedingungen erfüllen. Sie müssen Licht über einen breiten Wellenlängenbereich absorbieren. Ihr HOMO sollte tief genug liegen, um nach der Elektroneninjektion vom Redoxelektrolyten immer leicht regeneriert werden zu können und so eine hohe Lebensdauer der Zelle zu garantieren. Die Farbstoffmoleküle müssen außerdem funktionelle Gruppen wie Carbonsäure- oder Sulfonsäuregruppen enthalten, die eine Anbindung an die Halbleiteroxidschicht möglich machen. Ein Farbstoff, der alle diese Bedingungen erfüllt, ist der oben genannte N3-Farbstoff. Er wurde 1993 entdeckt und galt acht Jahre lang als der beste Farbstoff für farbstoffsensibilisierte Solarzellen [19]. Im Jahr 2001 veröffentlichten Nazeeruddin et al. einen neuen Wirkungsgradrekord von 10.4 %, der mit dem black dye

<sup>2</sup>HOMO, engl. highest occupied molecular orbital, das höchste besetzte Molekülorbital

<sup>3</sup>LUMO, engl. lowest unoccupied molecular orbital, das tiefste unbesetzte Molekülorbital

Farbstoff [Tritiocyanato-2,2',2''-terpyridyl-4,4',4''-tricarboxylat-ruthenium(II)] erzielt wurde. Der black dye weist eine noch breitere Absorptionsbande mit einer Absorptionskante in der Nähe des nahen IRs auf [34]. Der bislang höchste Wirkungsgrad in farbstoffsensibilisierten Solarzellen vom Grätzel-Typ von 11.2 % wurde mit einem vom N3 dye abgeleiteten Farbstoff, dem N719 dye, erzielt [20]. Um die Wirkungsgrade farbstoffsensibilisierter Solarzellen weiter zu steigern, ist es wichtig, die ablaufenden Prozesse zu erforschen und genau zu verstehen. Abbildung 2.6 zeigt im Detail die für die Funktion von farbstoffsensibilisierten Solarzellen wichtigen Abläufe und die möglichen Rekombinationsprozesse. Im Idealfall nimmt das Elektron den Weg, der in Abbildung 2.6 mit durchgezogenen Pfeilen gekennzeichnet ist. Das Elektron wird im Farbstoffmolekül angeregt (1), in das Leitungsband injiziert (2), diffundiert durch das Halbleiteroxid zum leitfähigen Rückkontakt und steht dann im äußeren Stromkreis zur Verfügung (3). Die Regeneration des Farbstoffs erfolgt durch Übertragung eines Elektrons durch den Redoxelektrolyten (4). Nach der Elektronenanregung in das LUMO bewegt sich die Lebensdauer des angeregten Zustandes im Nanosekundenbereich [35], die Elektroneninjektion dagegen verläuft sehr schnell im Picosekundenbereich [36,37]. Damit ist ein Rückfall der Elektronen sehr unwahrscheinlich. Der Transport durch das Halbleiteroxid erfolgt im Millisekundenbereich [38] und die Regeneration des Farbstoffs durch den Elektrolyten im Bereich weniger Mikrosekunden [35]. Die unerwünschten Wege des Elektrons zeigen die gestrichelten Pfeile in Abbildung 2.6. Das Elektron kann vom LUMO in das HOMO zurückfallen (5), aus dem Leitungsband mit dem oxidiertem Farbstoff (6) oder mit dem Elektrolyten rekombinieren (7), in Elektronenfallen an der Oberfläche des Halbleiteroxids geraten (8) oder mit den Löchern im Valenzband des Halbleiteroxids rekombinieren (9). Im Experiment hat sich aber gezeigt, dass die beschriebenen Rückreaktionen für die Zellen nach dem Grätzel-Typ vernachlässigbar sind. Die Transportdauer der Elektronen ist wesentlich kürzer als die Zeiten für die Rückreaktionen [39].

### 2.1.5 Externe Quanteneffizienz und Wirkungsgrad von Farbstoffsolarzellen

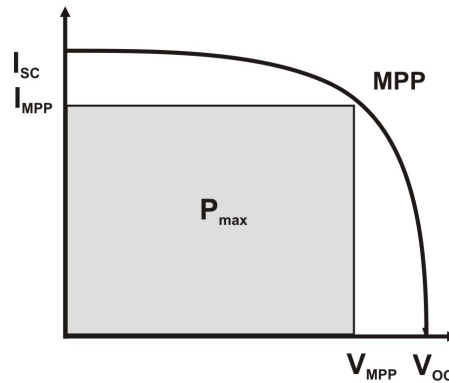
Allgemein gibt die externe Quanteneffizienz (IPCE, engl. incident photon to current efficiency) das Verhältnis der im äußeren Stromkreis geflossenen Elektronen zur Anzahl der eingestrahelten Photonen an. Die externe Quanteneffizienz ergibt sich nach Gleichung 2.1 aus dem Produkt der Lichtausbeute (LHE, engl. light harvesting efficiency), der Effektivität der Elektroneninjektion ( $\phi_{\text{Inj}}$ ) und der Effektivität des Elektronentransports am leitfähigen Rückkontakt ( $\eta_c$ ):

$$\text{IPCE} = \text{LHE} \cdot \phi_{\text{Inj}} \cdot \eta_c \quad (2.1)$$

## 2 Grundlagen und Stand der Forschung

---

Die externe Quanteneffizienz ist ein Faktor zur Bewertung der Leistung von Solarzellen, ein anderer ist der Wirkungsgrad  $\eta$ . Die Strom-Spannungs-Kennlinie einer Solarzelle unter Belichtung liefert die Größen zur Bestimmung des Wirkungsgrads einer Solarzelle. Eine typische Kennlinie ist in Abbildung 2.7 dargestellt. Folgende



**Abbildung 2.7:** Typischer Verlauf einer Strom-Spannungs-Kennlinie einer belichteten Solarzelle mit MPP = maximum power point,  $I_{SC}$  = Kurzschlussstrom,  $V_{OC}$  = Leerlaufspannung und  $I_{MPP}$  und  $V_{MPP}$  = Stromstärke und Spannung am maximum power point.

wichtige Parameter lassen sich daraus ablesen:

- Der Kurzschlussstrom  $I_{SC}$  (engl. short circuit current), der den Strom ohne angelegte Spannung bzw. ohne angeschlossenen Verbraucher angibt.
- Die Leerlaufspannung  $V_{OC}$  (engl. open circuit voltage), bei der der messbare Strom gleich Null wird.
- Die maximal mögliche Leistung  $P_{max}$ , die durch das Maximum des Produkts aus Strom und Spannung bestimmt wird.

Aus diesen Größen lässt sich nach Gleichung 2.2 der Füllfaktor (FF) berechnen. Der Füllfaktor stellt ein Maß für die Qualität der Zelle dar.

$$FF = \frac{P_{max}}{U_{OC} \cdot I_{SC}} \quad (2.2)$$

Unter Berücksichtigung der auf die Zelle einfallende Lichtleistung  $\phi$  kann der Wirkungsgrad  $\eta$  nach Gleichung 2.3 berechnet werden:

$$\eta = \frac{I_{MPP} \cdot V_{MPP}}{\phi} \cdot 100\% = \frac{I_{SC} \cdot V_{OC} \cdot FF}{\phi} \cdot 100\% \quad (2.3)$$

### 2.1.6 Probleme farbstoffsensibilisierter Solarzellen

Der Vorteil farbstoffsensibilisierter Solarzellen gegenüber den auf Silicium basierenden Solarzellen liegt in der potentiell günstigeren Herstellungsweise. Bis diese Art von Solarzellen allerdings Marktreife erlangt und sich gegen die herkömmlichen Silicium-Solarzellen durchsetzen kann, gilt es noch verschiedene Probleme zu lösen. Zu nennen ist hier besonders die Langzeitstabilität. Dabei stellt der in den Farbstoffsolarzellen verwendete flüssige Elektrolyt ein Problem dar, denn er kann auslaufen oder eintrocknen. Lösungsansätze sind neben der Realisierung einer besseren Versiegelung mit Polymer- und Epoxidklebern der Ersatz des Flüssigelektrolyten durch gelartige oder feste Materialien. Folgende Lösungsansätze sind derzeit besonders vielversprechend:

- **IONISCHE FLÜSSIGKEITEN:** Ionische Flüssigkeiten enthalten ausschließlich Ionen und kein Lösungsmittel. Ionische Flüssigkeiten sind chemisch und thermisch stabil und weisen einen vernachlässigbar kleinen Dampfdruck auf. Verwendet als ionischer Flüssigelektrolyt in Farbstoffsolarzellen sind sie Lösungsmittel oder auch Lösungsmittel und Iodidquelle gleichzeitig. Ein typisches Beispiel ist Methylhexylimidazoliumiodid, das 1997 als erstes von Papageorgiou et al. erfolgreich eingesetzt wurde [40]. Allgemein stellt die hohe Viskosität ionischer Flüssigkeiten ein Problem dar, da das Redoxpaar nur langsam darin diffundieren kann. Der höchste bislang erzielte Wirkungsgrad von Zellen, in denen ionische Flüssigkeiten zur Anwendung kommen, liegt bei 7.5 % [41].
- **POLYMERELEKTROLYTE:** Eine andere Möglichkeit ist die Verwendung von Polymeren als Elektrolyt, z.B. basierend auf Polyethylenglykol [42]. Gelelektrolytvorstufen werden in die Zelle eingebracht und anschließend der Geliervorgang z.B. durch Erhitzen gestartet [43].
- **P-TYPISCHE HALBLEITER:** Ein weiterer Lösungsansatz ist der Ersatz des flüssigen Elektrolyten durch organische oder anorganische p-typische Halbleitermaterialien. Diese müssen allerdings verschiedene Voraussetzungen erfüllen. So muss es möglich sein, das p-typische Material in die Poren des n-typischen Halbleiters abzuscheiden, ohne dabei die Struktur und den temperaturempfindlichen Farbstoff zu zerstören. Außerdem muss das p-typische Material transparent sein und sein Valenzband muss energetisch oberhalb des Grundzustandes des Farbstoffs liegen. Auf Kupfer basierende p-typische Halbleiter wie CuI, CuBr und CuSCN erfüllen alle diese Bedingungen und haben überdies gute Leitfähigkeiten [44, 47, 48, 53]. CuI basierte Farbstoffsolarzellen erreichen Wirkungsgrade von 2.4 %, zeigen aber einen rapiden zeitlichen Abfall [44, 49]. Ein Grund dafür ist die Freisetzung von Iod, das den

Photostrom herabsetzt. Außerdem tendiert CuI zur Zersetzung unter Belichtung [50]. Vielversprechender ist der Einsatz von CuSCN, das sich nicht so leicht zersetzt [51–53, 55, 56]. Eine Einschränkung bei der Verwendung von CuSCN ist, dass noch nach geeigneten Abscheidungsverfahren geforscht werden muss. Auch hier kann die elektrochemische Abscheidung neben der Fällung von CuSCN eine einfache und kostengünstige Alternative darstellen. Die Herstellung solcher p-n-Zellen erfolgt, indem ein poröser Film eines n-typischen Halbleiteroxids (z.B. ZnO) auf einem leitfähigen Substrat abgeschieden wird und an seine Oberfläche eine Monolage von Farbstoff adsorbiert wird. Anschließend werden die Poren des n-Materials mit dem p-Material aufgefüllt.

### 2.2 Die elektrochemische Abscheidung dünner Filme

Die Herstellung dünner Filme von Metalloxiden mit Hilfe der elektrochemischen Abscheidung ist eine interessante Alternative zu allen Methoden die hohe Temperaturen, Vakuum oder andere aufwendige und kostenintensiven Bedingungen benötigen. Die benötigte Ausstattung ist kostengünstig, der Prozess ein Niedrigtemperaturverfahren. Verschiedene Metalloxide wie ZnO, SnO<sub>2</sub> [9], In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [2] und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [10] konnten mit Hilfe der elektrochemischen Abscheidung bereits erfolgreich in kristalliner Form abgeschieden werden. Andere Metalloxide wie CdO [2,3], ZrO<sub>2</sub> [4], TiO<sub>2</sub> [5,6] und auch gemischte Metalloxide [7,8] können ebenfalls mit Hilfe der elektrochemischen Abscheidung hergestellt werden. Allerdings nicht direkt in kristalliner Form, sondern als amorphe Hydroxide, die erst in einem anschließenden Calcinationsschritt in das kristalline Oxid überführt werden.

ZnO ist aufgrund seiner elektronischen und mechanischen Eigenschaften ein interessantes Halbleitermaterial. Da ZnO eine ähnliche Bandstruktur wie das ursprünglich in Grätzel-Zellen angewandte TiO<sub>2</sub> aufweist und mit Hilfe der elektrochemischen Abscheidung im Gegensatz zu den oben genannten Oxiden direkt in hoher Kristallinität hergestellt werden kann, ist es auch für die Anwendung in farbstoffsensibilisierten Solarzellen besonders interessant.

Zum Verständnis der ablaufenden Vorgänge bei der Filmherstellung sollen die grundlegenden Konzepte der elektrochemischen Abscheidung und der Abscheidung von ZnO im Folgenden kurz dargestellt werden.

#### 2.2.1 Grundlegende Konzepte der elektrochemischen Abscheidung

Allgemein ist die elektrochemische Abscheidung die Abscheidung von Metallen oder metallhaltigen Verbindungen an einer Elektrode aus einer metallionenhaltigen Lösung mit Hilfe von Redox-Reaktionen. Dabei wird entweder, wie bei der



## 2.2 Die elektrochemische Abscheidung dünner Filme

---

Metallabscheidung z.B. zum Korrosionsschutz von Oberflächen, das Metall direkt an der Elektrode abgeschieden. Oder der Elektrolyt enthält verschiedene Komponenten, die aufgrund von Redox-Reaktionen einen schwerlöslichen Niederschlag auf der Elektrode bilden. Die ablaufenden Prozesse lassen sich auf die von M. Faraday 1832 aufgestellten FARADAY'SCHEN Gesetze zurückführen:

- 1. FARADAYSCHES GESETZ: Die an der Elektrode abgeschiedenen Stoffmenge  $n$  ist proportional zu der durch den Elektrolyt geflossenen Ladung  $Q$ .

$$n = \text{const} \cdot Q = \text{const} \cdot I \cdot t \quad (2.4)$$

- 2. FARADAYSCHES GESETZ: Die Masse  $m$  der umgesetzten Substanz ist proportional zu ihrem chemischen Äquivalenzgewicht  $M/z$ .

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\frac{M_1}{z_1}}{\frac{M_2}{z_2}} \quad (2.5)$$

Aus den beiden Faradayschen Gesetzen ergibt sich die Abhängigkeit der abgeschiedenen Masse von der Ladungsmenge und des chemischen Äquivalents:

$$Q = \frac{m}{\frac{M}{z \cdot F}} \quad (2.6)$$

Die elektrochemische Abscheidung von Metalloxiden erfolgt aus einer Elektrolytlösung, die, im Falle der ZnO-Abscheidung aus dem Sauerstoff-System, mit  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen und physikalisch gelöstem Sauerstoff die Vorstufen des abzuscheidenden Materials enthält (Kap. 2.2.2). Zur Erhöhung der Leitfähigkeit können der Abscheidungslösung Hilfelektrolyte zugesetzt werden, meist anorganische Salze wie z.B. KCl im Falle der ZnO-Abscheidung. Sie müssen bei den verwendeten Elektrodenpotentialen inert sein. In diese Lösung tauchen die Arbeitselektrode, auf der die Abscheidung stattfindet, und eine Gegenelektrode. Bei der potentiostatischen Abscheidung wird zur Einstellung eines bestimmten Potentials in einer Drei-Elektroden-Anordnung mit einer Referenzelektrode gearbeitet. Durch Anlegen eines Potentials können Redoxreaktionen ablaufen. Dabei werden an der Anode durch die Oxidation Elektronen frei, die zur Kathode wandern und dort eine Reduktion auslösen. Die ablaufenden Reaktionen werden durch das angelegte Potential entsprechend der Redoxpotentiale der gewünschten Reaktionen bestimmt. Damit eine Reduktion stattfindet, muss das entsprechende Potential an der Arbeitselektrode negativer, im Falle einer Oxidation positiver als das Redoxpotential der gewünschten Reaktion sein.

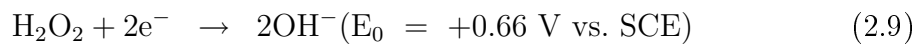
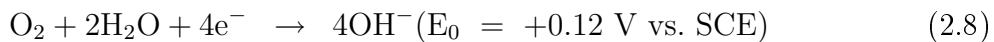
Eine ausführliche Beschreibung der hier in Kapitel 2.2.1 kurz vorgestellten Zusammenhänge finden sich in Lehrbüchern zur Elektrochemie [57, 58].

## 2 Grundlagen und Stand der Forschung

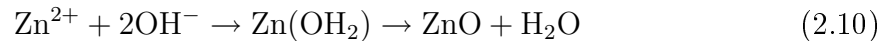
---

### 2.2.2 Methoden der ZnO-Abscheidung

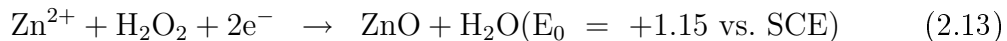
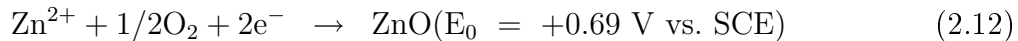
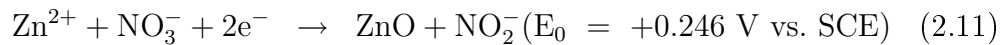
Die elektrochemische Abscheidung von ZnO wurde erstmals im Jahr 1996 unabhängig voneinander von Izaki et al. und Peulon et al. beschrieben [11–14]. Sie schieden aus Zinksalzlösungen mit Hilfe der kathodischen Reduktion von Nitraten bzw. gelöstem Sauerstoff ZnO in hoher Kristallinität ab. Im Jahre 2001 veröffentlichte Pauporte et al. darüber hinaus eine elektrochemische ZnO-Abscheidung unter Ausnutzung der Reduktion von Wasserstoffperoxid [59, 60]. Diese Reaktionen führen wie in den folgenden Reaktionsgleichungen dargestellt zur Bildung von  $\text{OH}^-$ -Ionen:



Die gebildeten  $\text{OH}^-$ -Ionen reagieren mit  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen zu  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , das bei Temperaturen oberhalb von  $65^\circ\text{C}$  in einem Dehydratationsschritt in vollständig kristallines ZnO überführt wird.



Es ergeben sich also für die Reaktionen im Nitrat-, Sauerstoff- und Wasserstoffperoxid-System folgende Reaktionsgleichungen:



Die elektrochemische Abscheidung von ZnO ist in einem breiten Potentialbereich möglich, da das Standardpotential für die Abscheidung von metallischem Zn mit  $-0.76 \text{ V vs. SCE}$  deutlich negativer liegt.

Die Abscheidung aus dem Sauerstoff- und Wasserstoffperoxid-System sind die Methoden der Wahl. Die Abscheidung aus dem Nitrat-System bereitet verschiedene Probleme. So stellte sich z.B. heraus, dass die Reproduzierbarkeit der aus Nitrat-Lösung abgeschiedenen Filme nicht sehr gut war. Außerdem konnten aufgrund von Alterungsprozessen in der Lösung nur Filme abgeschiedenen werden, wenn die Nitrat-Lösung direkt vor der Abscheidung frisch angesetzt wurde. Die Reduktion von Nitrat-Ionen ist ein kinetisch limitierter Prozess, so dass die Reaktionsrate nicht durch Rühren des Elektrolyts beeinflusst werden kann [69]. Im Gegensatz dazu verläuft die Sauerstoffreduktion diffusionslimitiert, so dass hier über Rühren Einfluss genommen werden kann (Kap. 2.2.3).

### 2.2.3 Elektrodenanordnungen: Statische Elektrode und rotierende Scheibenelektrode

Allgemein kann die Bewegung von Ionen in einer Elektrolytlösung mit Hilfe der NERNST-PLANCK Gleichung beschrieben werden. Die NERNST-PLANCK Gleichung beschreibt die Stoffstromdichte  $n_j$ , die sich aus einem Diffusions-, einem Migrations- und einem Konvektionsterm zusammensetzt:

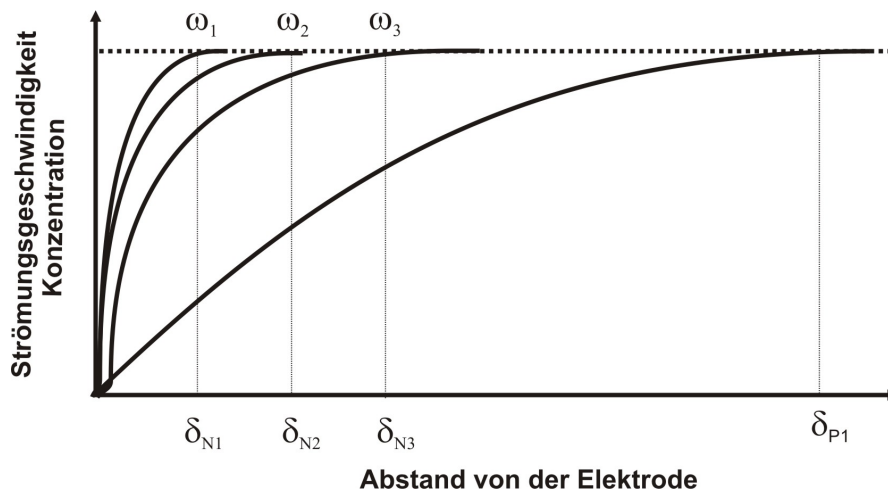
$$n_j = \underbrace{-D \frac{\partial c}{\partial x}}_{\text{Diffusion}} - \underbrace{z c D \frac{F}{RT} \frac{\partial \phi}{\partial x}}_{\text{Migration}} + \underbrace{cv}_{\text{Konvektion}} \quad (2.14)$$

mit:  $D$  = Diffusionskoeffizient,  $\frac{\partial c}{\partial x}$  = Konzentrationsgradient,  $\frac{\partial \phi}{\partial x}$  = Potentialgradient,  $z$  = Ladungszahl,  $F$  = Faradaykonstante,  $R$  = Gaskonstante,  $T$  = Temperatur,  $v$  = Strömungsgeschwindigkeit

Bei der elektrochemischen Reaktion an der Elektrode erniedrigen bzw. erhöhen sich die Konzentrationen der an der Reaktion beteiligten Spezies an der Phasengrenze gegenüber der Lösungskonzentration. Konzentrationsprofile bilden sich aus. Der Diffusionsterm beschreibt die Wanderung der Ionen aufgrund von Konzentrationsgradienten gemäß des 1. FICK'schen Gesetzes. Der Migrationsterm berücksichtigt die Wanderung der Ionen aufgrund eines elektrischen Feldes. Allerdings kann die Migration nur dann einen wesentlichen Beitrag zum Gesamttransport leisten, wenn der Potentialgradient hinreichend groß ist. Da zumeist mit elektrisch gut leitenden Lösungen gearbeitet wird und dazu oft ein Leitsalz zusetzt wird, ist dies in den meisten Fällen nicht gegeben. Neben Diffusion und Migration kann die Konvektion ein weiterer Faktor sein, wenn durch Rühren der Lösung (bei einer statischen Elektrode) oder Verwendung einer rotierenden Scheibenelektrode eine Strömung erzwungen wird.

Betrachtet man eine stationäre Elektrode, bei der der Elektrolyt nicht gerührt wird, so erfolgt der Ionentransport also ausschließlich über Diffusion. Im Falle einer statischen Elektrode, die senkrecht in die Lösung taucht und bei der der Elektrolyt gerührt wird, verläuft der Stofftransport zusätzlich über Konvektion, erzeugt durch eine senkrecht zur Diffusionsrichtung, also parallel zu Oberfläche verlaufende laminare Strömung einer bestimmten Geschwindigkeit. Dabei bildet sich an der Elektrodenoberfläche durch Einfluss von Reibung eine dünne Grenzschicht aus. In dieser Grenzschicht ist die Geschwindigkeit der Strömung geringer als im übrigen Elektrolyten. Sie wird als Prandtlsche Strömungsgrenzschicht bezeichnet. Durch das Konzentrationsprofil tritt daneben eine Nernstsche Diffusionsschicht auf. Ihre Dicke ist in regelmäßiger Weise von der Umdrehungsgeschwindigkeit abhängig und erstreckt sich allgemein über 1/10 der laminaren Strömungsschicht (Abb. 2.8). Das Problem bei dieser Elektrodenanordnung ist, dass die Prandtlsche-

## 2 Grundlagen und Stand der Forschung



**Abbildung 2.8:** Überlagerung von Strömungs- und Konzentrationsprofil an einer laminar angeströmten Elektrode.  $\delta_N$  = Dicke der Nernstschen Diffusionsschicht für drei unterschiedliche Umdrehungsgeschwindigkeiten der rotierenden Scheibenelektrode mit  $\omega_1 > \omega_2 > \omega_3$ ,  $\delta_{Pr}$  = Dicke der Prandtlschen Strömungsgrenzschicht.

und die Nernstschicht nicht an jeder betrachteten Stelle der Elektrode die gleiche Dicke annehmen (Abb. 2.9 a). Die Dicke dieser Schichten hängt von der Höhe der Elektrode ab. Das hat zur Folge, dass der Ionenstrom, der die Elektrodenoberfläche erreicht, unterschiedlich ist und somit die Schichtdicke des abgeschiedenen Films unregelmäßig wird.

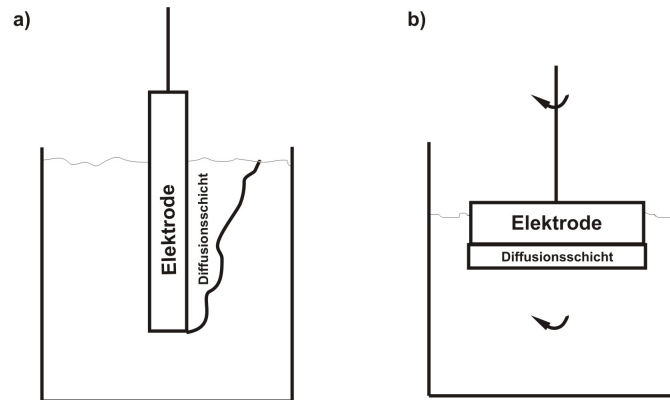
Dieses Problem kann mit einer rotierenden Elektrode gelöst werden. Dazu wird eine rotierende, strombelastete Scheibe horizontal in die Lösung getaucht (Abb. 2.9 b). Die Elektrolytlösung wird bei Rotation längs der Achse angesaugt und an der Oberfläche der Scheibenelektrode radial weggeschleudert. Die Diffusionsschichtdicke ist dadurch an allen Punkten der Elektrode gleich, so dass eine Abscheidung von Filmen mit homogener Schichtdicke ermöglicht wird. Außerdem hängt die Dicke der Diffusionsschicht von der Winkelgeschwindigkeit  $\omega$ , also der Umdrehungsgeschwindigkeit der Elektrode, ab und kann über diese eingestellt werden. Die Dicke der vor der rotierenden Scheibenelektrode bestehenden Diffusionsschicht  $\delta_N$  kann nach Levich näherungsweise mit folgender Gleichung berechnet werden [61]:

$$\delta_N = 1.61 \omega^{1/2} \nu^{1/6} D^{1/3} \quad (2.15)$$

mit:  $\nu$  = kinematische Zähigkeit,  $D$  = Diffusionskoeffizient

Mit steigender Umdrehungsgeschwindigkeit der rotierenden Elektrode nimmt die Dicke der Diffusionsschicht ab (Abb. 2.8). Diffusionslimitierte Reaktionen können so bei höheren Umdrehungsgeschwindigkeiten schneller ablaufen. Im Falle der

## 2.2 Die elektrochemische Abscheidung dünner Filme



**Abbildung 2.9:** Schematische Darstellung des Verlaufs der Diffusionsschicht bei einer statischen Elektrode im Gegensatz zu einer rotierenden Scheibenelektrode. Während die Diffusionsschichtdicke bei einer statischen Elektrode mit der Höhe wächst, weist eine rotierende Elektrode an jeder Stelle die gleiche Diffusionsschichtdicke auf.

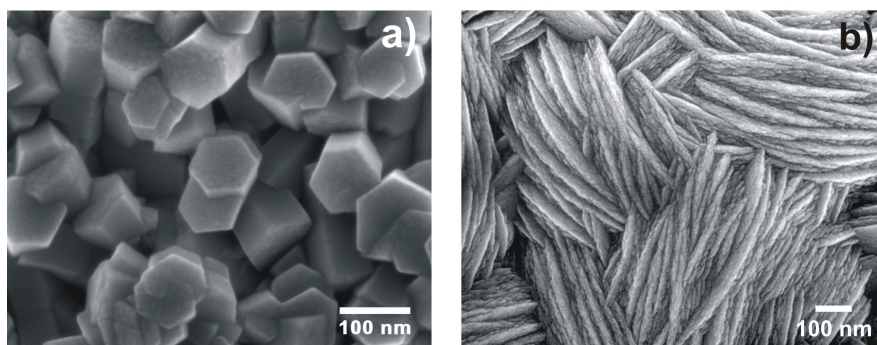
ZnO-Abscheidung konnten zwar mit steigender Umdrehungsgeschwindigkeit höhere Reaktionsraten erzielt werden, auf der anderen Seite wirken sich zu hohe Umdrehungsgeschwindigkeiten negativ auf die Struktur der abgeschiedenen Filme aus [62]. 500 Umdrehungen pro Minute (rpm, engl. rotation per minute) hat sich als optimale Umdrehungsgeschwindigkeit herausgestellt.

### 2.2.4 Additive in der elektrochemischen Abscheidung

Additive werden in der elektrochemischen Abscheidung von Filmen allgemein eingesetzt, um verbesserte Eigenschaften wie z.B. glatte und glänzende Oberflächen zu erhalten. Die elektrochemische Kupferabscheidung ist z.B. ein wichtiges Forschungsgebiet mit großer technologischer und industrieller Bedeutung. Metallische Kupferüberzüge dienen zum Korrosionsschutz oder zur Herstellung glänzender und spiegelnder Oberflächenbeschichtungen. Häufig tritt das Problem auf, dass die Metallfilme nicht glatt und porenfrei auf die Substratoberfläche aufwachsen sind, sondern Filme mit rauhen und grob strukturierten Oberfläche entstehen. Deshalb werden der Abscheidungslösung Additive hinzugefügt, die zu homogenen und geschlossenen Schichten führen. Dabei sind auch heute noch nicht alle auftretenden Prozesse vollständig verstanden, weshalb die Abscheidungsbedingungen oft auf empirischen Ermittlungen basieren. Um die Kupferabscheidung auf der molekularen Ebene zu verstehen und mit diesem Wissen, Strategien zu entwickeln, um das Metallwachstum gezielt zu steuern, wird auf diesem Gebiet intensiv geforscht [63,64]. Wie im Folgenden gezeigt wird, kann auch in der elektrochemischen Abscheidung von ZnO mit Hilfe von Additiven Einfluss auf die Struktur genommen werden.

## 2 Grundlagen und Stand der Forschung

---



**Abbildung 2.10:** REM-Aufnahmen von ZnO-Filmen, die a) ohne Additiv und b) in Gegenwart von  $50 \mu\text{M TSPcSi(OH)}_2$  abgeschieden wurden.

Allerdings mit einer der Kupferabscheidung entgegengesetzten Intention. Denn als Halbleiteroxidmaterial für die Verwendung in Farbstoffsolarzellen soll das ZnO eine möglichst poröse Struktur aufweisen.

Die im Kapitel 2.2.2 beschriebenen Charakteristika der ZnO-Abscheidung sind sehr interessant in Hinblick auf die Verwendung solcher Schichten in farbstoffsensibilisierten Solarzellen. Vollständig kristalline ZnO-Filme können auf diese Weise bei niedrigen Temperaturen hergestellt werden, was auch das Beschichten von Plastiksubstraten erlaubt, die nur Temperaturen bis zu  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  ausgesetzt werden dürfen. Die nachträgliche Adsorption von Farbstoff an der Oberfläche von elektrochemisch abgeschiedenem ZnO erwies sich aufgrund der geringen Adsorptionsoberfläche als wenig effektiv. Vielversprechender ist der Ansatz, den Farbstoff direkt zur Abscheidungslösung hinzuzugeben und das ZnO direkt während des Aufwachsens mit Farbstoff zu beladen. Erste Versuche zu diesem Ansatz führte die Arbeitsgruppe von T. Yoshida mit dem wasserlöslichen Phthalocyanin-Farbstoff 2,9,16,23-tetrasulfophthalocyaninatozink durch. Wird dieser Farbstoff der Abscheidungslösung zugesetzt, werden blau gefärbte transparente ZnO-Filme abgeschieden [23]. Die elektrochemische Abscheidung von ZnO / Farbstoff-Hybridfilmen wurde daraufhin mit den unterschiedlichsten Farbstoffen wie verschiedenen Phthalocyaninen [24–27], Phorphyrinderivaten [65], Ruthenium-Komplexen [66] und Xanthenfarbstoffen wie Eosin Y (EY) durchgeführt. Dabei konnten Filme mit unterschiedlichsten Farben hergestellt werden. Alle Farbstoffe, die zur Bildung von Hybridfilmen führen, haben eine Gemeinsamkeit. Sie tragen Säurefunktionen wie Sulfonsäure-, Phosphor- oder Carbonsäuregruppen. Über diese Gruppen können die Farbstoffmoleküle während des Abscheidungsprozesses mit der wachsenden ZnO-Oberfläche wechselwirken und werden in den Film eingebaut. Die Verwendung von Alizarin, einem Farbstoff, der keine dieser Gruppen trägt, führt dagegen auch bei Verwendung von hochkonzentrierten Lösungen zu farblosen, reinen ZnO-Filmen [67].

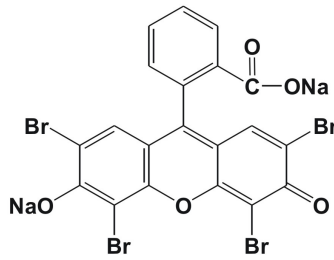
Wie bei der zuvor erwähnten Kupferabscheidung kann analog bei der ZnO-Abscheidung durch den Einbau von Farbstoffen<sup>4</sup> Einfluss auf die ZnO-Struktur genommen werden. Während reine ZnO-Filme aus hexagonalen auf dem Substrat aufgewachsenen Kristallen bestehen (Abb. 2.10 a), kann die Verwendung von Farbstoffen zu anderen Strukturen führen. Besonders eindrucksvoll wird das an den Beispielen von Eosin Y und dem Phthalocyanin-Farbstoff 2,9,11,23-tetrasulfophthalocyaninatodihydroxysilicium (TSPcSi(OH)<sub>2</sub>) beobachtet. ZnO / EY-Hybridfilme sind aufgrund ihrer Struktur und der damit verbundenen Eigenschaften besonders für die Verwendung in farbstoffsensibilisierten Solarzellen interessant und werden daher ausführlich in Kapitel 2.3 diskutiert.

Der Einsatz von TSPcSi(OH)<sub>2</sub> führt zu Filmen mit scheibenförmigen aufgewachsenen Kristallen, die dicht aneinander gereiht sind (Abb. 2.10 b) [25, 26]. Mit Hilfe von Röntgenbeugung zeigten Yoshida et al., dass ZnO / TSPcSi(OH)<sub>2</sub>-Filme eine andere kristallographische Orientierung als reine ZnO-Filme aufweisen. Im Vergleich zu einem ZnO-Pulver, in dem die Kristalle willkürlich orientiert sind, zeigen ZnO-Filme durch das gerichtete Wachstum auf der Substratoberfläche eine kristallographische Vorzugsorientierung (Kap. 4.3.1). Im Röntgendiffraktogramm können daher hohe Intensitäten für den 002-Reflex beobachtet werden. Dieser Reflex beschreibt die bevorzugte Wachstumsrichtung reiner ZnO-Filme mit der *c*-Achse senkrecht zum Substrat [11–14, 59, 60]. Das Wachstum der (002)-Ebene verläuft am schnellsten, da die (002)-Ebene die thermodynamisch stabilste Kristallebene ist [67]. Im Gegensatz dazu weisen bei ZnO / TSPcSi(OH)<sub>2</sub>-Filme der 100- und der 110-Reflex die höchsten Intensitäten auf. Yoshida et al. haben den Einfluss auf die Struktur und die veränderte kristallographische Orientierung mit der bevorzugten Adsorption von TSPcSi(OH)<sub>2</sub>-Molekülen an die (002)-Kristallflächen des wachsenden ZnO-Films erklärt. Dadurch wird das Wachstum in Richtung der (001)-Kristallebenen gehemmt und das Wachstum findet ausschließlich in Richtung der (100)- und (110)-Ebenen statt [26]. Das Wachstumsmodell wird in Kapitel 3.3.3 näher diskutiert.

## 2.3 ZnO / Eosin Y-Filme

Die ersten ZnO / EY-Filme wurden aus dem Nitrat-System abgeschieden. Die so hergestellten rot gefärbten Filme zeigten in Experimenten Photoströme von mehr als 1 mA cm<sup>-2</sup> unter Belichtung mit sichtbarem Licht. Das wurde als erstes vielversprechendes Ergebnis in Hinblick auf die Verwendung dieser Filme in farbstoffsensibilisierten Solarzellen gedeutet [68]. Aus den in Kapitel 2.2.2 genannten Gründen wurde jedoch auf die Abscheidung von ZnO / EY-Filmen aus dem Sauerstoff-System umgestiegen. Dabei zeigte sich noch ein weiterer Vorteil. Eosin

<sup>4</sup>aber auch anderen organischen Molekülen



Eosin Y (EY)

Abbildung 2.11: Strukturformel von Eosin Y (EY).

Y katalysiert die Sauerstoffreduktion, so dass dadurch zusätzlich höhere Reaktionsraten im Sauerstoff-System erzielt werden können [70]. Das Gegenteil wird im Nitrat-System beobachtet, in dem die Gegenwart von Eosin Y die Reaktionsrate herabsetzt [68]. Insgesamt hat sich das Sauerstoff-System aus diesen Gründen gegen das Nitrat-System durchgesetzt.

Yoshida et al. zeigten, dass das Abscheidungspotential entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften der abgeschiedenen Filme hat. So sind Filme, die bei  $-0.8$  V vs. SCE abgeschieden werden, direkt nach Abscheidung rot gefärbt (Abb. 2.12 a). Wenn bei Potentialen  $> -0.9$  V vs. SCE gearbeitet wird, sind die Filme direkt nach der Abscheidung zunächst farblos und verfärben sich erst mit der Zeit rot. Der Unterschied ist damit erklärbar, dass Eosin Y bei diesen Potentialen reduziert wird und so in der reduzierten und gleichzeitig farblosen Form in den ZnO-Film eingebaut wird. Nach der Abscheidung wird das reduzierte Eosin Y durch den Luftsauerstoff oxidiert, was mit der langsamen Farbveränderung nach rot einhergeht (Abb. 2.12 b).

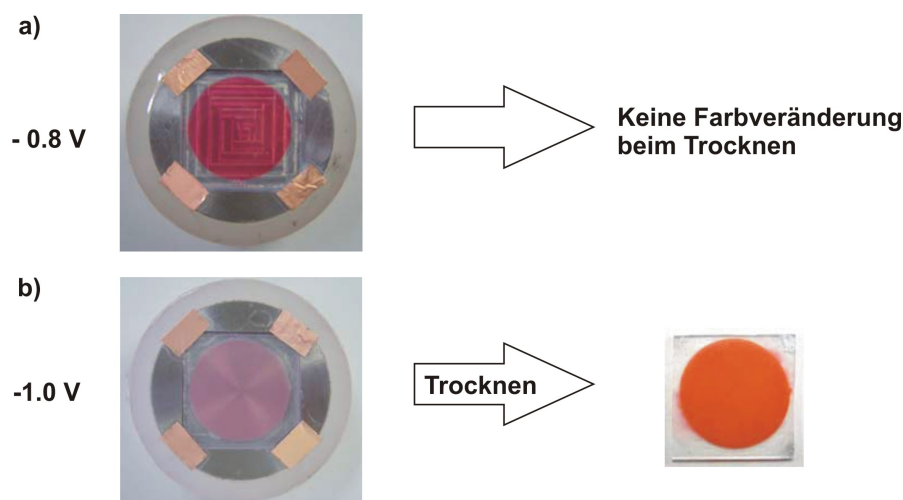
Die bei  $-0.8$  V vs. SCE abgeschiedenen Filme haben sich in photoelektrochemischen Experimenten als ungeeignet für die Anwendung in farbstoffsensibilisierten Solarzellen erwiesen. In der Literatur wird dafür als Grund genannt, dass in diesen Filmen der Farbstoff fest von ZnO umschlossen vorliegt und Elektronen zwar injizieren kann, aber für den Elektrolyten nicht zugänglich vorliegt [70].

Die bei  $-1.0$  V vs. SCE abgeschiedenen Filme dagegen werden erfolgreich in farbstoffsensibilisierten Solarzellen eingesetzt, wie in den beiden folgenden Kapiteln näher diskutiert werden soll.

### 2.3.1 Die Desorptions-Readsorptionsmethode

Yoshida et al. haben festgestellt, dass sich der Wirkungsgrad von ZnO / EY-Filmen in farbstoffsensibilisierten Solarzellen durch die Desorptions-Readsorptionsmethode steigern lässt [68]. Dazu werden die ZnO / EY-Filme direkt nach der Abscheidung

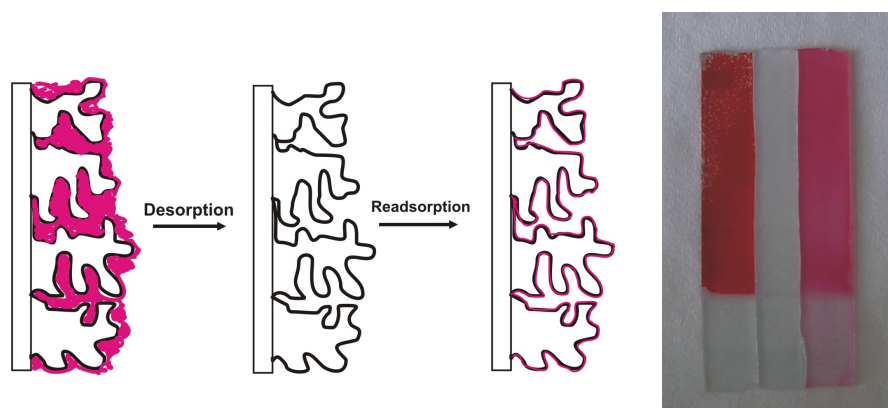




**Abbildung 2.12:** ZnO / EY-Filme, die bei einem Potential von a) -0.8 V und b) -1.0 V vs. SCE abgeschieden wurden.

in verdünnte KOH-Lösung (pH 10.5) eingelegt. Nahezu der gesamte Farbstoff kann so desorbiert werden, so dass der Film anschließend farblos ist. Eine erneute Adsorption (Readsorption<sup>5</sup>) von Farbstoff führt zu einer Farbstoffmonolage auf der Oberfläche des Films. Der Film ist dadurch wie in Abbildung 2.13 dargestellt rosa gefärbt. Bei der Readsorption von Eosin Y werden ca. 60 % des direkt nach der Abscheidung eingebauten Farbstoffes wieder aufgenommen. Das führt zu einer ausgeprägten Steigerung der photoelektrochemischen Eigenschaften. Mit der Desorption-Readsorptionmethode kann der Wirkungsgrad bei Verwendung von ZnO / EY-Filmen in Farbstoffsolarzellen von 0.8 % auf 2.7 % gesteigert. Denn der Anteil an nicht an die Oberfläche gebundenen aggregierten Farbstoffmoleküle, die nicht zum Photostrom beitragen, kann drastisch gesenkt werden kann [29]. Die Desorption-Readsorptionmethode kann jedoch nur für Filme, die bei Potentialen  $> 0.9$  V vs. SCE abgeschieden wurden, erfolgreich angewendet werden. Filme, die bei weniger negativen Potentialen abgeschieden wurden, können nur unvollständig desorbiert werden. Diese Filme sind wesentlich kompakter aufgebaut. Der Farbstoff ist stärker in der Struktur eingeschlossen und nicht zugänglich [70]. Die ZnO / EY-Filme, die bei Potentialen  $> -0.9$  V vs. SCE abgeschieden werden, zeigen dagegen eine offenere Struktur, die im folgenden Kapitel ausführlich beschrieben werden soll.

<sup>5</sup>Die sich nach der Desorption anschließende Adsorption wird in der Literatur mit der Wortschöpfung Readsorption beschrieben.



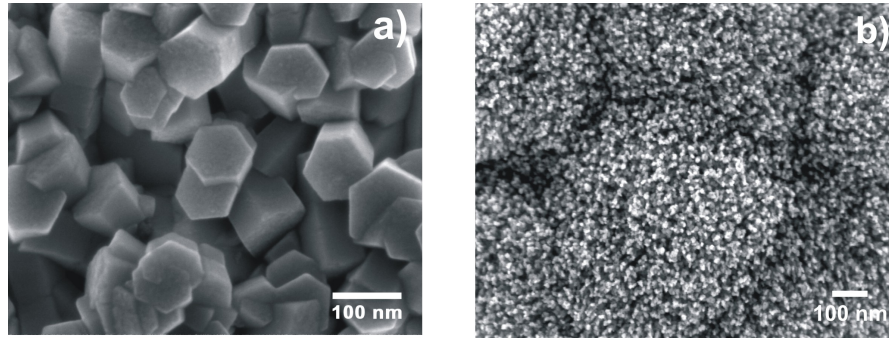
**Abbildung 2.13:** Schematische Darstellung der Desorptions-Readsorptionsmethode (links). Nach der Abscheidung liegt der Farbstoff aggregiert vor und verstopft die Poren. Der Farbstoff kann in verdünnter KOH-Lösung nahezu vollständig desorbiert werden. Bei der anschließenden Readsorption bildet der Farbstoff eine Monolage auf der ZnO-Oberfläche. Rechts dargestellt eine Schicht nach der Abscheidung (links), eine Schicht nach der Desorption des Farbstoffs (Mitte) und eine Schicht mit readsorbierten Farbstoff (rechts).

### 2.3.2 Nanostrukturierte poröse Einkristalle

ZnO / EY-Filme, die bei Potentialen  $> -0.9$  V vs. SCE abgeschieden wurden, weisen im Gegensatz zu reinen ZnO-Filmen eine poröse Struktur auf. Die Änderung in der Struktur wird anhand von REM-Aufnahmen (Abb. 2.14) deutlich. Wird ZnO aus farbstofffreier Lösung abgeschieden, ist es aus säulenartig auf das Substrat aufwachsenden hexagonal geformten ZnO-Kristallen aufgebaut (Abb. 2.14 a). ZnO / EY-Hybridfilme dagegen weisen eine schwammartige und hochporöse Struktur auf (Abb. 2.14 b). Die Poren besitzen eine Größenordnung von ca. 10 nm. Das Porenvolumen nach der Extraktion von Eosin Y beträgt ca. 50 % des Gesamtvolumens des Filmes, was anhand von Krypton-Adsorptionsmessungen belegt werden konnte [71, 72]. Diese hochporösen Schichten sind ideal für die Anwendung in Farbstoffsolarzellen. Der momentan höchste Wirkungsgrad von 5.6 % für Niedrigtemperatursolarzellen ist mit ZnO-Schichten dieser Art erzielt worden [29]. Bei der Readsorption wurde der Farbstoff D149 verwendet. D149 ist ein von der Firma Mitsubishi Paper Mills, Ltd. hergestellter Indolin-Farbstoff mit einem besonders breiten Absorptionsspektrum.

Der Wirkungsgrad von 5.6 % liegt allerdings deutlich unter dem mit Grätzel-Zellen erzielten Wirkungsgraden (Kap. 2.1.4)

In Kapitel 2.1.5 wurde die externe Quanteneffizienz (IPCE) als eine Möglichkeit zur Beschreibung der Effektivität von Farbstoffsolarzellen eingeführt. Sie ergibt sich wie beschrieben aus dem Produkt der Lichtausbeute (LHE), der Effektivität



**Abbildung 2.14:** REM-Aufnahmen von ZnO-Filmen, die a) ohne Additiv und b) in Gegenwart von  $50 \mu\text{M}$  Eosin Y abgeschieden wurden.

tät der Elektroneninjektion ( $\phi_{Inj}$ ) und der Effektivität des Elektronentransports am leitfähigen Rückkontakt ( $\eta_c$ ). Um die Effektivität von Farbstoffsolarzellen zu optimieren, müssen diese Faktoren getrennt untersucht und bewertet werden. Eine hohe Lichtausbeute kann aufgrund des hohen Farbstoffgehalts von ZnO / EY-Filmen vorausgesetzt werden [70]. Die Effektivität der Elektroneninjektion und der Elektronensammeleffektivität wurde von Oekermann et al. 2004 ausführlich mit Hilfe von intensitätsmodulierter Photostrom- und Photospannungs-Spektroskopie (IMPS / IMVS) untersucht [73]. IMPS und IMVS sind Messmethoden, die Informationen über Transport und Rückreaktion photogenerierter Elektronen wie Lebenszeit und Transitzeit liefern [74–79]. Dazu wird eine Arbeitselektrode mit sinusförmig-intensitätsmoduliertem Licht bestrahlt und die Amplitude  $A$  und die Phasenverschiebung  $\omega$  des resultierenden Photostroms  $I_{\text{photo}}$  bzw. der resultierenden Photospannung  $U_{\text{photo}}$  in Abhängigkeit von der Frequenz gemessen. Die Daten werden entweder auf der komplexen Zahlenebene oder als Bode-Diagramme dargestellt, bei denen die Amplitude bzw. die Phasenverschiebung gegen die Messfrequenz aufgetragen wird. Aus  $f_{\text{min}}$  kann bei der IMPS die Elektronentransitzeit  $\tau_D$ , bei der IMVS die Lebenszeit der Elektronen  $\tau_n$  über folgenden Zusammenhang berechnet werden:

$$\tau_D = \frac{1}{2}\pi f_{\text{min}} \quad \text{IMPS} \quad (2.16)$$

$$\tau_n = \frac{1}{2}\pi f_{\text{min}} \quad \text{IMVS} \quad (2.17)$$

Den prinzipiellen Verlauf eines IMPS-Graphens für eine poröse Halbleiterelektrode zeigt Abbildung 2.15. Da sich in einer porösen Halbleiterelektrode kein elektrisches Feld ausbreiten kann, erfolgt der Elektronentransport nur durch Diffusion und ist in der Regel langsam mit typischen Transitzeiten im ms-Bereich [38]. Die Stromantwort auf das modulierte Licht erfolgt mit einer Verzögerung, so dass der Halbkreis

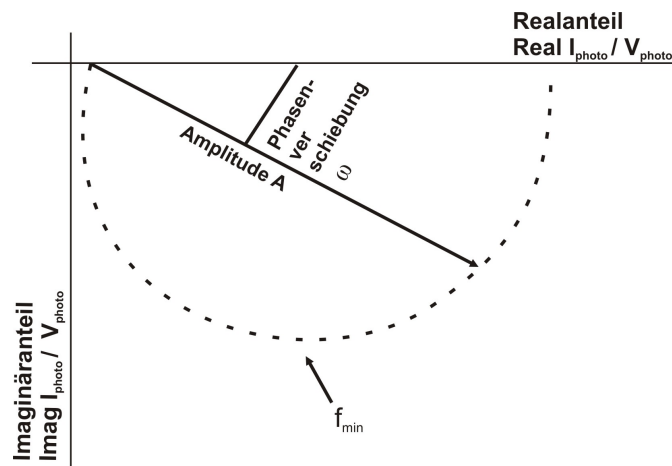
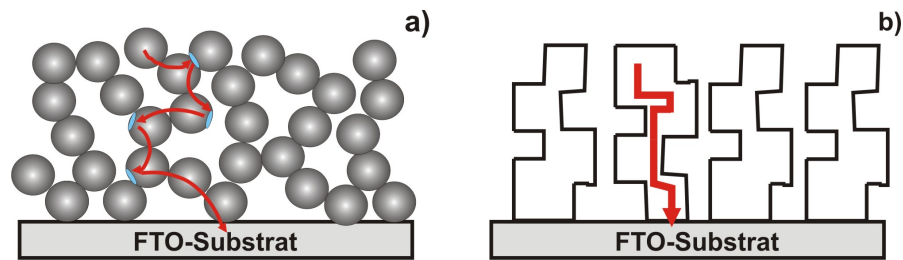


Abbildung 2.15: Typischer Verlauf einer IMPS / IMVS-Kurve.

im (+,-)-Quadranten erscheint. Bei schnellem, feldgetriebenem Elektronentransport wie er bei Bulk-Halbleiterelektroden beobachtet wird, bestimmt daher die RC-Konstante den Verlauf der IMPS-Kurve und  $f_{min}$  spiegelt in diesem Fall die RC-Abschwächung gemäß  $RC = 1/(2\pi f_{min})$  wider. Die RC-Abschwächung führt ebenfalls zu einem Halbkreis im (+,-)-Quadranten. Zu höheren Frequenzen wird der gemessene Photostrom durch den Einfluss des Zellwiderstands und der Kapazität der Raumladungszone (RC-Konstante) abgeschwächt.

Oekermann et al. verwendeten diese Methoden, um die Lebens- und Transitzeiten von Elektronen eines elektrochemisch abgeschiedenen ZnO / EY-Films mit denen eines gesinterten nanopartikulären ZnO-Film -beide sensibilisiert mit Eosin Y- zu vergleichen [73]. Dabei zeigte sich, dass die elektrochemisch abgeschiedene Schicht einen schnelleren Elektronentransport und in Verbindung mit einem höheren Farbstoffgehalt und einer geringen Schichtdicke eine effizientere Elektronensammeleffektivität aufweist. Der entscheidende Grund für den schnelleren Elektronentransport wird von Oekermann et al. durch die unterschiedliche Struktur der ZnO-Schichten erklärt. Wie in Abbildung 2.16 a dargestellt, besteht die gesinterte Schicht aus einzelnen Partikeln, an deren Korngrenzen besonders viele Elektronenfallen lokalisiert sind. Elektronenfallen sind energetisch tiefer liegende Energiezustände, in denen sich Elektronen je nach Tiefe eine bestimmte Zeit aufhalten bevor sie weiter durch das Halbleiteroxid wandern. Elektronenfallen führen dadurch zu einem langsameren Elektronentransport in der Schicht. Der elektrochemisch abgeschiedene Film ist aus porösen Einkristallen aufgebaut, die sich über den gesamten Filmquerschnitt erstrecken (Abb. 2.16 b). So weist er keine oder kaum Korngrenzen auf und damit weniger Elektronenfallen, was einen schnelleren Elektronentransport ermöglicht [73].



**Abbildung 2.16:** Schematische Darstellung des Elektronentransports in a) einer nanopartikulären ZnO-Schicht und b) einer elektrochemisch abgeschiedenen ZnO-Schicht. Die blauen Bereiche an den Korngrenzen in a) stellen Elektronenfallen dar.

## 2.4 Tenside als strukturdirigierende Agenzien

Aufgrund der im Folgenden beschriebenen Eigenschaften kommen Tenside auch in der elektrochemischen Abscheidung als strukturdirigierende Agenzien in Betracht und sollen daher kurz diskutiert werden. Tensidmoleküle verfügen über einen cha-

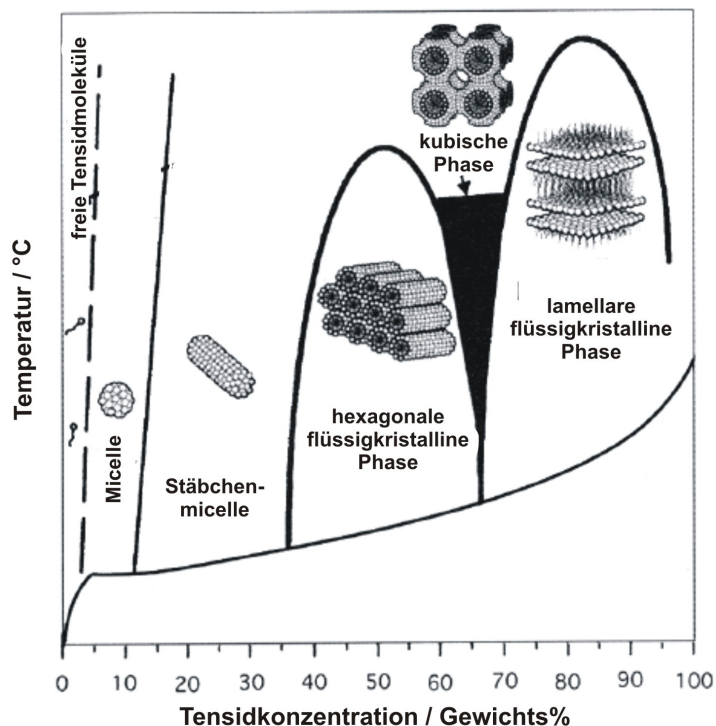


**Abbildung 2.17:** Charakteristischer Aufbau eines Tensidmoleküls mit hydrophober Kohlenstoffkette und hydrophiler Kopfgruppe am Beispiel von Natriumdodecylsulfat.

rakteristischen amphiphilen Aufbau aus einem hydrophoben und einem hydrophilen Anteil (Abb. 2.17). Der hydrophobe Molekülpart besteht zumeist aus Kohlenwasserstoffketten, der hydrophile aus polaren oder ionischen Gruppen. Gemäß ihres hydrophilen Anteils lassen sich Tenside in drei Klassen einteilen:

- NICHTIONISCHE TENSIDE: z.B. mit Alkohol- (R-OH) oder Etherfunktionen (R-O-R).
- KATIONISCHE TENSIDE: z.B. mit quartärer Ammoniumfunktion ( $R_4N^+$ ).
- ANIONISCHE TENSIDE: z.B. mit Sulfat- ( $SO_4^{2-}$ ), Sulfonat- ( $SO_3^-$ ) oder Carboxylatfunktionen ( $COO^-$ ).

Aufgrund des typischen Aufbaus neigen Tensidmoleküle in wässrigen Lösungen zur Aggregation. Übersteigt die Tensidkonzentration in wässriger Lösung einen bestimmten Wert, lagern sich einzelne Tensidmoleküle zu Aggregaten, den Micellen, zusammen (Abb. 2.18). Dabei richten sich die hydrophilen Kopfgruppen zu angrenzenden Wassermolekülen aus. Die hydrophoben Kohlenstoffketten lagern

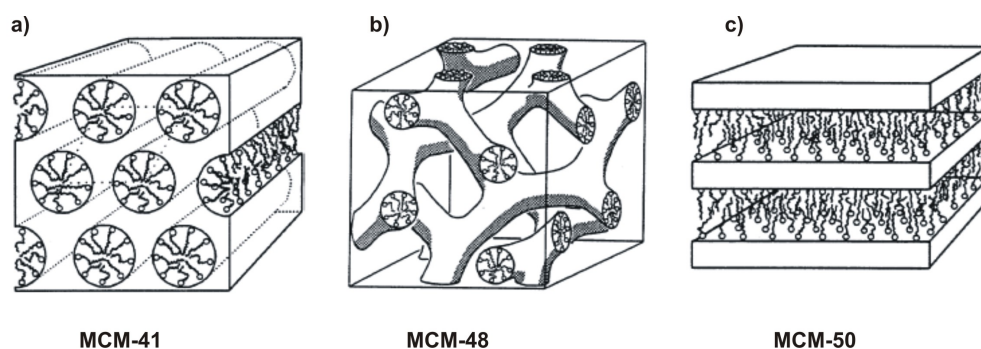


**Abbildung 2.18:** Bildung von Micellen und höheren Aggregaten bei Erhöhung der Tensidkonzentration in wässriger Lösung nach [80].

sich in das Innere der Micelle. Diese Konzentration heißt kritische Micellbildungskonzentration (cmc, engl. critical micelle concentration<sup>6</sup>). Wird die Tensidkonzentration weiter erhöht, können sich die Micellen zu höheren Aggregationsformen wie Stäbchenmicellen, kubischen, lamellaren oder hexagonalen flüssigkristallinen Phasen zusammenlagern (Abb. 2.18).

Tenside werden als strukturdirigierende Agenzien z.B. in der Synthese von porösen Materialien der M41S-Familie, die von Forscher der Mobil Oil Corp. 1991 das erste Mal beschrieben wurden, eingesetzt [81,82]. Bei dieser über eine Sol-Gel-Route ausgeführten Synthese bilden die Tenside zusammen mit der Silicatspezies Aggregate, die als Matrix für die Porenstrukturen der M41S-Materialien dienen [82]. Durch Variation von Tensidart und -konzentration und Konzentration der Silicatspezies können unterschiedliche Strukturen der M41S-Materialien erhalten werden [83,84].

<sup>6</sup>In der Literatur wird für die kritische Micellbildungskonzentration oft die englische Abkürzung cmc verwendet, daher wird diese Abkürzung auch in dieser Arbeit gewählt.



**Abbildung 2.19:** Die drei bekannten Strukturen der M41S-Materialien: a) die hexagonale Phase des MCM-41, b) die kubische Phase des MCM-48 und c) die lamellare Phase des MCM-50. Die Abkürzung MCM steht für mobil composition of matters.

Abbildung 2.19 zeigt die drei bisher bekannten Strukturen der M41S-Materialien. Die hexagonale Phase des MCM-41 wird durch zylindrisch geformte Micellen gebildet (Abb. 2.19 a). Nach der Synthese wird das Tensid entfernt und zurück bleibt ein poröser Feststoff mit einem eindimensionalen Porensystem. Die kubische Phase des MCM-48 wird durch ein Micellensystem bestehend aus zwei zueinander enantiomeren, dreidimensionalen Micellen, die sich räumlich durchdringen, gebildet (Abb. 2.19). Nach dem Calcinieren erhält man in diesem Fall zwei einander durchdringende dreidimensionale kubische Porensysteme. Die lamellare Phase wird durch alternierende Tensidschichten mit Silicatschichten aufgebaut (Abb. 2.19 c). Calcination führt zur Zerstörung der Struktur, so dass auf diese Weise kein mesoporöses Produkt erhalten werden kann.

Typischerweise werden für die Synthese der M41S-Materialien kationische Alkylammoniumtenside verwendet, in der Vergangenheit wurden aber auch etliche andere amphiphile Moleküle wie langkettige Amine, anionische Tenside oder Triblock-Copolymere eingesetzt [85–87].

Aufgrund des erfolgreichen Einsatzes in der Synthese dieser mesoporösen Materialien kommen Tenside auch in der elektrochemischen Abscheidung als strukturdirigierende Agenzien in Betracht. Da sie während der Abscheidung mit  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen wechselwirken müssen, kommen hier allerdings nur anionische Tenside in Frage.





## 3 Ergebnisse und Diskussion

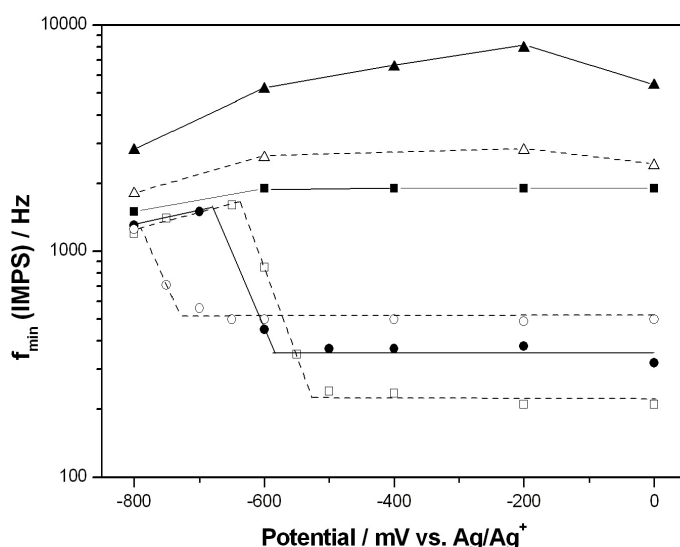
### 3.1 ZnO / Eosin Y und ZnO / Coumarin 343 Filme

-Filme aus hochporösen Einkristallen mit ausgezeichneten Elektronentransporteigenschaften-

#### 3.1.1 Einführung

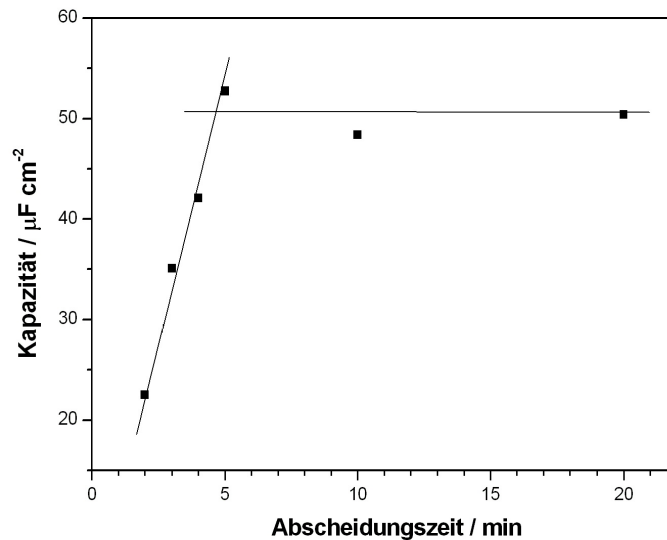
In den Kapiteln 2.2.4 und 2.3 wurden bereits einige vielversprechende Charakteristika elektrochemisch abgeschiedener ZnO / Farbstoff-Hybridfilme dargestellt. Herauszustellen sind besonders die in Gegenwart von Eosin Y abgeschiedenen ZnO-Filme und deren Elektronentransporteigenschaften (Kap. 2.3.2). Aufgrund der vielversprechenden Ergebnisse führten Oekermann et al. weitere Untersuchungen an Filmen mit Abscheidungszeiten zwischen 2-20 min im unbehandelten Zustand, im desorbierten Zustand und im reabsorbierten Zustand durch. Als besonders aufschlussreich erwiesen sich IMPS-Messungen an Filmen mit reabsorbiertem Eosin Y bei Potentialen zwischen -0.8 V und 0 V vs. Ag / Ag<sup>+</sup> [73], die im Rahmen dieser Arbeit Anlass für weitere Untersuchungen waren. Die in den IMPS-Messungen bestimmten  $f_{min}$ -Werte sind in Abhängigkeit vom Potential in Abbildung 3.1 für verschiedene Abscheidungszeiten dargestellt. Die gemessenen  $f_{min}$ -Werte für die bei 2, 3 und 4 min abgeschiedenen Filme zeigen eine ähnliche Potentialabhängigkeit mit hohen  $f_{min}$ -Werten, die die RC-Konstante der Messzelle widerspiegeln und daher für Bulk-Elektroden zu erwarten sind. Im Vergleich dazu weist der in 5 min abgeschiedene Film für  $f_{min}$  zwischen -0.5 und 0 V deutlich geringere Werte auf. Diese sind zudem potentialunabhängig und können daher nicht auf die RC-Konstante zurückgeführt werden, da eine Potentialabhängigkeit von C erwartet wird. Vielmehr entspricht das Verhalten dieses Films im genannten Potentialbereich dem einer nanoporösen Elektrode (Kap. 2.3.2). Das lässt die Interpretation zu, dass die Porosität des Films deutlich größer ist als die der kürzer abgeschiedenen Filme. Es wird ein Übergang vom Verhalten einer Bulkelektrode zum Verhalten einer nanoporösen Elektrode zwischen 4 und 5 Minuten Abscheidungszeit beobachtet. Bei längeren Abscheidungszeiten (10 und 20 min) und damit verbundenen höheren Schichtdicken steigt  $f_{min}$  wieder leicht an. Diese Beobachtung ist mit der höheren durchschnittlichen Elektronenkonzentration aufgrund der wegen der größeren Po-

### 3 Ergebnisse und Diskussion



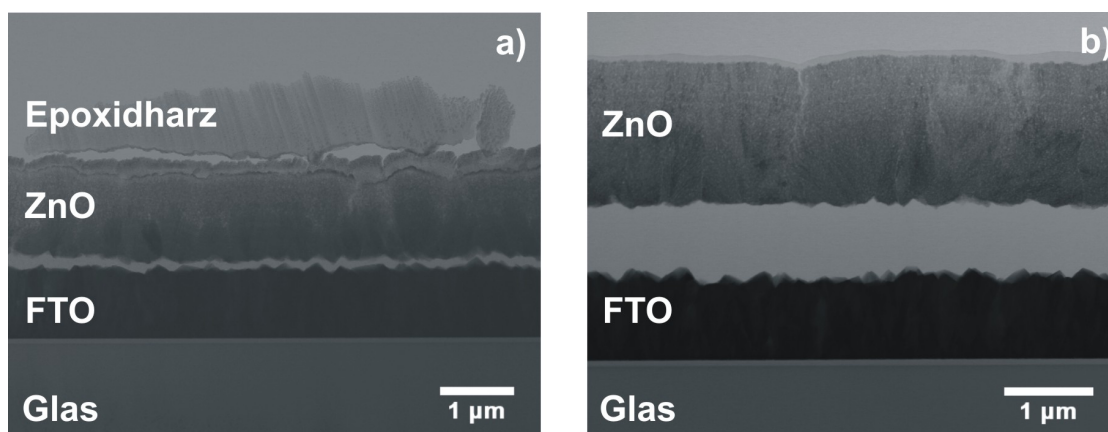
**Abbildung 3.1:** Potentialabhängigkeit der  $f_{min}$ -Werte für readsorbierte ZnO / EY-Filme mit unterschiedlichen Abscheidungszeiten. Die Filme wurden bei einem Potential von -1.0 V vs. SCE in 2 min (▲), 3 min (△), 4 min (■), 5 min (□), 10 min (●) und 20 min (○) abgeschieden. Die eingezeichneten Linien dienen nur der Übersicht und haben keine physikalische Bedeutung.

rosität deutlich größeren inneren Oberfläche erklärbar. Bei negativeren Potentialen zwischen -0.5 und -0.8 V zeigen auch die 5 min und länger abgeschiedenen Filme einen deutlichen Anstieg von  $f_{min}$ . Bei -0.8 V nimmt  $f_{min}$  schließlich für diese drei Filme den gleichen Wert an. Bei diesem Potential verhalten sich alle Filme wie Bulkelektroden. Somit konnten bei diesem Potential für alle Filme über den Zusammenhang  $RC = 1/(2\pi f_{min})$  (Kap. 2.3.2) aus den  $f_{min}$ -Werten die Kapazitäten berechnet werden. In Abbildung 3.2 sind die so berechneten Kapazitäten gegen die Abscheidungsdauer aufgetragen. Die Kapazität steigt mit der Abscheidungsdauer zunächst nahezu linear an, bleibt dann aber ab einer Abscheidungsdauer von 5 min weitgehend konstant. Das bedeutet, dass nur der in den ersten 5 min abgeschiedene Teil des Films zu der für die RC-Konstante relevanten Kapazität beiträgt. Alle Ergebnisse zusammen betrachtet ließen den Schluss zu, dass in den ersten 4 bis 5 min der Abscheidung eine weniger poröse, also kompaktere Schicht mit Bulkelektrodeneigenschaften abgeschieden wird. Bei längeren Abscheidungszeiten besteht der Film aus zwei unterschiedlichen Anteilen; einer in den ersten Minuten entstehenden kompakteren Schicht und einer darauf aufwachsenden wesentlich poröseren Schicht [73].



**Abbildung 3.2:** Kapazitätsverlauf von reabsorbierten ZnO / EY-Filme (errechnet aus den IMPS-Ergebnissen bei einem angelegten Potential von  $-0.8 \text{ V vs. Ag/Ag}^+$ ) mit steigender Abscheidungsdauer.

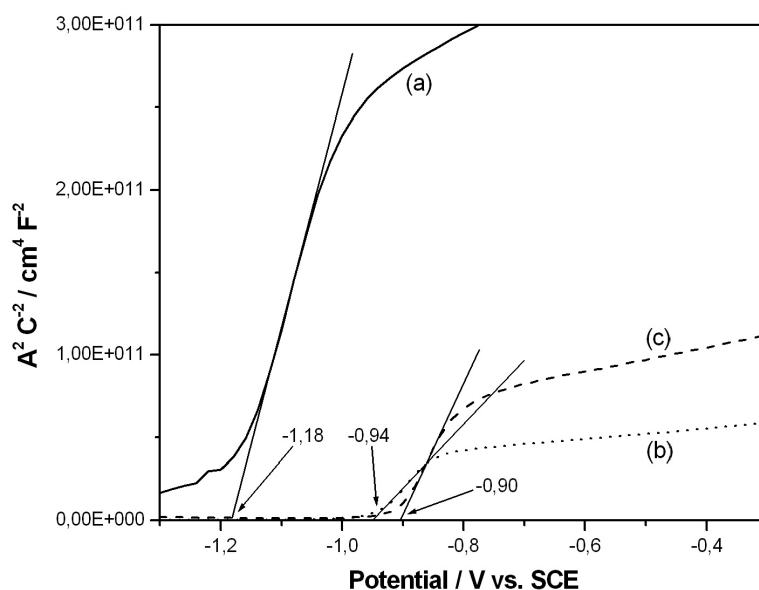
Diese Ergebnisse von Oekermann et al. sollen im Rahmen dieser Arbeit zunächst durch direkte Kapazitätsmessungen mit Hilfe der Impedanzspektroskopie bestätigt werden. Daneben sollen detaillierte Untersuchungen an elektrochemisch abgeschiedenen ZnO / EY-Filmen mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) durchgeführt werden. Unter Zuhilfenahme der Feinbereichselektronenbeugung (SAED, engl. selected area electron diffraction) sollen weitere Informationen über die bisher nur über Röntgenbeugung charakterisierte kristallographische Vorzugsorientierung der elektrochemisch abgeschiedenen ZnO / EY-Filme und das zu Grunde liegende Filmwachstum erhalten werden. In diese Untersuchung werden auch elektrochemisch abgeschiedene ZnO / C 343-Filme einbezogen. Coumarin 343 (Anhang, Abb. A.1) führt ebenso wie Eosin Y zu einer starken kristallographischen Vorzugsorientierung der abgeschiedenen Filme, jedoch mit einer um  $90^\circ$  gedrehter  $c$ -Achse. Wie Nonomura et al. zeigten, hat die kristallographische Orientierung einen Einfluss auf den Ladungsträgertransport in der Schicht. So wurde mit Hilfe von IMPS- und IMVS-Messungen für ZnO / C 343-Filme ein höherer Elektrendiffusionskoeffizient gemessen [88]. Das macht den Vergleich der beiden Filme besonders interessant. Abbildung 3.3 zeigt jeweils eine TEM-Übersichtsaufnahmen der beiden als Querschnitt untersuchten Filme.



**Abbildung 3.3:** TEM-Übersichtsaufnahmen des Querschnitts eines a) ZnO / EY-Films und b) ZnO / C 343-Films. Beide Filme haben sich während der Präparation vom FTO-Substrat gelöst.

#### 3.1.2 Kapazitätsmessungen an ZnO / EY-Filmen

Abbildung 3.4 zeigt den Verlauf von Mott-Schottky-Plots für unterschiedlich behandelten Filme, die alle mit einer Abscheidungsdauer von 20 min hergestellt wurden. Die Flachbandpotentiale für den desorbierten Film und den reabsorbierten Filme liegen mit Werten von  $-0.9\text{ V}$  und  $-0.94\text{ V}$  vs  $\text{Ag} / \text{Ag}^+$  in dem Bereich, der in der Literatur für elektrochemisch abgeschiedenes ZnO angegeben wird [25]. Dagegen wird für den unbehandelten Film ein wesentlich negativeres Flachbandpotential von  $-1.2\text{ V}$  vs.  $\text{Ag} / \text{Ag}^+$  beobachtet. Dieser negativere Wert wird wahrscheinlich durch die zahlreichen Eosin Y-Aggregate in dem Film hervorgerufen und spiegelt so zum Teil das Flachbandpotential des aggregierten Eosin Y wider. Die außerdem geringere Kapazität dieses Films im Vergleich zu den beiden anderen Filmen erklärt sich ebenfalls durch die Farbstoffaggregation, die zu einer (zumindest teilweisen) Blockade der ZnO-Poren führt. In Einklang damit wird die höchste Kapazität für den desorbierten Film, eine etwas niedrigere für den reabsorbierten Film gefunden. Insgesamt hat sich bei diesen Messungen gezeigt, dass die Ergebnisse für die reabsorbierten Filme keinen klaren Trend aufweisen. Das kann am Reabsorptionsprozess selber liegen, der vermutlich nicht sehr gut reproduzierbare Ergebnisse liefert. Wesentlich besser zu reproduzieren sind die Kapazitätsmessungen an desorbierten Filmen, die für Filme mit drei verschiedenen Abscheidungszeiten in Abbildung 3.5 dargestellt sind. In Übereinstimmung mit IMPS-Messungen wird für alle Filme bei  $-0.2\text{ V}$  und für die in 2 und 5 min abgeschiedenen Filme bei  $-0.8\text{ V}$  ein ähnlicher, im Bereich  $< 1\text{ kHz}$  nur noch langsamer, Anstieg der Kapazität hin zu kleinen Frequenzen beobachtet. Dagegen weist der in 20 min abgeschiedene Film hier einen deutlichen Anstieg auf und besitzt bei  $1\text{ Hz}$  eine

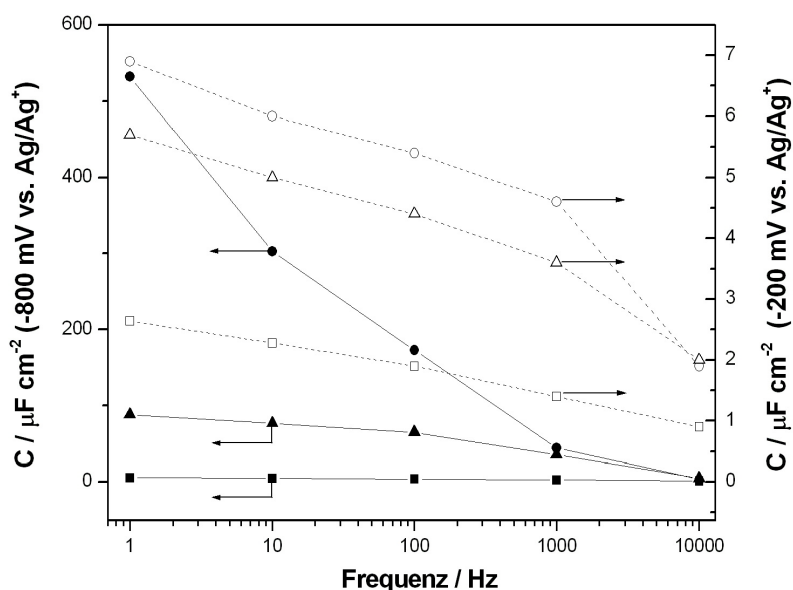


**Abbildung 3.4:** Typische Mott-Schottky Plots von ZnO / EY-Filmen a) unbehandelt, b) nach der Farbstoffdesorption und c) nach der Readsorption von Eosin Y. Die Flachbandpotentiale für die jeweiligen Filme ergeben sich durch Extrapolation und sind in der Darstellung angegeben.

fünf mal höhere Kapazität als der in 5 min abgeschiedene Film. Das stimmt gut mit der in diesem Fall gemessenen viermal größeren Schichtdicke überein. Diese Ergebnisse lassen sich wie folgt erklären: Allgemein steigt die Kapazität bei allen Filmen zu kleineren Frequenzen hin an, da auch die in  $< 5$  min abgeschiedenen Filme vermutlich schon gewisse poröse Bereiche aufweisen, bei denen mit einem langsamen Laden und Entladen zu rechnen ist, und deren Kapazitäten daher erst bei kleinen Frequenzen zur Gesamtkapazität der Filme beitragen. Der entscheidende Unterschied des in 20 min abgeschiedenen Films im Vergleich zu den beiden anderen besteht in der nanoporösen Schicht. Diese trägt offenbar bei  $-0.2$  V auch bei kleinen Frequenzen nicht oder kaum zur Gesamtkapazität bei, was über den gesamten Frequenzbereich zu nur unwesentlich höheren Kapazitäten im Vergleich zu dem in 5 min abgeschiedenen Film führt. Das ändert sich bei einem Potential von  $-0.8$  V. Hier wird die Leitungsbandkante des ZnO erreicht<sup>7</sup> und Elektronen können in den porösen Teil übergehen, der damit leitfähiger wird und somit zur

<sup>7</sup>Die Leitungsbandkante liegt bei etwa 4.3 eV, was einem Potential von  $-0.4$  V vs. Ag/AgCl entspricht.

### 3 Ergebnisse und Diskussion

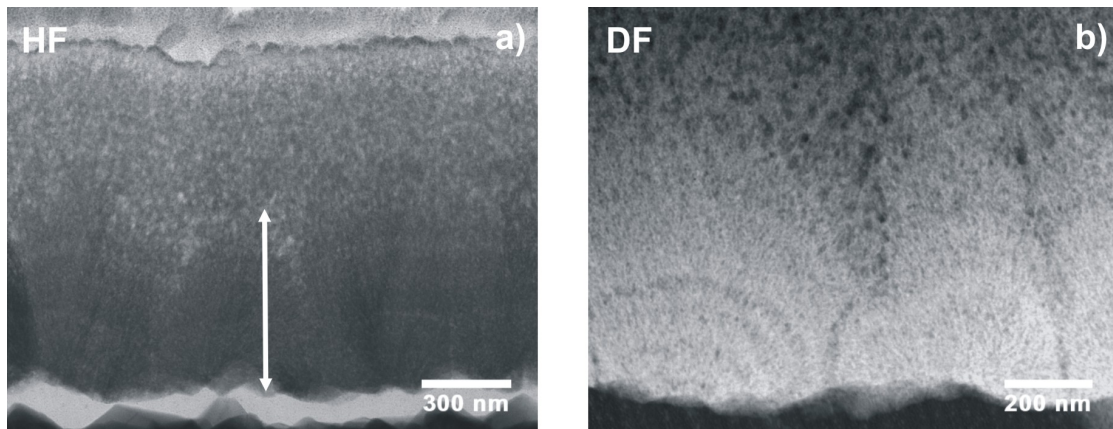


**Abbildung 3.5:** Ergebnisse der Kapazitätsmessungen bei  $-0.2\text{ V vs. Ag / Ag}^+$  (gestrichelte Linien, rechte Skala) und  $-0.8\text{ V vs. Ag / Ag}^+$  (durchgezogene Linien, linke Skala) für desorbierte Filme mit Abscheidungszeiten von 2 ( $\square$   $\blacksquare$ ), 5 ( $\Delta$   $\blacktriangle$ ) und 20 min ( $\circ$   $\bullet$ ). Die Linien dienen der Übersicht und haben keine physikalische Bedeutung.

Gesamtkapazität beiträgt. Da diese Auf- und Entladung des porösen Teils nur sehr langsam verläuft, kommt sie nur bei kleineren Frequenzen zum Tragen. Bei hohen Frequenzen zeigen die in 5 und 20 min abgeschiedenen Filme daher auch bei  $-0.8\text{ V}$  gleiche oder ähnliche Kapazitäten.

#### 3.1.3 Kristallwachstum von ZnO / EY- und ZnO / C 343-Filmen

Die im vorangegangenen Kapitel dargestellten Ergebnisse bestätigen die aus früheren Arbeiten abgeleiteten Vermutungen, dass die Porosität von ZnO / EY-Filmen nicht über die gesamte Schichtdicke gleich ist und dass länger abgeschiedene Filme aus einem kompakteren und einem poröseren Anteil bestehen. Diese Vermutungen können anhand der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten TEM-Untersuchungen bestätigt werden. Wie auf den TEM-Abbildungen (Abb. 3.6) deutlich wird, ist der Film über den gesamten Querschnitt porös. Der untere Teil, der sich in diesem Fall ungefähr bis zur Mitte der Schicht ausdehnt, weist jedoch deutlich weniger Poren auf. Die Dicke der kompakteren Schicht entspricht mit  $600\text{ nm}$  genau dem aus IMPS-Messungen abgeleiteten Wert. Die exakte Über-

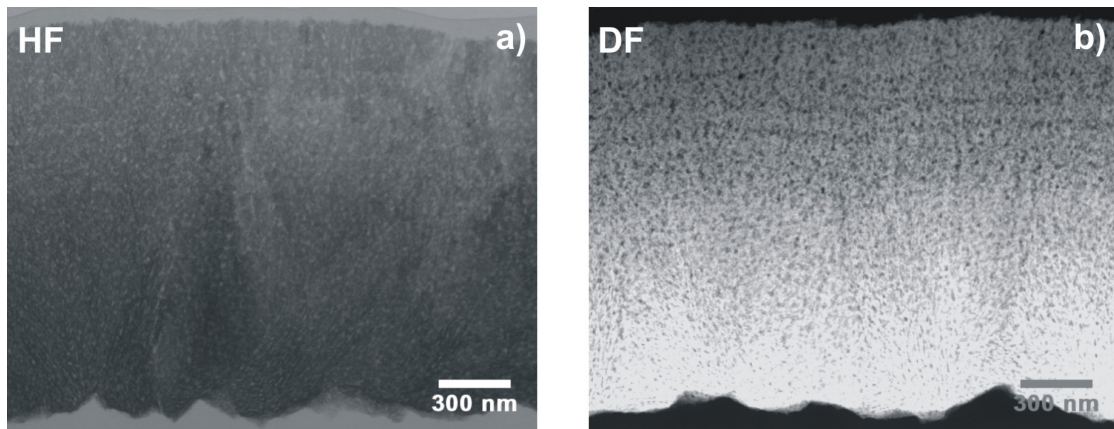


**Abbildung 3.6:** a) TEM-Hellfeld- und b) TEM-Dunkelfeld-Abbildung eines ZnO / EY-Films (20 min Abscheidungsdauer). Die beiden unterschiedlichen Schichtteile sind durch die unterschiedlichen Kontraste erkennbar. Der Pfeil soll die Dicke der weniger porösen Schicht andeuten.

einstimmung lässt auf eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Filme schließen. Die Beobachtungen an ZnO / EY-Schichten lassen sich auch auf das ZnO / C 343-System übertragen. Anhand von Abbildung 3.7 wird deutlich, dass auch ZnO / C 343-Filme aus zwei unterschiedlichen Schichtanteilen aufgebaut sind. Wie bei den ZnO / EY-Filmen ist der untere Anteil mit einer Dicke von ca. 800 nm kompakter, der obere Anteil der Schicht poröser.

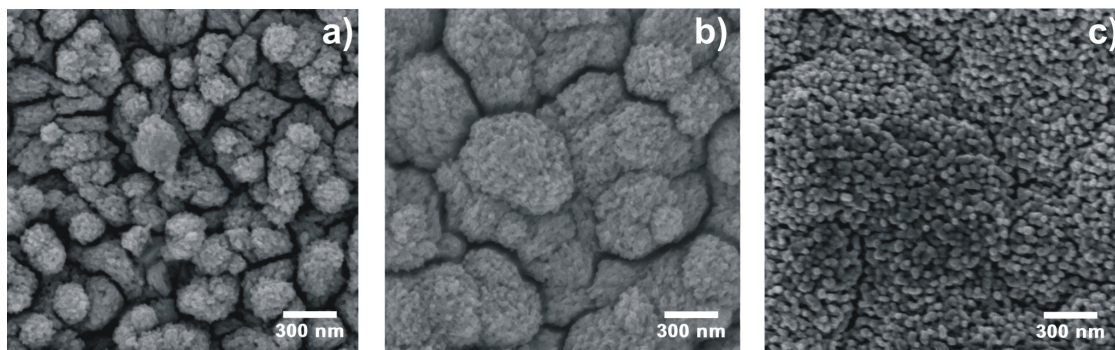
Daneben wird in den Abbildungen ein weiteres Phänomen sichtbar. Besonders auf den Dunkelfeld-Abbildungen (Abb. 3.6 b und 3.7 b) ist das im unteren Teil halbkugelförmige Wachstum zu beobachten. Solche Strukturen sind typisch für das Volmer-Weber-Wachstum (Inselwachstum). Dabei bilden sich einzelne Kristallisationskeime auf der Oberfläche, die in dreidimensionalen Inseln in alle Richtungen wachsen, bis die Inselkristalle schließlich mit zunehmender Bedeckung koaleszieren. Volmer-Weber-Wachstum ist ein oft beobachteter Wachstumsmechanismus bei elektrochemisch abgeschiedenen Schichten. Für ZnO-Schichten wurde der Volmer-Weber-Mechanismus bereits in der Literatur beschrieben [89] und wird auch in den REM-Aufsichtaufnahmen in Abbildung 3.8 noch einmal deutlich. Auf diesen Aufnahmen ist zu erkennen, dass die Strukturen der in 2 und 5 min abgeschiedenen Filme (Abb. 3.8 a und b) einzelne Kristallinseln aufweisen. Für den 20 min abgeschiedenen Film (Abb. 3.8 c) sind diese kleineren Kristallinseln zu größeren zusammengewachsen und der Film weist eine wesentlich einheitlichere Oberfläche auf. Erstaunlich ist, dass in diesem Fall die Inseln wie auf den Abbildungen 3.6 b und 3.7 gezeigt, diese Dimensionen einnehmen. Beim ZnO / EY werden Inseln mit einem Radius von ca. 300 nm beobachtet, im Falle der ZnO / C 343-Filme ist die Aus-

### 3 Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 3.7:** a) TEM-Hellfeld- und b) TEM-Dunkelfeld-Abbildung eines ZnO / C 343-Films (20 min Abscheidungsdauer). Die beiden unterschiedlichen Schichtteile sind durch die unterschiedlichen Kontraste erkennbar.

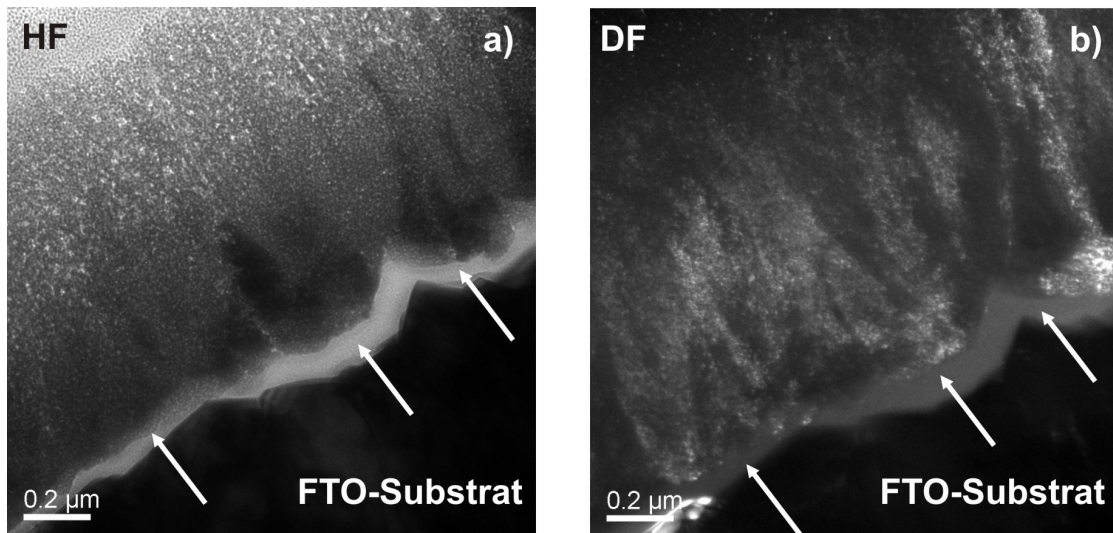
prägung der Halbkreise weniger gut zu erkennen, sie weisen ungefähr einen Radius von ca. 200 nm auf. Die ebenfalls mit Volmer-Weber-Kristallwachstum erklärbar hexagonalen ZnO-Kristalle reiner ZnO-Filme haben dagegen einen Radius von nur ca. 50 nm. Bei ZnO / Farbstoff-Filmen nimmt nach der Bildung von Kristallisationskeimen der jeweilige Farbstoff starken Einfluss auf das Kristallwachstum. Im Falle von Eosin Y und Coumarin 343 führt dies nicht zu einzeln aufwachsenden ZnO-Kristallen, sondern zu den beschriebenen porös aufgebauten Schichten, die einen wesentlich größeren Radius aufweisen. Das Volmer-Weber-Wachstum kann



**Abbildung 3.8:** REM-Aufnahmen von ZnO / EY-Filmen hergestellt mit unterschiedlichen Abscheidungszeiten von a) 2 min, b) 5 min und c) 20 min.

möglicherweise eine Erklärung für das Auftreten der beiden zuvor beschriebenen unterschiedlichen Schichtabschnitte sein. Der untere kompaktere Teil entspricht der Phase des ausschließlichen Inselwachstums. Nach der Koaleszenz der einzelnen



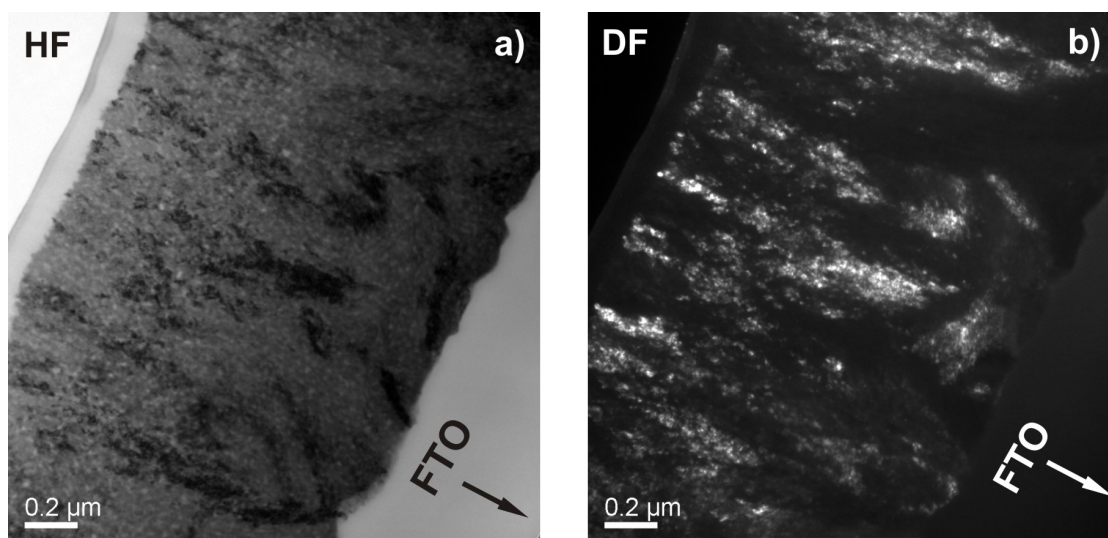


**Abbildung 3.9:** a) TEM-Hellfeld-Abbildung und b) TEM-Dunkelfeld-Abbildung eines ZnO / EY-Films im Querschnitt. Die ZnO-Schicht löst sich leicht vom FTO-Substrat ab (gekennzeichnet durch die Pfeile).

Inseln erfolgt das Wachstum nur noch vom Substrat weg und führt zu wesentlich poröseren Strukturen, wie die TEM-Aufnahmen zeigen. Ein Grund für zunehmende Porosität mit steigender Schichtdicke kann die Koaleszenz der einzelnen Inseln sein, die zu einer verringerten Gesamtoberfläche führt. Da bei Abscheidungspotentialen  $> -0.9$  V der Transport von Eosin Y diffusionslimitiert verläuft [90, 91], steigt der Anteil des pro Oberflächenanteil zur Verfügung stehenden Farbstoffs. Der Einbau von größeren Mengen an Farbstoff würde dann mit beginnendem eindimensionalen Wachstum zur beobachteten höheren Porosität führen.

Wie in Kapitel 2.3.2 ausführlich beschrieben weisen ZnO / EY-Filme, aber auch ZnO / C 343-Filme, sehr gute Elektronentransporteigenschaften auf. Ein entscheidender Grund ist der Aufbau aus porösen Einkristallen, die sich über den gesamten Filmquerschnitt erstrecken (Kap. 2.3.2). Dieser charakteristische Aufbau der Filme kann anhand der in Abbildung 3.9 und in Abbildung 3.10 gezeigten TEM-Aufnahmen bestätigt werden. Diese Abbildungen zeigen jeweils eine Hell- und eine Dunkelfeld-Aufnahme (Kap. 4.3.2) eines ZnO / EY- und ZnO / C 343-Films. Anhand von Dunkelfeld-Abbildungen ist es aufgrund besserer Kontrastdarstellung möglich, einzelne Kristalle zu erkennen (Abb. 3.9 b und 3.10 b). Besonders deutlich wird das für den ZnO / C 343-Film (Abb. 3.10 b). Es ist gut zu erkennen, dass einige Kristalle in ihrem Wachstum bereits am Anfang behindert werden (schwarzer Kontrast), andere sich dagegen über den gesamten Querschnitt erstrecken (heller Kontrast).

Die gezeigten TEM-Aufnahmen können somit das vorgeschlagene Modell der na-

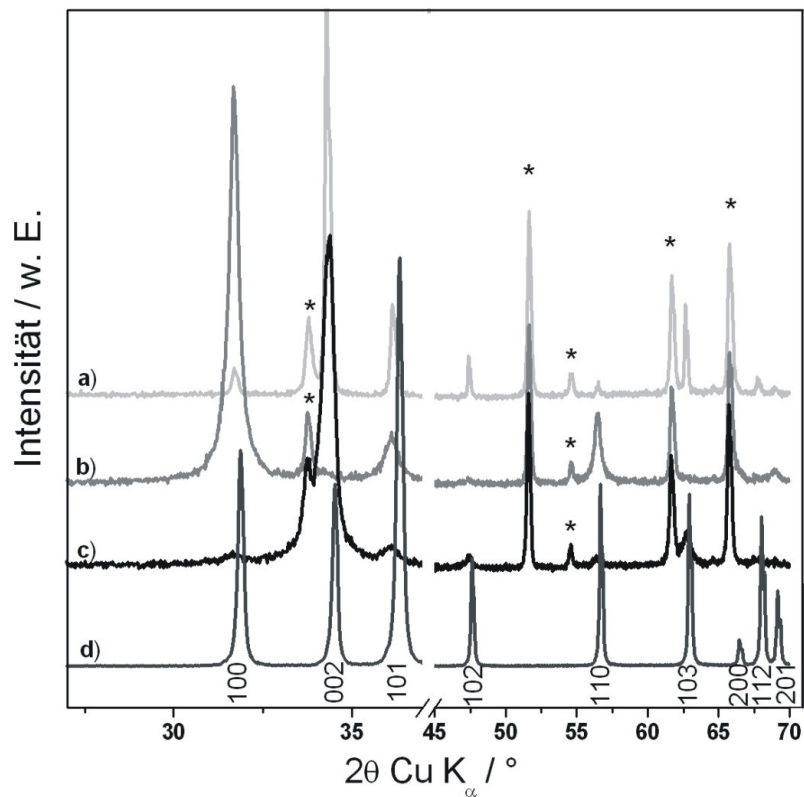


**Abbildung 3.10:** a) TEM-Hellfeld-Abbildung und b) TEM-Dunkelfeld-Abbildung eines ZnO / C 343-Films im Querschnitt. Die ZnO-Schicht hat sich weit vom FTO-Substrat gelöst, so dass es nicht mehr im Bildausschnitt zu sehen ist.

noporösen Einkristalle, die für den schnellen Elektronentransport verantwortlich sind, für ZnO / EY- und ZnO / C 343-Filme bestätigen.

#### 3.1.4 Kristallographische Orientierung in ZnO / EY- und ZnO / C 343-Filmen

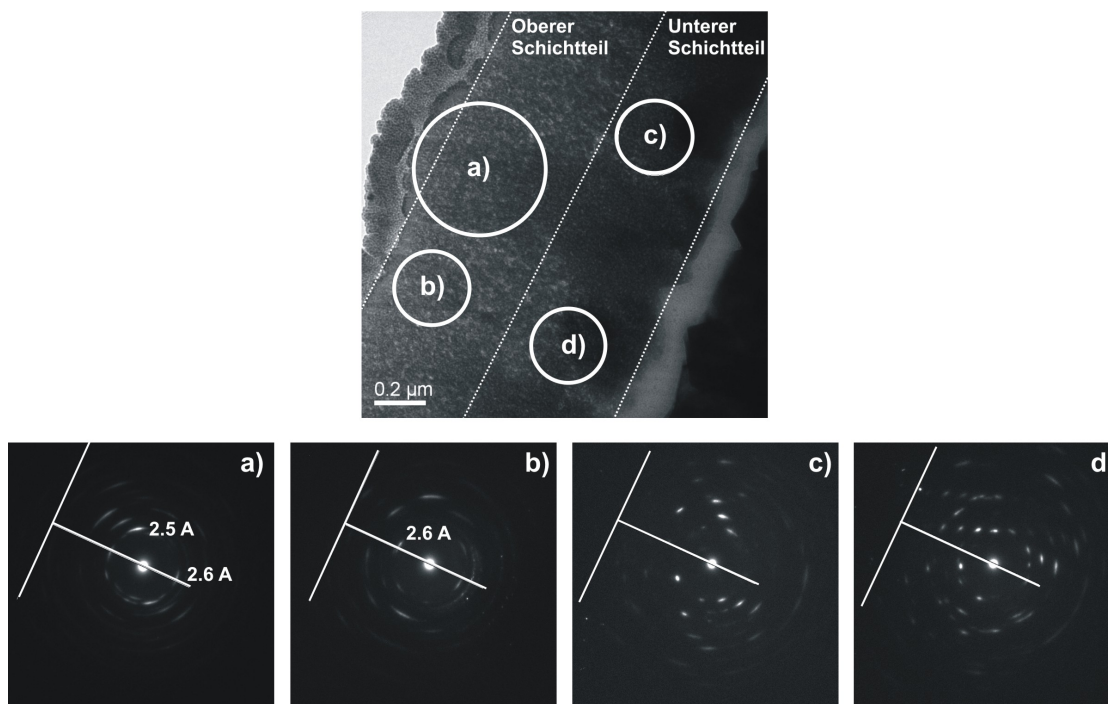
Neben der Poren- und Strukturbildung kann außerdem ein entscheidender Einfluss der beiden Farbstoffe Eosin Y und Coumarin 343 auf die kristallographische Orientierung des ZnO in den Hybridfilmen festgestellt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden dazu detaillierte Untersuchungen mit Hilfe von Röntgendiffraktometrie und Feinbereichselektronenbeugung durchgeführt. Abbildung 3.11 zeigt Röntgendiffraktogramme von ZnO-Pulver und von ZnO-, ZnO / EY- und ZnO / C 343-Filmen im Vergleich. Da die Röntgendiffraktometrie von Filmen die gesamte Schicht sowie das FTO-Substrat erfasst, tauchen eine Vielzahl an Reflexen auf. Während im Pulver die Orientierung der Kristallebenen völlig zufällig ist, weisen die Kristallebenen des ZnO-Films eine durch das gerichtete Wachstum auf dem FTO-Substrat vorgegebene Vorzugsorientierung auf. Und zwar liegen die (001)-Ebenen bevorzugt parallel zum Substrat, was sich aus der hohen Intensität des 002-Reflexes folgern lässt. Die gleiche Vorzugsorientierung liegt auch bei ZnO / EY-Filmen vor (Abb. 3.11). Bei ZnO / C 343-Filmen wird die höchste Intensität für den 100-Reflex beobachtet. Das bedeutet, dass in diesem Fall die (100)-Ebenen parallel zum Substrat orientiert sind. Während die Röntgendiffrak-



**Abbildung 3.11:** Röntgendiffraktogramme von a) einem ZnO-Film, b) einem ZnO / C 343-Film, c) einem ZnO / EY-Film und d) zum Vergleich von ZnO-Pulver. Die mit Sternchen markierten Reflexe stammen vom FTO-Substrat. Die Miller-Indices beziehen sich auf die ZnO-Modifikation Wurtzit.

tometrie nur gemittelte Ergebnisse über den ganzen Film liefern kann, erlaubt die Feinbereichselektronenbeugung orts aufgelöste Aussagen über die kristallographische Orientierung innerhalb der ZnO-Schicht. Die in Abbildung 3.12 und Abbildung 3.13 eingezeichneten Kreise kennzeichnen den jeweiligen Bereich, von dem die Beugungsinformation stammt. Bei den beiden betrachteten Schichten lässt sich jeweils im unteren Teil keine Vorzugsorientierung finden. Für den oberen Schichtteil werden für ZnO / C 343-Filme d-Werte ermittelt, die mit 1,6 Å und 2,8 Å die bevorzugte Orientierung in diesem Bereich beschreiben. Aufgrund der starken Reflexe lässt sich ein bevorzugtes Kristallwachstum mit den (110)- und (100)-Ebenen parallel zum Substrat ableiten. Dagegen ist für den ZnO / EY-Film besonders der Reflex für den d-Wert 2,6 Å stark ausgeprägt, woraus sich ableiten lässt, dass sich

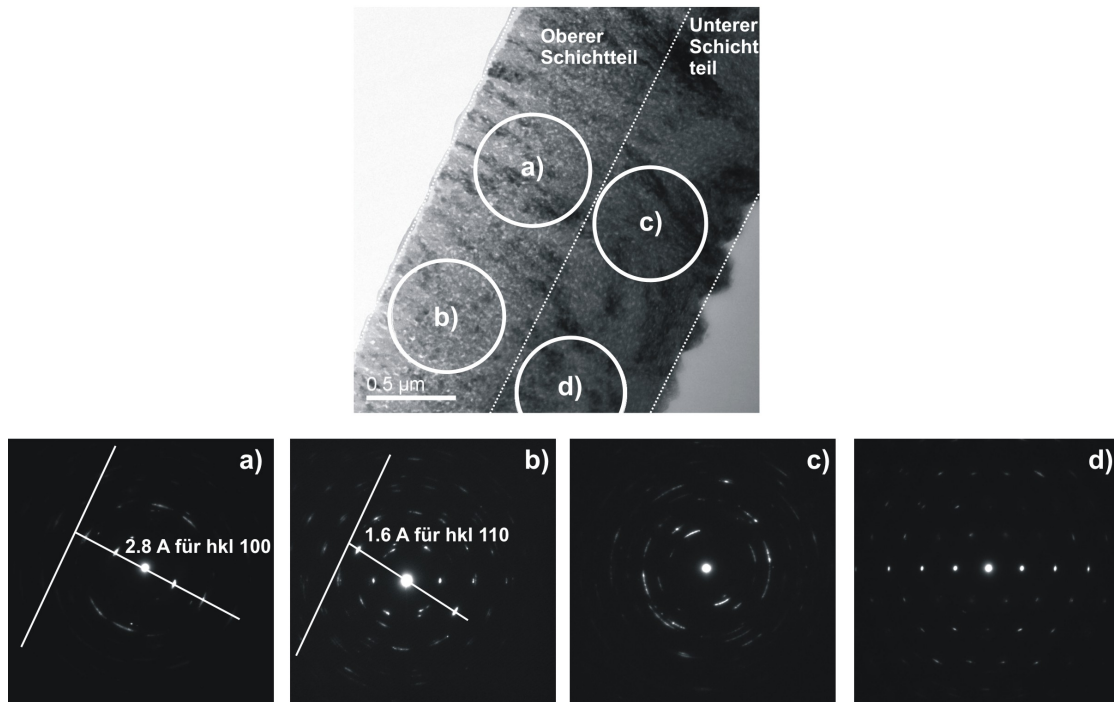
### 3 Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 3.12:** TEM-Hellfeld-Abbildung eines ZnO / EY-Films; die eingezeichneten Kreise kennzeichnen den jeweiligen Bereich von dem die Beugungsinformationen in a) - d) stammen.

in diesem Bereich vornehmlich Kristalle durchgesetzt haben, deren (002)-Ebenen parallel zum Substrat liegen. Diese Ergebnisse korrelieren gut mit den zuvor beschriebenen Ergebnisse aus der Röntgendiffraktometrie. Dabei lässt sich feststellen, dass die jeweils am stärksten ausgeprägten Reflexe in den Röntgendiffraktogrammen im Wesentlichen die obere Schichthälfte charakterisieren.

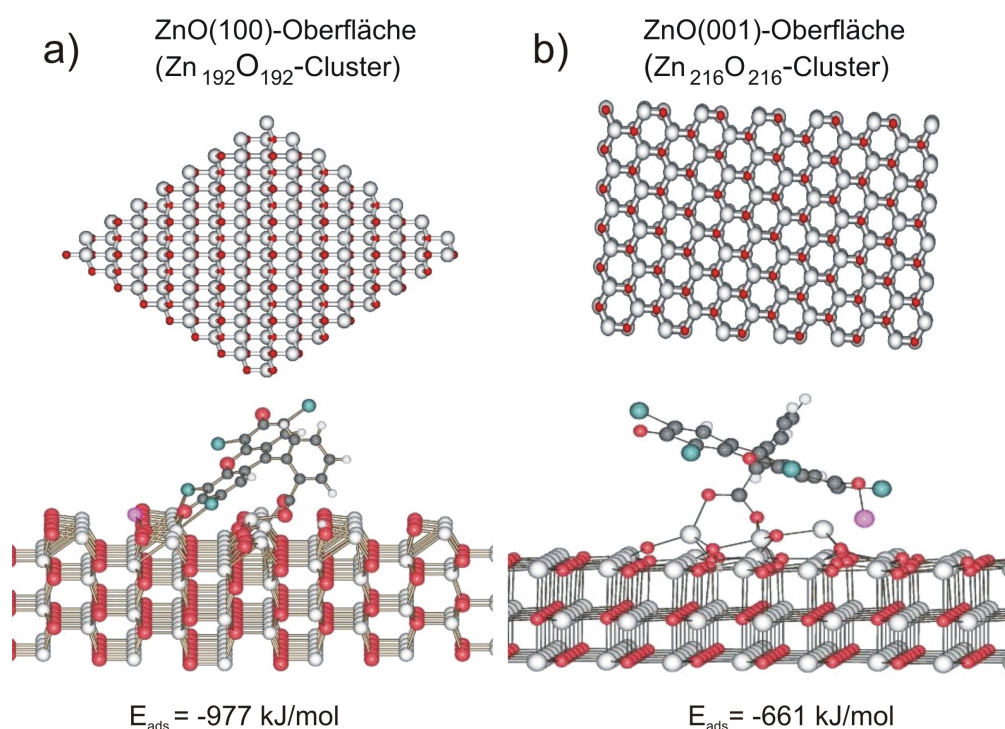
Für die beobachteten kristallographischen Orientierungen für Eosin Y und Coumarin 343 lässt sich das von Yoshida et al. veröffentlichte Wachstumsmodell zur Erklärung heranziehen (Kap. 2.2.4). Demnach adsorbieren Eosin Y und Coumarin 343 während der Abscheidung an bestimmte Kristallflächen besonders stark, deren Wachstum dadurch gehemmt wird. Um diese Modellvorstellung zu überprüfen, wurden theoretische Berechnungen der Adsorption der beiden Farbstoffmoleküle an die unterschiedlichen Kristallflächen in Zusammenarbeit mit Dr. T. Bredow von der Universität Bonn durchgeführt. Diese Berechnungen basieren auf einer verbesserten Molekülorbitalmethode, der MSINDO-Methode (engl. Modified Symmetrically Orthogonalized Intermediate Neglect of Differential Overlap). Diese semi-empirische quantenchemische Methode basiert auf der Hartree-Fock Theorie, verwendet allerdings keine klassischen Potentiale, sondern ersetzt die-



**Abbildung 3.13:** TEM-Hellfeld-Abbildung eines ZnO / C 343-Films; die eingezeichneten Kreise kennzeichnen den jeweiligen Bereich von dem die Beugungsinformationen in a) - d) stammen.

se durch analytische Ausdrücke, die empirische Parameter enthalten. Damit ist MSINDO quantitativ den Standardverfahren der ab-initio Methoden an Genauigkeit gleichwertig, aber durch kürzere Rechenzeiten klar überlegen [92–94]. Zur Beschreibung von Festkörperoberflächen bedient sich MSINDO dem Cyclic Cluster Model (CCM) [95]. Für ZnO wurden  $\text{Zn}_{192}\text{O}_{192}$ -Cluster, bzw.  $\text{Zn}_{216}\text{O}_{216}$ -Cluster ausgewählt, die die kristallographischen Flächen (100) bzw. (001) darstellen (Abb. 3.14). Die Berechnungen für Eosin Y ergaben für die Adsorption von Eosin Y an der (100)-Kristallfläche eine Adsorptionsenergie von -977 kJ/mol, an der (001)-Kristallfläche dagegen nur eine Adsorptionsenergie von -661 kJ/mol. Wie in Abbildung 3.14 a dargestellt tragen die Sauerstoff- und die Bromfunktion der Xantheneinheit des Eosin Y-Moleküls zur Adsorption an der (100)-Fläche bei, während diese bei der Adsorption an der (001)-Fläche von der Oberfläche abgewandt vorliegen. Die MSINDO-Berechnungen liefern eine Erklärung der mittels Röntgendiffraktometrie und Feinbereichselektronenbeugung gefundenen kristallographischen Vorzugsorientierung im Falle des Eosin Y-Moleküls. Aufgrund des hohen Rechenaufwands sind die Berechnungen zur Adsorption von Coumarin 343 noch nicht abgeschlossen und können an dieser Stelle noch nicht diskutiert werden.

### 3 Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 3.14:** Adsorption von Eosin Y an einer a) (100)-Kristallfläche und b) an einer (001)-Kristallfläche von ZnO basierend auf Berechnungen nach der MSINDO-Methode.

#### 3.1.5 Zusammenfassung

IMPS- und Kapazitätsmessungen lassen bei ZnO / EY-Filmen darauf schließen, dass sich die Schicht in zwei unterschiedliche Anteile mit unterschiedlichen Eigenschaften unterteilen lässt. Der untere Schichtanteil wird als wesentlich kompakter und weniger porös charakterisiert und weist dementsprechend Eigenschaften wie eine Bulkelektrode auf. Der obere Schichtanteil dagegen ist wesentlich poröser und entspricht in den Messergebnissen dem Verhalten, das für nanoporöse Elektroden beobachtet wird. Die anhand von photoelektrochemischen Messungen gemachten Überlegungen, lassen sich mit Hilfe von TEM-Untersuchungen bestätigen. Sowohl ZnO / EY- Filme als auch ZnO / C 343-Filme zeigen die genannte Aufteilung der Schicht in die zwei beschriebenen unterschiedlichen Bereiche. Der Volmer-Weber-Mechanismus für Kristallwachstum kann möglicherweise eine Erklärung für die unterschiedlichen Eigenschaften der Filme über den Schichtquerschnitt liefern. Darüberhinaus können Eosin Y und Coumarin 343 als strukturdirigierende Agenzien eingesetzt werden und haben entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften von elektrochemisch abgeschiedenen Filmen. Übereinstimmend mit in der Literatur beschriebenen photoelektrochemischen Untersuchungen, findet man mit Hilfe

### 3.1 ZnO / Eosin Y und ZnO / Coumarin 343 Filme

---

von TEM-Aufnahmen in ZnO / EY- und ZnO / C 343-Filmen poröse Einkristalle, die sich über den gesamten Filmquerschnitt erstrecken und für den schnellen Elektronentransport in elektrochemisch abgeschiedenen Filmen verantwortlich sind. Mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie lässt sich feststellen, dass in ZnO / EY-Filmen ein bevorzugtes Wachstum der (002)-Ebenen auftritt, im Falle von ZnO / C 343-Filmen dagegen ein bevorzugtes Wachstum der (110)- und (100)-Ebenen. Die Feinbereichselektronenbeugung zeigt, dass für den unteren Schichtteil keine bevorzugte Wachstumsrichtung gefunden wird, im oberen Schichtteil haben sich im Fall von Eosin Y vornehmlich Kristalle durchgesetzt, die mit ihrer (002)-Ebene parallel zur Substratoberfläche orientiert sind, bei Coumarin 343 dagegen solche, deren (110)- und (100)-Ebenen parallel zum Substrat liegen. Mit Hilfe der MSINDO-Methode konnte die Vorstellung, dass Farbstoffmoleküle an bestimmte Kristallflächen stärker adsorbieren und so diese im Wachstum hindern, für das Eosin Y-Molekül bestätigt werden. Die Berechnungen für Coumarin 343 stehen zum jetzigen Zeitpunkt allerdings noch aus.

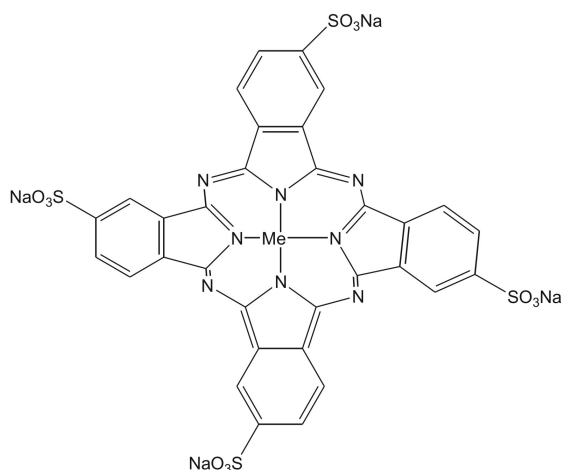


## 3.2 ZnO / TSPcNi-Filme

-Ein organisch / anorganisches Hybridsystem mit stufenlos variierbarer Zusammensetzung-

### 3.2.1 Einführung

Neben dem in Kapitel 3.1 beschriebenen Einsatz von organischen Farbstoffen wie Eosin Y und Coumarin 343 als strukturdirigierende Agenzien wurde ZnO auch in Gegenwart von verschiedenen tetrasulfofunktionalisierten Metallophthalocyaninen (TSPc-Me) elektrochemisch abgeschieden (Abb. 3.15). TSPcs sind durch vier Sulfonsäure-



**Abbildung 3.15:** Strukturformel von TSPcMe, dargestellt als Natriumsalz.

regruppen gut wasserlöslich. Außerdem kann durch diese Säuregruppen während der Abscheidung eine Anlagerung an die ZnO-Oberfläche erfolgen. Auch metallorganische Farbstoffe können zum Teil zu porösen ZnO-Netzwerken führen, wobei verschiedene Metallophthalocyaninfarbstoffe bereits erfolgreich als Photosensibilisatoren eingesetzt werden konnten. Erste Ergebnisse mit TSPcMe-sensibilisierten ZnO-Filmen veröffentlichte die Arbeitsgruppe Yoshida 1998 [23]. Sie schieden aus dem Nitrat-System in Gegenwart von wasserlöslichem 2,9,16,23-tetrasulfophthalocyaninatozink (TSPcZn) transparente blaue Filme ab, in der Hoffnung, in einer Ein-Schritt-Synthese farbstoffsensibilisierte ZnO-Elektroden für den Einsatz in farbstoffsensibilisierten Solarzellen zu erhalten. Photoelektrochemische Messungen ergaben einen nur geringen Photostrom, der durch die Aggregation des Farbstoffes erklärt wurde [24]. Neben diesem eher enttäuschenden Ergebnis konnte ein Einfluss von TSPcZn auf die Struktur des abgeschiedenen ZnO beobachtet werden.



**Tabelle 3.1:** Die im Folgenden verwendeten Abkürzungen für ZnO / TSPcNi-Filme.

Farbstoffkonzentration in der Abscheidungslösung	Abkürzung
25 $\mu\text{M}$	ZnO / TSPcNi-25
50 $\mu\text{M}$	ZnO / TSPcNi-50
100 $\mu\text{M}$	ZnO / TSPcNi-100
250 $\mu\text{M}$	ZnO / TSPcNi-250
500 $\mu\text{M}$	ZnO / TSPcNi-500

Daraufhin wurden auch verschiedene andere Metallphthalocyanine als strukturdigierende Agenzien verwendet. Besonders ausgeprägt ist dieser Einfluss beim Einsatz von 2,9,11,23-tetrasulfophthalocyaninato-dihydroxysilicium (TSPcSi(OH)<sub>2</sub>) zu beobachten [24–26]. Im Nachfolgenden wird diese Thematik noch ausführlicher behandelt und es sei an dieser Stelle auf das Kapitel 3.3 verwiesen.

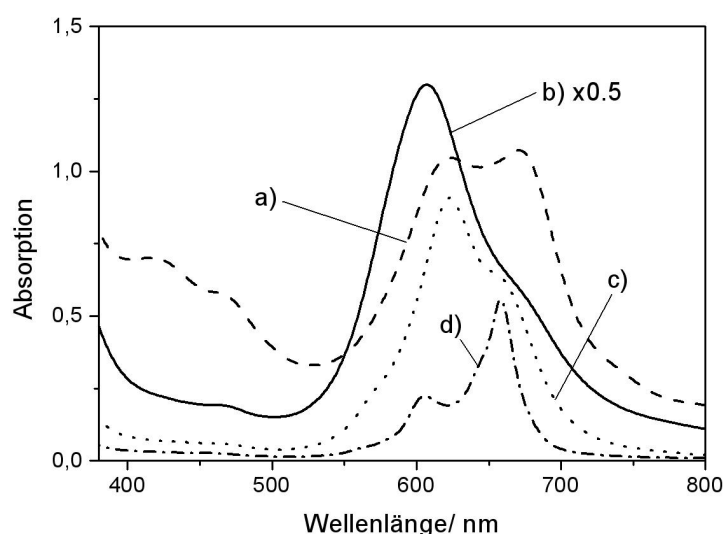
Alle zuvor beschriebenen Abscheidungen wurden im Nitrat-System durchgeführt, bei dem immer wieder Probleme auftraten (Kap. 2.2.2). Während im Nitrat-System Farbstoffe als Additive zu einer Abnahme der Stromdichte während der Abscheidung führten, wurde im Sauerstoff-System das Gegenteil beobachtet. Hier führt die Zugabe von Farbstoffen wie TSPcMe ebenso wie bei Eosin Y zu einer Zunahme der Stromdichte, so dass von einem katalytischen Effekt gesprochen werden kann [65]. Dieser Vorteil und die bessere Reproduzierbarkeit führten dazu, dass sich nachfolgende Untersuchungen im Wesentlichen auf die Abscheidung aus dem Sauerstoff-System beschränkten. Besonders Pauporte et al. arbeiteten auf diesem Gebiet ausführlich und setzen z.B. tetrasulfonierte Metallphthalocyanine mit Me = Ni, Co, Fe als Zentralatome ein [96]. Die erhaltenen Filme sind nanostrukturiert und porös, wobei die Porosität über das Abscheidungspotential beeinflusst werden kann. Hier wird allerdings für die unterschiedlichen eingesetzten TSPc-Mes kein einheitlicher Trend beobachtet. Während für ZnO / TSPcNi- und ZnO / TSPcFe-Filme eine abnehmende Porosität zu negativeren Potentialen beobachtet wird, wird genau das Gegenteil für ZnO / TSPcCo-Filme festgestellt [96].

Bei diesen Untersuchungen, wie auch bei den zuvor beschriebenen Abscheidungen aus dem Nitrat-System, wurden die Farbstoffe nur in Konzentrationen von 25 oder 50  $\mu\text{M}$  eingesetzt. Eine systematische Untersuchung mit höheren Konzentrationen wurde nicht durchgeführt. Das liegt vermutlich daran, dass bei Farbstoffen wie

### 3 Ergebnisse und Diskussion

Eosin Y höhere Farbstoffkonzentrationen (ab ca.  $100 \mu\text{M}$ ) zu instabilen Filmen führten. Auf der anderen Seite ist bekannt, dass reine dünne Filme aus Phthalocyaninen z. B. mit Hilfe von Langmuir-Blodgett-Techniken hergestellt werden können [97]. Eine andere Möglichkeit ist die Abscheidung reiner Filme aus wässrigen TSPcMe-Lösungen auf Goldelektroden mit Hilfe der Cyclovoltametrie, wobei der Mechanismus noch nicht vollständig aufgeklärt ist [98, 99]. Basierend auf diesen Erkenntnissen sollte es möglich sein, ZnO / TSPcMe-Filme auch bei höheren als bislang ausprobierten TSPcMe-Konzentrationen elektrochemisch abzuscheiden. Daher soll im Folgenden die Abscheidung von ZnO / TSPcNi-Filmen in Hinblick auf eine Variation der TSPcNi-Konzentration im Abscheidungsbad untersucht werden. Dazu wurden ZnO-Filme in Gegenwart von TSPcNi-Konzentrationen von  $5 - 500 \mu\text{M}$  abgeschieden und auf ihre optischen, kristallographischen, elektrischen und (photo)-elektrischen Eigenschaften untersucht. TSPcNi wurde ausgewählt, da es mit  $113200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  den höchsten molaren Extinktionskoeffizienten aller TSPcMes aufweist und somit besonders interessant im Hinblick auf mögliche Anwendungen in optoelektronischen Bauteilen ist [96].

Der Übersicht halber werden für die mit unterschiedlichen Farbstoffkonzentrationen abgeschiedenen Filme die in Tabelle 3.1 eingeführten Abkürzungen verwendet.



**Abbildung 3.16:** UV-vis Spektren von ZnO / TSPcNi-Filmen, die mit a)  $50 \mu\text{M}$  und b)  $500 \mu\text{M}$  TSPcNi in der Abscheidungslösung abgeschieden wurden. Im Vergleich dazu die Absorptionsspektren von wässrigen  $10 \mu\text{M}$  TSPcNi-Lösungen c) ohne und d) mit  $0.1 \text{ M}$  CTAB.

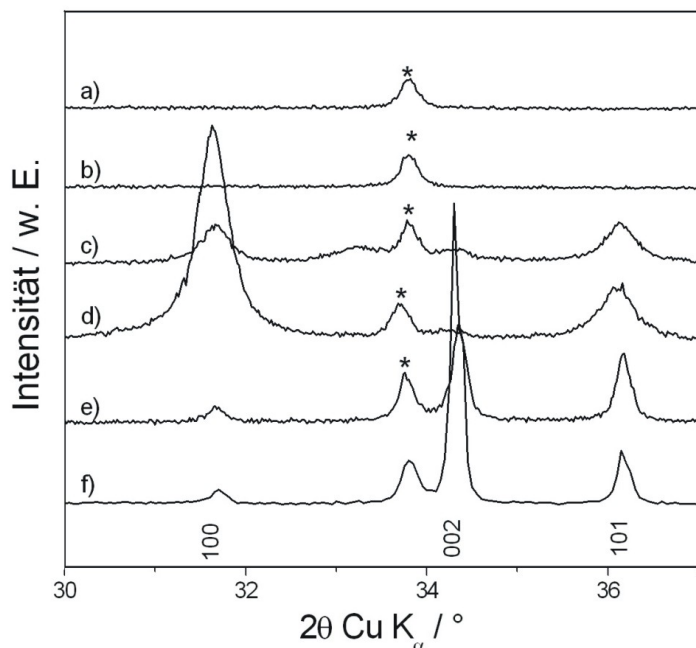


**Abbildung 3.17:** ZnO / TSPcNi-Filme, die in Gegenwart von  $50 \mu\text{M}$  (links) und  $500 \mu\text{M}$  TSPcNi (rechts) abgeschieden wurden.

### 3.2.2 Optische Analyse an ZnO / TSPcNi-Filmen

Abbildung 3.16 zeigt die Absorptionsspektren von ZnO / TSPcNi-50- und ZnO / TSPcNi-500-Filmen im Vergleich mit den Lösungsspektren von TSPcNi und TSPcNi / Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB). Starke  $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen einzelnen TSPcNi-Molekülen führen in wässrigen Lösungen zur Ausbildung von Farbstoffaggregaten, bei denen sich die Phthalocyaninringe übereinander gestapelt anordnen [100,101]. Die zusätzliche Zugabe des kationischen Tensids CTAB führt zu einem Einschluss einzelner Farbstoffmoleküle in die von CTAB ausgebildeten Micellen [102,103]. Somit ist es möglich, ein Monomerspektrum von TSPcNi aufzunehmen. Dieses zeigt eine starke Q-Absorptionsbande bei  $660 \text{ nm}$  und einen kleineren Peak bei  $605 \text{ nm}$  (Abb. 3.16 d), was darauf schließen lässt, dass die Monomerbildung in diesem Falle nicht vollständig ist. Das Absorptionsspektrum ohne CTAB (Abb. 3.16 c) zeigt einen stark ausgeprägten Peak bei  $620 \text{ nm}$ , der von den TSPcNi-Aggregaten herrührt. Eine Schulter bei  $660 \text{ nm}$  weist auf einen geringen Monomeranteil in der Lösung auch ohne die Zugabe von CTAB hin. Abgesehen von einer Blauverschiebung des stark ausgeprägten Peaks bei  $620 \text{ nm}$  gleicht das Absorptionsspektrum des ZnO / TSPcNi-500-Films (Abb. 3.17 b) dem des Farbstoffaggregatspektrums (Abb. 3.16 c). Das lässt den Rückschluss zu, dass in diesem Film der Farbstoff überwiegend aggregiert vorliegt. Im Gegensatz dazu zeigt das Spektrum des ZnO / TSPcNi-50-Films (Abb. 3.16 a) zwei stark ausgeprägte Peaks bei  $620$  und  $670 \text{ nm}$ . Das bedeutet, dass der Farbstoff hier in beiden, der monomeren und der aggregierten Form, vorliegt. TSPcNi-Konzentrationen von unter  $50 \mu\text{M}$  führen zu keinen weiteren Veränderungen im Verhältnis der Peakintensitäten. Es liegt immer ein Teil aggregierter Farbstoff im Film vor. Filme mit reinem Farbstoffmonomeren können nicht auf diese Art und Weise hergestellt werden. Bei ZnO

### 3 Ergebnisse und Diskussion



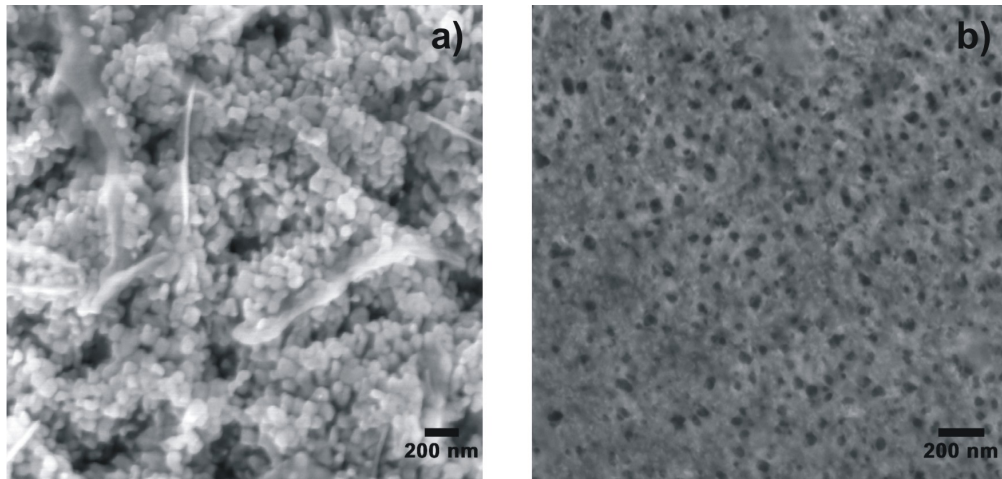
**Abbildung 3.18:** Röntgendiffraktogramme von ZnO / TSPcNi-Filmen, die in Gegenwart von a) 500  $\mu\text{M}$ , b) 250  $\mu\text{M}$ , c) 100  $\mu\text{M}$ , d) 50  $\mu\text{M}$ , e) 25  $\mu\text{M}$  TSPcNi abgeschieden wurden im Vergleich mit f) einem reinen ZnO-Film. Die mit Sternchen markierten Reflexe stammen vom FTO-Substrat. Die Miller-Indices beziehen sich auf die ZnO-Modifikation Wurtzit.

/ TSPcNi-100-Filmen ist der Monomerpeak bei 670 nm noch als deutliche Schulter, bei ZnO / TSPcNi-250-Filmen als leichte Schulter, ähnlich des Filmspektrums des ZnO / TSPcNi-500-Films, zu erkennen (siehe Anhang, Abb. A.2).

Die Veränderungen in der Absorption sind auch mit dem bloßen Auge zu erkennen. Die Farbe des Films ändert sich aufgrund der oben beschriebenen Änderungen der Absorptionsmaxima von blau für die Filme, die mit hoher Farbstoffkonzentration abgeschieden wurden, zu grün für die Filme, die mit geringen Farbstoffkonzentrationen hergestellt wurden (Abb. 3.17). Unabhängig vom Farbstoffgehalt weisen alle Filme eine hohe Transparenz auf.

#### 3.2.3 Struktur und Morphologie von ZnO / TSPcNi-Filmen

Die Charakterisierung der TSPcNi-Filme mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie (Abb. 3.18) zeigt kristalline Reflexe für die ZnO / TSPcNi-25 / -50 / und -100-Filme. Reine ZnO-Filme, die aus sauerstoffgesättigter  $\text{ZnCl}_2$ -Lösung auf FTO-Glas abgeschieden wurden, zeigen die höchste relative Intensität für den 002-Reflex



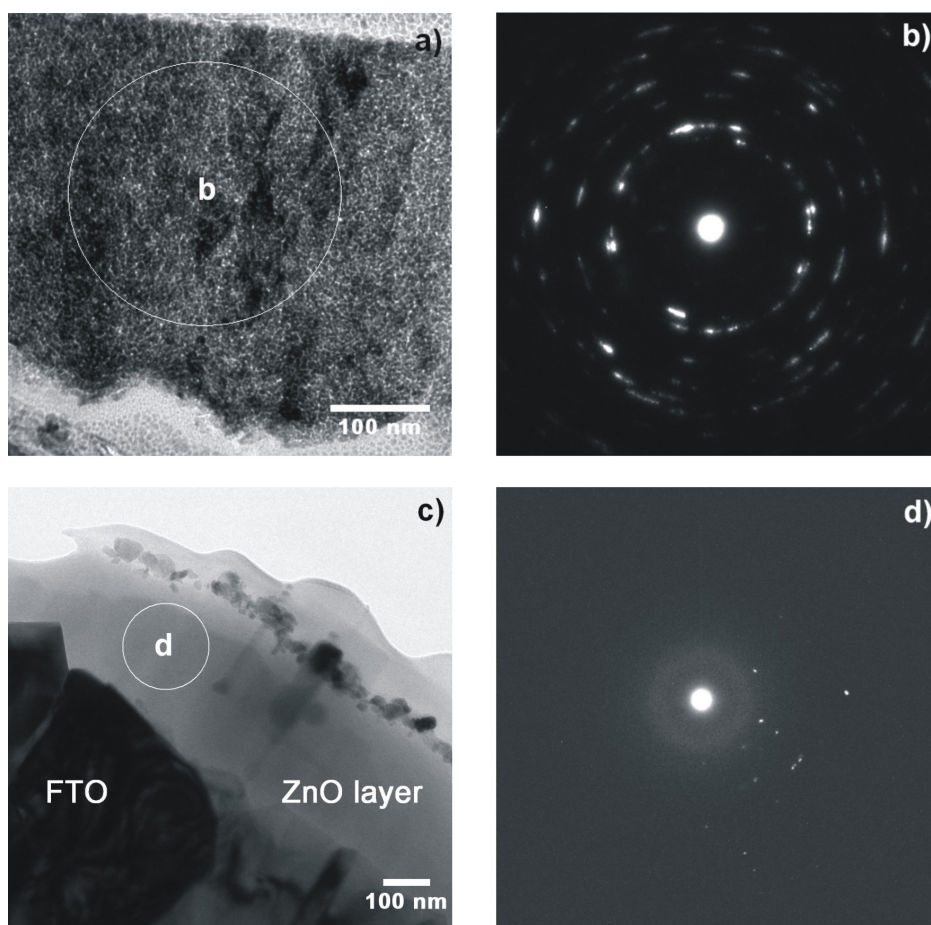
**Abbildung 3.19:** REM-Aufnahmen von ZnO / TSPcNi-Filmen, die in Gegenwart von a)  $50 \mu\text{M}$  und b)  $500 \mu\text{M}$  TSPcNi abgeschieden wurden.

(Abb. 3.18 f). Das ist gleichbedeutend mit einer bevorzugten Orientierung der  $c$ -Achse senkrecht zum Substrat [70]. Diese kristallographische Orientierung zeigt auch der ZnO / TSPcNi-25-Film (Abb. 3.18 e). Beim ZnO / TSPcNi-50-Film dagegen zeigt der 100-Reflex die höchste relative Intensität, während der 002-Reflex nahezu verschwindet. Hier liegt eine um  $90^\circ$  gedrehte bevorzugte Orientierung der Kristallebenen vor. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit früher erhaltenen Ergebnissen zur ZnO-Abscheidung in Gegenwart anderer TSPcMe, z. B. TSPcSi [26]. Wird die TSPcNi-Konzentration in der Abscheidungslösung weiter erhöht (250 und  $500 \mu\text{M}$ ), führt das zu amorphen Filmen, was am Verschwinden der ZnO-Reflexe erkennbar ist (Abb. 3.18 a, b). Der ZnO / TSPcNi-100-Film (Abb. 3.18 c) ist dagegen eine Mischform zwischen den amorphen und den vollständig kristallinen Filmen. Verglichen zu den Reflexen des Films, der mit  $50 \mu\text{M}$  TSPcNi abgeschieden wurde (Abb. 3.18 d), zeigt der 100-Reflex eine deutlich verringerte Intensität, während die Intensität der anderen Reflexe nahezu unverändert bleibt. Das ist gleichbedeutend mit einer Abnahme in der Kristallinität und in der kristallographischen Orientierung des Filmes. Die bei den Abbildung 3.18 c, d und e auftretende Verbreiterung der Reflexe ist ein Hinweis auf kleinere ZnO-Partikelgrößen in diesen Filmen. Im Folgenden sollen speziell die mit  $50$  und  $500 \mu\text{M}$  TSPcNi abgeschiedenen Filme mit Hilfe von Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie näher charakterisiert werden.

Abbildung 3.19 zeigt REM-Aufnahmen der Oberflächen beider Filme. Der kristalline Charakter des ZnO / TSPcNi-50-Films ist in Abbildung 3.19 a deutlich an den kleinen Kristalliten in der Größenordnung von  $50 \text{ nm}$  erkennbar. Die TEM-Aufnahmen vom Querschnitt dieses Films zeigen, dass diese Kristallite über die

### 3 Ergebnisse und Diskussion

---



**Abbildung 3.20:** TEM-Aufnahmen von ZnO / TSPcNi-Filmen, die in Gegenwart von a) 50  $\mu\text{M}$  und c) von 500  $\mu\text{M}$  TSPcNi abgeschieden wurden. b) und d) zeigen die dazugehörigen Feinbereichselektronenbeugungsbilder, die von den mit Kreisen markierten Probenbereichen aufgenommen wurden.

gesamte Filmdicke auftreten. Die Debye-Scherrer-Ringe des Feinbereichsbeugungsbildes (Abb. 3.20 b) beweisen den polykristallinen Charakter des Filmes. Dass die Debye-Scherrer-Ringe nicht geschlossen sind, lässt den Rückschluss auf eine bevorzugte kristallographische Orientierung wie zuvor diskutiert zu. Im Gegensatz dazu sieht die Oberfläche des ZnO / TSPcNi- 500-Films wesentlich glatter aus (Abb. 3.19 b). Der TEM-Querschnitt zeigt, bis auf einzelne Kristalle an der Oberfläche, eine amorphe ZnO-Schicht (Abb. 3.20 c). Den amorphen Charakter belegt die Feinbereichselektronenbeugung, bei der nur diffuser Hintergrund zu erkennen ist (Abb. 3.20 d).

Die chemische Zusammensetzung der Filme wurde mit Hilfe von energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDXS, engl. energy-dispersive X-ray spectroscopy) quan-

**Tabelle 3.2:** Ni- und Zn-Gehalt und daraus berechnete Zn : Ni-Verhältnisse für ZnO / TSPcNi-Filme, die in Gegenwart unterschiedlicher Farbstoffkonzentrationen abgeschieden wurden.

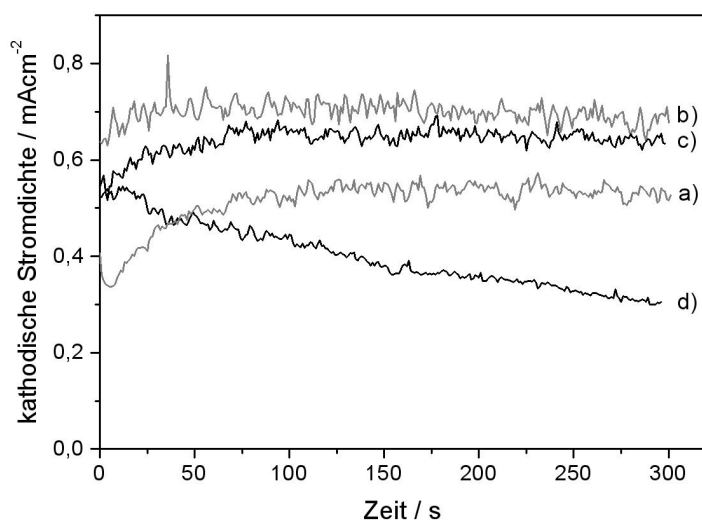
TSPcNi-Konzentration	Atom% Zn	Atom% Ni	Zn : Ni Verhältnis	ZnO : TSPcNi Massenverhältnis	ZnO : TSPcNi Volumenverhältnis
50 $\mu\text{M}$	34.5	0.2	177 : 1	14 : 1	4 : 1
100 $\mu\text{M}$	40.4	0.5	81 : 1	7 : 1	2 : 1
500 $\mu\text{M}$	44.2	5.7	8 : 1	1 : 1.5	1 : 5

titativ bestimmt. Dazu wurde an zehn verschiedenen Stellen quantifiziert und ein Mittelwert errechnet. Die so erhaltenen Werte sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst. Aus den Anteilen der relativen Atomprozentante von Nickel und Zink im Film lässt sich ein Zn : Ni Verhältnis errechnen. Mit steigender TSPcNi-Konzentration in der Abscheidungslösung sinkt dieses Zn : Ni-Verhältnis drastisch ab, was gleichbedeutend mit einer Erhöhung der TSPcNi-Konzentration im Film ist. Das Atomverhältnis Zn : Ni von 8:1 für den ZnO / TSPcNi-500-Film ist gleichbedeutend mit einem ZnO : TSPcNi-Massenverhältnis von 1:1.5. Ausgedrückt als ZnO : TSPcNi-Volumenverhältnis, errechnet mit einer Dichte für PcNi von  $1.59 \text{ g cm}^{-3}$  [104], ergibt sich ein Verhältnis von 1:5. Das bedeutet, dass die Filme, die in Gegenwart von 500  $\mu\text{M}$  TSPcNi abgeschieden werden, zu über 80 % aus Farbstoff aufgebaut sind.

#### 3.2.4 Untersuchungen zum Filmwachstum von ZnO / TSPcNi-Filmen

In Abbildung 3.21 sind Abscheidungsstrom-Zeit-Kurven für Abscheidungen mit verschiedenen TSPcNi-Konzentrationen dargestellt. Für niedrige TSPcNi-Konzentrationen (50 und 100  $\mu\text{M}$ , Abb. 3.21 b und c) ähneln die Kurven der Abscheidungskurve von reinem ZnO (Abb. 3.21 a). Alle drei Kurven (Abb. 3.21 a, b und c) zeigen einen schnellen Anstieg bis zu einem Maximalwert gefolgt von einem leichten Abfall. Dieser Verlauf ist typisch für die ZnO-Kristallisation und kann durch das Filmwachstum auf der Elektrode erklärt werden. Das Kristallwachstum folgt dem Volmer-Weber-Mechanismus (Kap. 3.1.3) und beginnt an Kristallisationskeimen, die auf der gesamten Elektrode verteilt sind. Die einzelnen Kristallite wachsen dreidimensional in alle Richtungen. Dadurch steigt der Abscheidungsstrom auf-

### 3 Ergebnisse und Diskussion



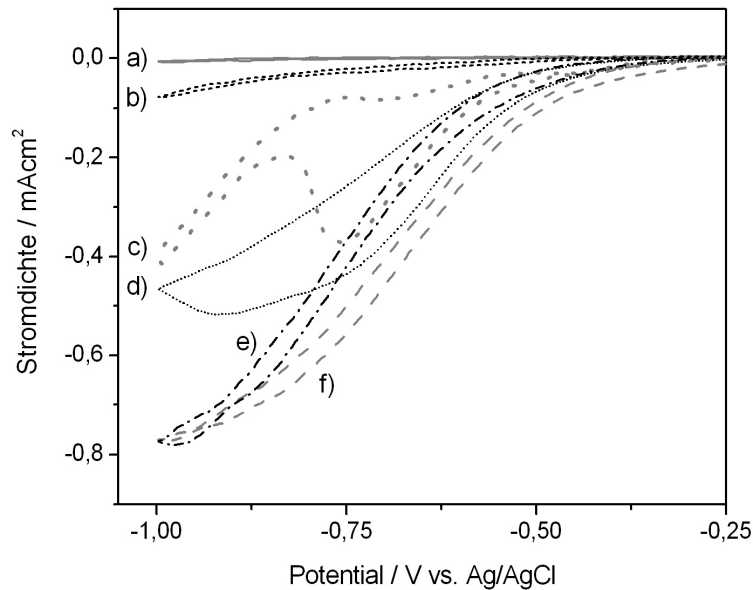
**Abbildung 3.21:** Strom-Zeit-Kurven für die Abscheidung von ZnO a) ohne Zusatz von TSPcNi und in Gegenwart von b) 50  $\mu\text{M}$ , c) 100  $\mu\text{M}$  und d) 500  $\mu\text{M}$  TSPcNi in der Abscheidungslösung.

grund der wachsenden Oberfläche an. Ab einem bestimmten Punkt wachsen die einzelnen Kristallisationsinseln zusammen. Die Oberfläche verringert sich und das Wachstum erfolgt schließlich nur noch eindimensional. An diesem Punkt erreicht der Abscheidungsstrom sein Maximum und fällt danach kontinuierlich ab. Im Falle der ZnO-Abscheidung mit 500  $\mu\text{M}$  TSPcNi ist ein anderer Verlauf erkennbar. Der Abscheidungsstrom sinkt bereits direkt nach Anlegen des Potentials deutlich ab (Abb. 3.21 d), was auf einen anderen Abscheidungsmechanismus schließen lässt. Um diesen Abscheidungsmechanismus besser zu verstehen, wurden verschiedene Cyclovoltammogramme in einem Messbereich von 0 bis -1 V vs. Ag/AgCl aufgenommen (Abb. 3.22).

Abbildung 3.22 a zeigt das Cyclovoltammogramm in einer 0.1 M wässrigen KCl-Lösung unter Stickstoffatmosphäre. Wie zu erwarten werden nur sehr kleine Ströme gemessen. Wird zu einer solchen Lösung TSPcNi<sup>8</sup> gegeben, ist ein kathodischer Strom jenseits von -0.5 V (vs. Ag / AgCl) zu beobachten (Abb. 3.22 b). Dieser Strom steht im Zusammenhang mit der Abscheidung eines reinen TSPcNi-Films, der, wenn auch nur sehr dünn, bei einem Potential von -0.91 V aus einer solchen Lösung erhalten werden kann. Dieses Resultat weicht von den bisher bekannten Ergebnissen von der Arbeitsgruppe um Ureta-Zanartu et al. ab. Sie haben TSPcNi-

<sup>8</sup>TSPcNi-Gesamtkonzentration in der Lösung = 500  $\mu\text{M}$



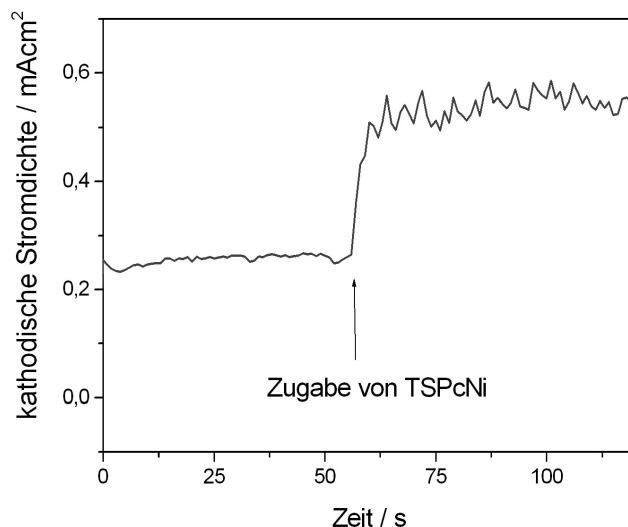


**Abbildung 3.22:** Darstellung von Cyclovoltamogramme, die in folgenden Lösungen aufgenommen wurden: a) 0.1 M KCl, gespült mit  $N_2$ , b) 0.1 M KCl, 500  $\mu\text{M}$  TSPcNi, gespült mit  $N_2$ , c) 0.1 M KCl, 5 mM  $ZnCl_2$ ,  $O_2$ -gesättigt, d) 0.1 M KCl, 500  $\mu\text{M}$  TSPcNi, 5 mM  $ZnCl_2$ ,  $O_2$ -gesättigt, e) 0.1 M KCl,  $O_2$ -gesättigt und f) 0.1 M KCl, 500  $\mu\text{M}$  TSPcNi,  $O_2$ -gesättigt. Alle Lösungen wurden bei  $70^\circ\text{C}$  mit einer Scangeschwindigkeit von  $20\text{ mVs}^{-1}$  vermessen.

Filme bisher auf Goldelektroden nur bei einem Potential von  $+0.6\text{ V vs. Ag / AgCl}$  abgeschieden [98]. In sauerstoffgesättigter wässriger KCl-Lösung wird ein kathodischer Strom bei Potentialen negativer als  $-0.3\text{ V (vs. Ag / AgCl)}$  beobachtet (Abb. 3.22 e), der auf die Reduktion von  $O_2$  zu  $OH^-$ -Ionen zurückgeführt werden kann. Gibt man zu dieser Lösung 500  $\mu\text{M}$  TSPcNi, so beobachtet man eine geringe Verschiebung des Voltamogramms in Richtung positiven Potentials (Abb. 3.22 f). Dies kann dadurch erklärt werden, dass sich der pH-Wert von 5.7 zu 4.9 erniedrigt. Eine niedrigere  $OH^-$ -Ionen Konzentration führt zu einem positiveren Redoxpotential von  $O_2 / OH^-$ . Beide Cyclovoltamogramme, von sauerstoffgesättigter KCl-Lösung mit und ohne TSPcNi, ändern sich wiederum bei der zusätzlichen Zugabe von  $ZnCl_2$  (Abb. 3.22 c und d), da sich  $Zn(OH)_2$  an der Elektrodenoberfläche bildet, was sich bei Temperaturen oberhalb von  $65^\circ\text{C}$  zu ZnO und Wasser zersetzt. Die ZnO-Bildung hindert dabei die  $O_2$ -Reduktion in gewissem Maße, was am Vergleich der Abbildung 3.22 c und 3.22 d deutlich wird. Gleichzeitig scheint bei gleichzeitiger Anwesenheit von  $ZnCl_2$  und TSPcNi die Filmabscheidung deutlich schneller

### 3 Ergebnisse und Diskussion

---



**Abbildung 3.23:** Strom-Zeit-Kurve, die in einer sauerstoffgesättigten  $\text{ZnCl}_2$  (5 mM) /  $\text{KCl}$  (0.1 M)-Lösung aufgenommen wurde, zu der nach ca. 60 s laufender Abscheidung TSPcNi dazugegeben wurden.

abzulaufen (Abb. 3.22 d). Dieses Ergebnis bestätigt Abbildung 3.23, die zeigt, dass der Abscheidungsstrom in einer sauerstoffgesättigten Lösung von  $\text{ZnCl}_2$  durch die Zugabe von TSPcNi verdoppelt werden kann. Solche katalytischen Effekte auf die  $\text{ZnO}$ -Abscheidung wurden auch in anderen Fällen, z.B. bei der  $\text{ZnO}$ -Abscheidung mit Eosin Y, beobachtet [70].

#### 3.2.5 (Photo)-elektrische Eigenschaften von $\text{ZnO}$ / TSPcNi-Filmen

Die Leitfähigkeiten im Dunkeln und unter Belichtung verschiedener  $\text{ZnO}$  / TSPcNi-Filme wurden als eine erste Vorabstudie zur möglichen Anwendung solcher Filme in der Optoelektronik untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst<sup>9</sup>.

Überraschenderweise werden die höchsten Leitfähigkeiten für die Filme gefunden, die mit der höchsten Farbstoffkonzentration abgeschieden wurden. Wahrscheinlich ist, dass der Ladungsträgertransport in diesem Film hauptsächlich über die Farbstoffmoleküle des amorphen TSPcNi-Netzwerkes erfolgt.

Substituierte Phthalocyanin-Filme, z. B. solche, die durch Abscheidung aus der

---

<sup>9</sup>Die Photoleitfähigkeit ergibt sich aus der Differenz der Leitfähigkeit unter Belichtung und der Leitfähigkeit im Dunkeln. Die Lichtempfindlichkeit errechnet sich, indem die Photoleitfähigkeit durch die Leitfähigkeit im Dunkeln dividiert wird.

**Tabelle 3.3:** Leitfähigkeiten im Dunkeln und unter Belichtung sowie die Photoleitfähigkeit und die Lichtempfindlichkeit für ZnO / TSPcNi-Filme, die in Gegenwart unterschiedlicher Farbstoffkonzentrationen abgeschieden wurden.

TSPcNi Konzentration	Leitfähigkeit im Dunkeln $10^{-11}\Omega^{-1}\text{ cm}^{-1}$	Leitfähigkeit unter Belichtung $10^{-11}\Omega^{-1}\text{ cm}^{-1}$	Photo- leitfähigkeit $10^{-11}\Omega^{-1}\text{ cm}^{-1}$	Licht- empfindlich- keit
50 $\mu\text{M}$	4.63	5.09	0.46	0.10
100 $\mu\text{M}$	0.232	0.345	0.113	0.49
500 $\mu\text{M}$	60.3	65.2	4.9	0.08

Gasphase hergestellt werden, zeigen typischerweise Leitfähigkeiten von  $10^{-9}$  bis  $10^{-12}\Omega^{-1}\text{ cm}^{-1}$  [105, 106]. Die Leitfähigkeiten für unsubstituierte PcNi fallen mit Werten von  $10^{-9}$  bis  $10^{-11}\Omega^{-1}\text{ cm}^{-1}$  etwas höher aus [107, 108]. Phthalocyanine werden in der Literatur als p-Halbleiter beschrieben [109]. Substituierte Phthalocyanine mit stark elektronenziehenden Gruppen wie -F oder -CN zeigen einen Übergang zu n-typischem Verhalten. Da der elektronenziehende Effekt von Sulfonsäuren deutlich geringer ist, kann TSPcNi als schwacher p-Halbleiter beschrieben werden [110]. Dies erklärt auch die ähnlichen Leitfähigkeiten (Tab. 3.3) verglichen mit unsubstituierten PcNi.

Das kristalline ZnO-Netzwerk im Film mit dem niedrigsten Farbstoffgehalt hat eine deutlich geringere Leitfähigkeit. Das ist überraschend, da elektrochemisch abgeschiedenes ZnO wie im vorherigen Kapitel (Kap. 3.1) beschrieben eigentlich sehr gute Ladungsträgertransporteigenschaften aufweist. Dieses Ergebnis kann jedoch durch die nanokristalline Struktur des ZnO in ZnO / TSPcNi-Filmen erklärt werden. Eine nanopartikuläre Schicht weist Korngrenzen auf, an denen Elektronenfallen in großer Zahl lokalisiert sind. Der Elektronentransport durch die Schicht wird infolgedessen stark verlangsamt (Kap. 2.3.2). Das spiegelt sich bei der Messung der Leitfähigkeiten deutlich wider.

Außerdem ist bemerkenswert, dass die Leitfähigkeiten ein Minimum für den ZnO / TSPcNi-100-Film durchlaufen. Dieser Film wurde bereits mit der Röntgendiffraktometrie als Mischform charakterisiert (Kap. 3.2.3). Zusammen mit diesen Erkenntnissen ergibt sich für das Minimum der Leitfähigkeiten folgende Erklärung: In diesem Film liegt weder ein kontinuierliches ZnO-Gerüst noch ein kontinuierliches Farbstoffgerüst vor. Der Elektronentransport muss von ZnO-Partikel zu Farbstoffmolekül und umgekehrt ablaufen. Der Elektronentransportmechanismus von

### 3 Ergebnisse und Diskussion

---

Farbstoff zu einem Halbleiteroxid ist ein vieluntersuchtes Phänomen. Es ist bekannt, dass diese Art von Ladungsträgertransport lichtinduziert abläuft, was den höchsten Wert dieser Filme bei der Lichtempfindlichkeit erklärt.

#### 3.2.6 Zusammenfassung

Elektrochemisch abgeschiedene ZnO / TSPcNi-Filme stellen ein anorganisch / organisches Hybridsystem dar, das in seiner Zusammensetzung stufenlos variierbar ist. Allein durch die Konzentration im Abscheidungsbad können die Filme und ihre Eigenschaften gezielt beeinflusst werden: Von Filmen, die aus einem kristallinen ZnO-Grundgerüst mit einzelnen Farbstoffmolekülen bestehen, über Filme, in denen die Anteile von Farbstoff und ZnO ungefähr gleich sind, bis hin zu Filmen, die aus einem Farbstoffgerüst mit eingelagerten ZnO-Partikeln aufgebaut sind. Mit steigender Farbstoffkonzentration ändert sich die Farbe der Filme von grün, hervorgerufen durch einzelne TSPcNi-Moleküle, zu blau, verursacht durch TSPcNi-Aggregate. Gleichzeitig ändern sich die kristallographischen und (photo)-elektrischen Eigenschaften, abhängig davon, aus welchem Grundgerüst die Filme aufgebaut sind. Die Eigenschaften der Filme können so gezielt eingestellt werden. Die hier angewandte Methode kann besonders im Falle der Filme mit hoher TSPcNi-Konzentration interessant sein. Mit Hilfe der elektrochemischen Abscheidung können Filme hergestellt werden, die sehr ähnliche elektrische Eigenschaften wie reine Phthalocyaninfilme aufweisen. Reine Phthalocyanin-Filme werden für verschiedene optoelektronische Anwendungen eingesetzt und waren bislang nicht durch elektrochemische Abscheidung zugänglich.

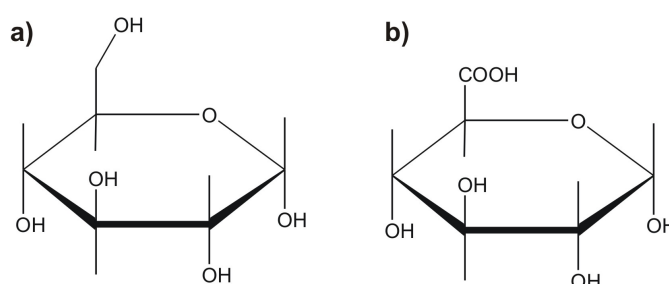
### 3.3 ZnO / Glucuronsäure-Filme

-Elektrochemische Abscheidung in Gegenwart von OH-funktionalisierten strukturdirigierenden Additiven-

#### 3.3.1 Einführung

Wie in Kapitel 2.3.1 beschrieben, können hohe Effektivitäten von sensibilisierten ZnO-Schichten in Farbstoffsolarzellen nur erzielt werden, wenn die elektrochemisch abgeschiedenen Filme der beschriebenen Desorptions-Readsorptions-Prozedur unterzogen werden. Grund hierfür ist, wie bereits diskutiert, der damit verbundene Austausch der Farbstoffaggregate gegen eine Farbstoffmonolage.

Da die Desorptions-Readsorptions-Prozedur erforderlich ist, um optimal mit Farbstoff beladene Filme herzustellen, können für die Filmabscheidung auch andere strukturdirigierende Additive außer Farbstoffe eingesetzt werden. In Hinblick auf die Optimierung der Struktur und Morphologie des elektrochemisch abgeschiedenen ZnO kann so eine wesentlich breitere Palette an Additiven zur Anwendung kommen. Aus diesem Grund sollen in diesem Kapitel erste Ergebnisse zur Abscheidung in Gegenwart von Monosacchariden diskutiert werden. Saccharidmoleküle



**Abbildung 3.24:** Strukturformeln von a) Glucose und b) Glucuronsäure

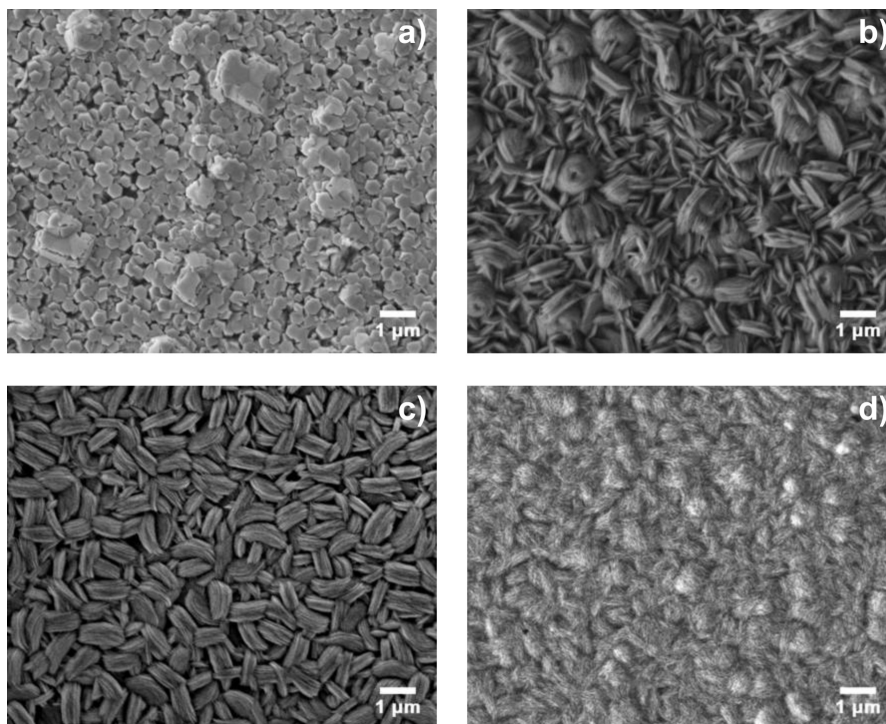
sind einfach zugänglich, oft kostengünstig und besonders in Hinblick auf unterschiedliche gewünschte Struktureinflüsse in zahlreichen Variationen, z. B. in monomerer, dimerer oder oligomerer Form, zu erhalten. Darüber hinaus können sie einfach funktionalisiert werden, um möglicherweise darüber Einfluss auf die Wechselwirkung mit dem Substrat, dem wachsenden Film oder auch anderen Additiven nehmen zu können.

Im Folgenden sollen die Ergebnisse der Abscheidung in Gegenwart der Monomere Glucose und Glucuronsäure (Abb. 3.24) diskutiert werden. Diese Substanzen sollen erste Anhaltspunkte für den Einsatz von Saccharidmolekülen allgemein geben.

### 3 Ergebnisse und Diskussion

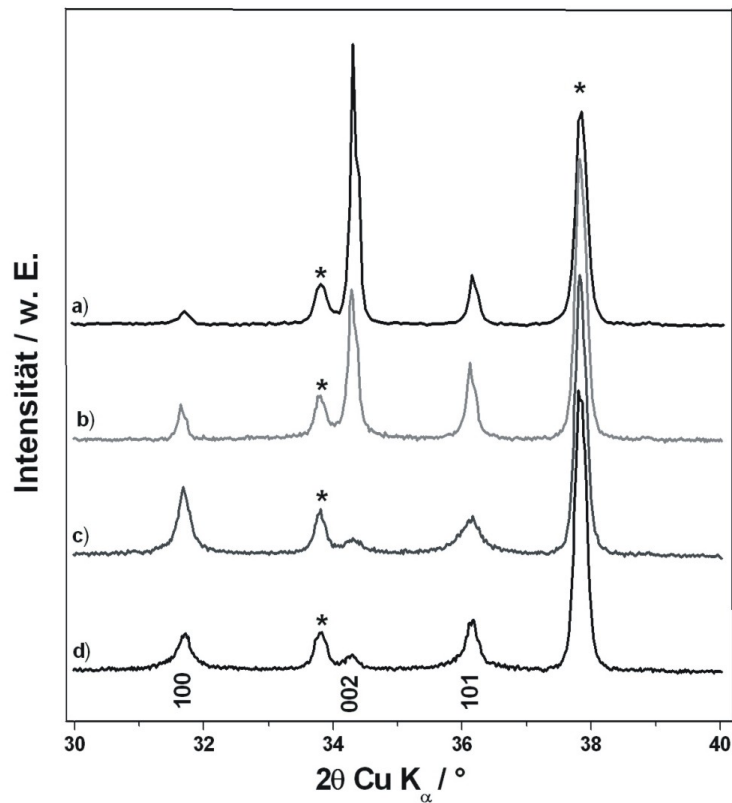
---

#### 3.3.2 Einfluss der Monosaccharide als Additive auf die Struktur und die kristallographische Orientierung



**Abbildung 3.25:** REM-Aufnahmen von ZnO-Filmen, die a) ohne Glucuronsäure sowie in Gegenwart von b) 100  $\mu\text{M}$ , c) 500  $\mu\text{M}$  und d) 1000  $\mu\text{M}$  Glucuronsäure abgeschieden wurden.

Abbildung 3.25 zeigt REM-Aufnahmen von ZnO-Filmen, die ohne Glucuronsäure (Abb. 3.25 a) und mit Glucuronsäure in steigender Konzentration abgeschieden wurden (Abb. 3.25 b, c und d). Ohne Glucuronsäure tritt die für elektrochemisch abgeschiedenes ZnO typische Struktur von hexagonal aufgewachsenen Kristallen auf. Diese Struktur wird auch beobachtet, wenn ZnO in Gegenwart von Glucose (bis Konzentrationen von 2mM) abgeschieden wird. Dagegen zeigt sich beim Einsatz von Glucuronsäure bereits bei niedrigen Konzentrationen ein deutlicher Struktureinfluss, wie anhand der Abbildung 3.25 b, c und d deutlich wird. Da sich Glucose- und Glucuronsäuremoleküle nur in einer COOH-Gruppe unterscheiden, lässt das den Rückschluss zu, dass diese Funktion ein wichtiger Faktor für einen Struktureinfluss ist. Glucose ohne freie COOH-Gruppe im Molekül zeigt keinen, Glucuronsäure mit freier COOH-Gruppe dagegen einen starken Struktureinfluss. Das steht in Einklang mit früheren Ergebnissen, wonach nur Moleküle mit Säuregruppen mit der ZnO-Oberfläche wechselwirken können (Kap. 2.2.4). An der Stelle



**Abbildung 3.26:** Röntgendiffraktogramme von ZnO-Filmen, die a) ohne Glucuronsäure sowie mit b) 100  $\mu\text{M}$ , c) 500  $\mu\text{M}$  und d) 1000  $\mu\text{M}$  Glucuronsäure abgeschieden wurden. Die mit Sternchen markierten Reflexe stammen vom FTO-Substrat. Die Miller-Indices beziehen sich auf die ZnO-Modifikation Wurtzit.

sei erwähnt, dass für Glucosemoleküle in wässriger Lösung ein Gleichgewicht zwischen der Ringform und der offenen Form auftritt. Die offene Molekülform weist ebenfalls eine freie COOH-Funktion auf. Im Gleichgewicht liegt die offene Form allerdings nur mit einem Anteil von 0,25 % vor [111], der offenbar zu klein für einen Struktureffekt ist.

Die Abbildung 3.25 b, c, und d zeigen deutlich, dass der Einfluss von Glucuronsäure stark konzentrationsabhängig ist. Bei einer Konzentration von 100  $\mu\text{M}$  (Abb. 3.25 b) ist die Ausbildung von scheibenartig geformten Partikel erkennbar. Bei einer Konzentration von 500  $\mu\text{M}$  formen diese scheibenartigen Partikel größere Stapel (Abb. 3.25 c). Bei 1000  $\mu\text{M}$  Glucuronsäure sind die einzelnen Stapel so dicht miteinander verwachsen, dass es schwierig ist, einzelne Partikel zu unterscheiden (Abb. 3.25 d). Erhöht man die Glucuronsäurekonzentration über 1000  $\mu\text{M}$ , lassen sich keine Filme mehr abscheiden. Die ZnO-Abscheidung wird vermutlich bei diesen hohen Konzentrationen durch die Adsorption der organischen Moleküle an die

### 3 Ergebnisse und Diskussion

---

**Tabelle 3.4:** Intensität der Reflexe ( $I_{hkl}$ ), Intensitätsfaktoren ( $IF_{hkl}$ ) und Orientierungsindices bezogen auf einen ZnO-Standard ( $OIZ_{hkl}$ ) für ZnO / Glucuronsäure-Filme, die mit unterschiedlichen Konzentrationen abgeschieden wurden.

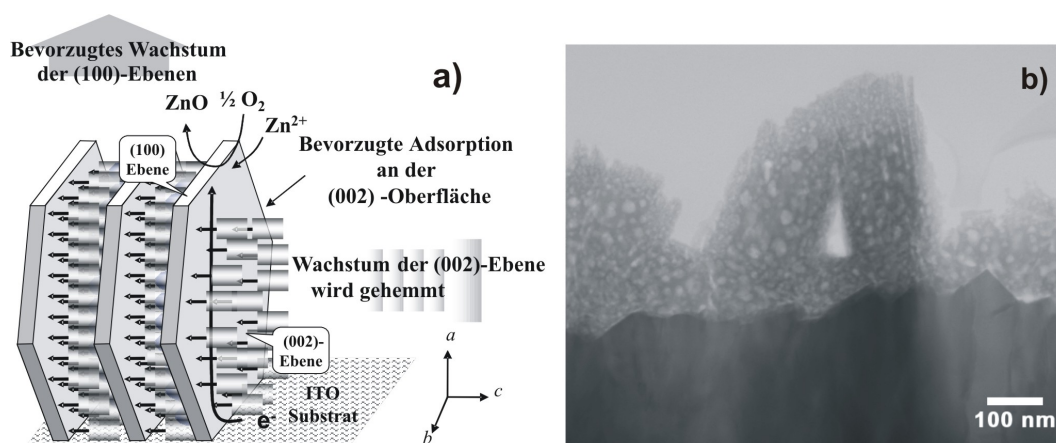
Probe	hkl	$I_{hkl}$	$IF_{hkl}$	$OIZ_{hkl}$
ZnO-Film	100	489	0.062	-
	002	6188	0.78	-
	101	1206	0.152	-
ZnO / Glucu (100 $\mu$ M)	100	461	0.152	2.451
	002	1673	0.551	0.706
	101	902	0.297	1.954
ZnO / Glucu (500 $\mu$ M)	100	777	0.523	8.435
	002	246	0.165	0.211
	101	463	0.312	2.052
ZnO / Glucu (1000 $\mu$ M)	100	434	0.351	5.661
	002	226	0.183	0.235
	101	575	0.466	3.066

Substrat-Oberfläche inhibiert.

Der Vergleich der Röntgendiffraktogramme (Abb. 3.26) zeigt deutliche Unterschiede in der kristallographischen Orientierung für die mit unterschiedlichen Konzentrationen an Glucuronsäure abgeschiedenen Filme im Vergleich zum reinen ZnO-Film. Der beim reinen ZnO-Film am stärksten ausgeprägte 002-Reflex verliert bei dem Film, der mit 100  $\mu$ M Glucuronsäure abgeschieden wurde, bereits deutlich an Intensität und verschwindet für die mit 500 und 1000  $\mu$ M Glucuronsäure abgeschiedenen Filme fast vollständig.

Die Änderung der Orientierungsindices in Abhängigkeit von der Glucuronsäure-Konzentration sind in Tabelle 3.4 dargestellt. Dabei werden die Orientierungsindices aus den Intensitäten der einzelnen Reflexe bestimmt (Kap. 4.3.1). Für die Orientierungsindices bezogen auf den 002-Reflex wird mit steigender Glucuronsäurekonzentration eine Abnahme beobachtet. Der 100-Reflex zeigt durchgehend Orientierungsindices größer eins, wobei die Werte für den Film, der mit 500  $\mu$ M Glucuronsäure abgeschieden wurde, ein Maximum durchlaufen. Für den 101-Reflex werden stetig steigende Orientierungsindices mit Werten von ebenfalls größer als eins berechnet. Diese Ergebnisse lassen sich so zusammenfassen, dass mit steigender Konzentration von Glucuronsäure ein Übergang vom (002)-orientierten



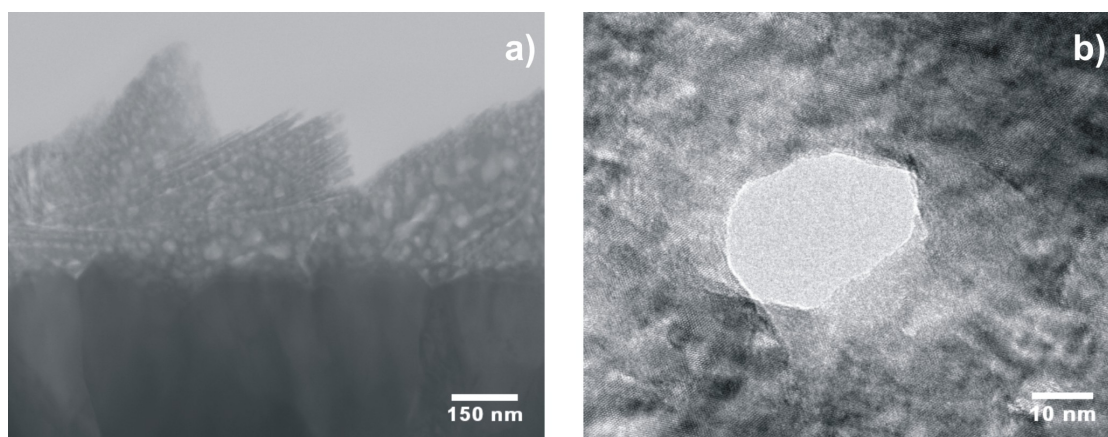


**Abbildung 3.27:** a) Schematische Darstellung des ZnO-Wachstums; durch die bevorzugte Adsorption der Glucuronsäuremoleküle an die (002) Ebene, wird das Wachstum gehindert und erfolgt hauptsächlich (100) orientiert. b) REM-Aufnahme eines ZnO / Glucuronsäure ( $500 \mu\text{M}$ ) im Querschnitt, die das aus dem Wachstumsmodell resultierende scheibenartige Wachstum zeigt.

Wachstum zum (100)- bzw. (101)-orientierten Wachstum stattfindet. Das lässt sich auf das im Kapitel 2.2.4 beschriebene Wachstumsmodell zurückführen, nach dem Glucuronsäure besonders an die (002)-Ebenen des wachsenden ZnO-Films adsorbiert und ein Wachstum dieser Kristalloberflächen verhindert. Dadurch erfolgt das Wachstum bevorzugt in Richtung der (100)- und (101)-Ebenen wie in Abbildung 3.27 a dargestellt. Abbildung 3.27 b zeigt eine TEM-Querschnittsaufnahme eines ZnO / Glucuronsäure-Films, das die in dem Wachstumsmodell vorausgesagten Kristallscheiben mit beschriebener Vorzugsorientierung konkret an einem der abgeschiedenen Filme zeigt.

An der eben angesprochenen Aufnahme, aber auch in Abbildung 3.28 a, wird deutlich, dass bei der Abscheidung in Gegenwart von  $500 \mu\text{M}$  Glucuronsäure innerhalb der scheibenförmig angeordneten Kristalle eine geschlossene Porosität auftritt. Die Porengrößenverteilung ist inhomogen und reicht von wenigen nm bis zu 100 nm (Abb. 3.28 a). Die hochaufgelöste TEM-Aufnahme (Abb. 3.28 b) zeigt beispielhaft eine dieser geschlossenen Poren mit einem Durchmesser von ca. 30 nm. Diese Poren sind nicht zugänglich, wie sich anhand von Krypton-Adsorptionsmessungen gezeigt hat. Möglicherweise werden die Poren gebildet, wenn die Glucuronsäurekonzentration vor der Elektrode hoch ist und es zur Ausbildung von größeren Aggregaten kommen kann. Diese lagern sich an die Oberfläche des wachsenden Films, so dass das Wachstum um diese Anlagerung herum erfolgt. Die große Porengrößenverteilung ist auf die Größenunterschiede der Aggregate zurückzuführen. Auch in früheren Untersuchungen, speziell an ZnO / EY-Filmen, wurde die Poren-

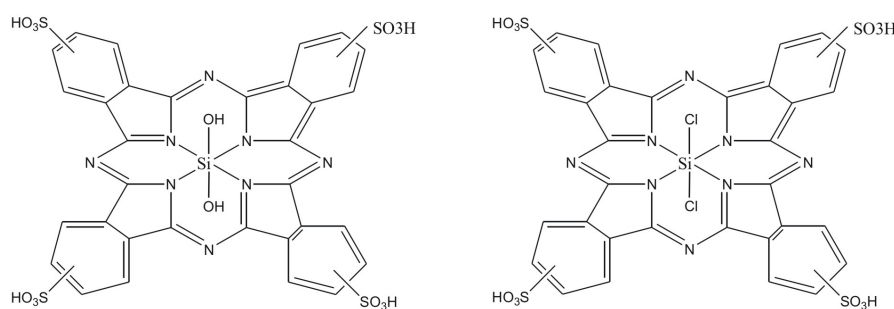
### 3 Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 3.28:** TEM-Aufnahmen des Querschnitts eines ZnO-Films, der in Gegenwart von  $500 \mu\text{M}$  Glucuronsäure abgeschieden wurde.

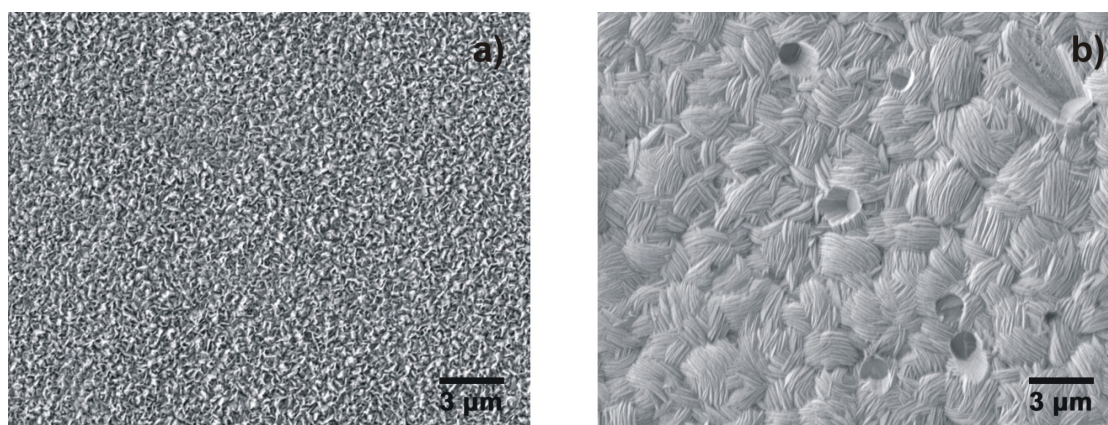
bildung aufgrund von Aggregation des Farbstoffs diskutiert [70]. Warum hier eine geschlossene Porosität auftritt und nicht, wie beim Einsatz der meisten Farbstoffe, eine offene Porosität, konnte nicht abschließend geklärt werden.

#### 3.3.3 Vergleich mit ZnO / TSPcSi(OH)<sub>2</sub>-Filmen



**Abbildung 3.29:** Strukturformeln von TSPcSi(OH)<sub>2</sub>(links) und TSPcSi(Cl)<sub>2</sub>(rechts).

Die Struktur der mit  $100 \mu\text{M}$  und besonders mit  $500 \mu\text{M}$  Glucuronsäure abgeschiedenen Filme ähneln der von Filmen, die in früheren Arbeiten in Gegenwart von 2,9,11,23-tetrasulphthalocyanato-dihydroxysilicium TSPcSi(OH)<sub>2</sub> abgeschieden wurden [25,26]. In diesen Arbeiten wurden verschiedene tetrasulfoinierte Metallophthalocyanine als Additive in der elektrochemischen Abscheidung eingesetzt. Nur beim Einsatz von 2,9,11,23-tetrasulphthalocyanato-dihydroxysilicium (TSPcSi(OH)<sub>2</sub>) (Abb. 3.29 a) wurde die Ausbildung von scheibenartigen Strukturen wie hier bei den ZnO / Glucuronsäure-Filmen, gepaart mit einer starken



**Abbildung 3.30:** REM-Aufnahmen von ZnO-Filmen, die a) mit  $500 \mu\text{M TSPcSi}(\text{Cl})_2$  und b) mit  $500 \mu\text{M TSPcSi}(\text{OH})_2$  abgeschieden wurden.

100-Vorzugsrichtungorientierung, beobachtet (Kap. 2.2.4). Als eine mögliche Erklärung für die Ausbildung dieser speziellen Struktur werden in der Literatur die beiden OH-Gruppen am Zentralatom genannt. Dadurch können sich  $\text{TSPcSi}(\text{OH})_2$ -Moleküle, anders als die auch untersuchten Phthalocyanine mit nur einer oder keiner OH-Gruppe, an zwei Seiten zwischen den ZnO-Scheiben koordinieren [25]. Die Ähnlichkeiten zwischen  $\text{TSPcSi}(\text{OH})_2$  und Glucuronsäure in Bezug auf die OH-Gruppen legen die Vermutung nahe, dass die OH-Gruppen auf die Strukturbildung wesentlichen Einfluss haben. Gestützt wird diese Annahme durch verschiedene im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente. Erstens dadurch, dass bei Zugabe von Cyclohexancarbonsäure (in Konzentrationen bis zu 2 mM), einem sonst der Glucuronsäure entsprechenden Molekül nur ohne OH-Gruppen, keine scheibenartig geformten ZnO-Kristalle gefunden wurden. Zweitens wird diese Struktur auch bei der Abscheidung in Gegenwart von  $\text{TSPcSi}(\text{Cl})_2$  nicht beobachtet. Wie in Abbildung 3.29 gezeigt, unterscheidet sich das  $\text{TSPcSi}(\text{Cl})_2$ -Molekül nur in den durch Chlor ersetzen OH-Gruppen vom  $\text{TSPcSi}(\text{OH})_2$ -Molekül. Abbildung 3.30 zeigt zum Vergleich links den mit  $\text{TSPcSi}(\text{Cl})_2$  abgeschiedenen ZnO-Film, rechts den mit  $\text{TSPcSi}(\text{OH})_2$  abgeschiedenen Film, für den die deutliche Ausbildung von scheibenartig geformten Kristallen beobachtet wird.

### 3.3.4 Zusammenfassung

Glucuronsäure hat einen konzentrationsabhängigen Einfluss auf die ZnO-Struktur und führt in höheren Konzentrationen zur Ausbildung von scheibenartig geformten ZnO-Kristallen, in denen ein starkes (100)- und (101)-orientiertes Wachstum vorliegt. Die Glucuronsäuremoleküle gehen über die Carbonsäurefunktionen starke Wechselwirkungen mit dem wachsenden ZnO-Film ein. Die OH-Gruppen führen

### 3 Ergebnisse und Diskussion

---

zu der beobachteten Ausbildung der scheibenförmigen Strukturen und der damit verbundenen Vorzugsorientierung. Ähnlichkeiten mit in der Literatur beschriebenen ZnO / TSPcSi(OH)<sub>2</sub>-Filmen erklären sich durch die bevorzugte Adsorption an die gleichen Kristalloberflächen über die OH-Gruppen in beiden Molekülen. Unter der Filmoberfläche wird eine geschlossene Porosität mit einer großen Porengrößenverteilung gefunden. Diese Poren sind nicht zugänglich, so dass diese Art von strukturierten Filmen nicht für Farbstoffsolarzellen geeignet sind, vielleicht aber für andere Anwendungen interessant sein können. Möglicherweise kann eine offene Porosität beim Einsatz von größeren Molekülen wie dimeren oder oligomeren Zuckermolekülen erreicht werden. Dies gilt es in der Zukunft noch weiter zu erforschen.

## 3.4 ZnO / Tensid-Filme

-Einfluss von Micellbildung und Selbstorganisation von amphiphilen Molekülen bei der Strukturbildung von ZnO-

### 3.4.1 Einführung

Aufgrund ihrer charakteristischen Eigenschaft werden Tenside in der Sol-Gel-Synthese von mesoporösen Materialien erfolgreich eingesetzt (Kap. 2.4).

Stucky et. al. waren die Ersten, die diese Erkenntnisse aus der M41S-Synthese auf die elektrochemische Abscheidung übertragen haben [112]. Sie setzten das kationische Tensid Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) und das anionische Tensid Natriumdodecylsulfat (SDS, engl. sodium dodecyl sulfate) in Konzentrationen von 0.1 - 20 Gewichtsprozent in der ZnO-Abscheidung aus dem Nitrat-System ein. CTAB zeigte in den eingesetzten Konzentrationen keinen Einfluss auf die ZnO-Struktur. Das erklärten Stucky et al. damit, dass die positiv geladene Kopfgruppe nicht mit den intermediär gebildeten positiven Zinkspezies koordiniert. SDS dagegen reagiert in einem kooperativen Mechanismus mit der anorganischen Spezies und kann als Templat für nanostrukturiertes ZnO dienen. Dabei zeigte sich im untersuchten Konzentrationsbereich kein Einfluss der Konzentration auf die Strukturbildung. Strukturuntersuchungen mit Hilfe von Röntgendiffraktometrie, Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie zeigten, dass der nanostrukturierte ZnO-Film, der unter diesen Bedingungen abgeschieden wird, eine lamellare Struktur aufweist. Die Entstehung solcher Strukturen wurde von Tan et. al. näher untersucht. Sie schieden ebenfalls aus Nitratlösung ZnO ab und zwar in Gegenwart von CTAB als kationischem Tensid, P123 als nichtionischem Tensid und unterschiedlichen anionischen Tensiden mit verschiedenen Kettenlängen [113]. Auch sie fanden in Einklang mit den früheren Ergebnissen keinen Einfluss von CTAB und ebenfalls keinen Einfluss der nichtionischen Tenside. Die mit anionischen Tensiden erhaltenen lamellaren Strukturen wurden genauer untersucht und die Entstehung anhand der Bildung von abwechselnden ZnO- und Tensidschichten an der Oberfläche der Elektroden nach Abbildung 3.37 erklärt. Auf diese Thematik wird in Kapitel 3.4.3 näher eingegangen.

Tan et. al. erhielten mit allen verwendeten Tensiden, unabhängig von der Kettenlänge des hydrophoben Rests, die gleichen lamellaren ZnO-Strukturen. Diese unterscheiden sich allerdings im Abstand der ZnO-Schichten zueinander. Dieser Abstand wurde mit Hilfe der Kleinwinkelröntgendiffraktometrie genauer bestimmt und kann durch geeignete Wahl des Tensids durch Variation der Kohlenwasserstoffkette eingestellt werden.

Michaelis et. al. zeigten, dass die Ergebnisse der ZnO-Abscheidung aus dem Nitrat-

### 3 Ergebnisse und Diskussion

---

System direkt auf die Abscheidung aus dem Sauerstoff-System übertragen werden können [114]. In allen bisher durchgeführten Untersuchungen wurde die kritische Micellbildungskonzentration der einzelnen Tenside und ein möglicher Zusammenhang zwischen Micellbildung in der Lösung und Struktureinfluss auf das ZnO an der Elektrode bislang nicht genauer betrachtet. Typischerweise wurden cmc-Werte<sup>10</sup> bei Raumtemperatur und reinem Wasser herangezogen. Allerdings ist bekannt, dass Temperatur und die Anwesenheit von Fremdionen einen entscheidenden Einfluss auf die Micellbildung haben. Steigende Temperaturen führen zu einer Zunahme der kritischen Micellbildungskonzentration, die gleichzeitige Anwesenheit von Fremdionen dagegen zu einem Absinken [115]. Eine theoretische Vorhersage der cmc für die Abscheidungslösung ist daher schwierig, da beide Parameter einen entgegengesetzten Einfluss haben. Tan et. al. nahmen die cmc für reines Wasser bei Raumtemperatur als Anhaltspunkt und schlussfolgerten daraus, dass die Bildung von lamellaren Strukturen unabhängig von der cmc ist [113]. Ob diese Aussage zutrifft, soll im Folgenden genauer geklärt werden. Dazu werden die cmc-Werte für verschiedene Tenside mit unterschiedlichen Kettenlängen unter Abscheidungsbedingungen bestimmt und dann Tensidkonzentrationen während der elektrochemischen Abscheidung von ZnO ober- und unterhalb der cmc eingesetzt. Es werden die in Tabelle 3.5 aufgeführten Tenside untersucht. Das Tensid Natriumdodecylsulfat wird aus Konsistenzgründen mit DDS abgekürzt und nicht wie in der englischsprachigen Literatur mit SDS.

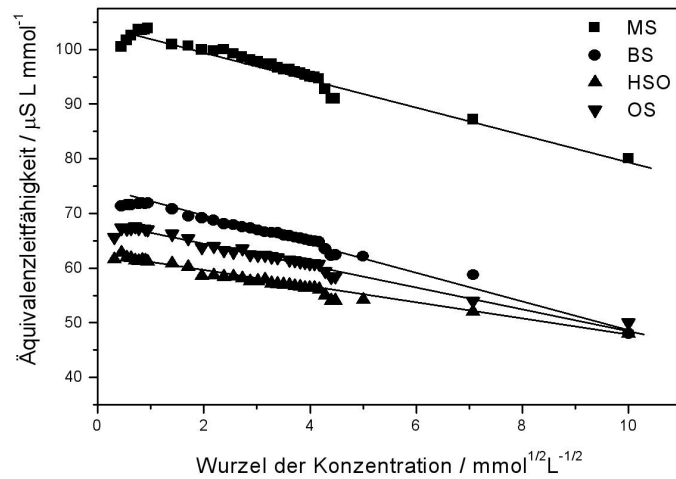
**Tabelle 3.5:** Verwendete Tenside mit Strukturformeln und im Folgenden verwendete Abkürzungen.

Tensid	Strukturformel	Abkürzung
Methylsulfat	$\text{CH}_3\text{-SO}_4^-$	MS
Butylsulfat	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-SO}_4^-$	BS
Hexylsulfonat	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-SO}_3^-$	HSO
Octylsulfat	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_7\text{-SO}_4^-$	OS
Decylsulfat	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_9\text{-SO}_4^-$	DS
Dodecylsulfat	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{11}\text{-SO}_4^-$	DDS
Dodecylsulfonat	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{11}\text{-SO}_3^-$	DDSO
Hexadecylsulfonat	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{15}\text{-SO}_3^-$	HDSO

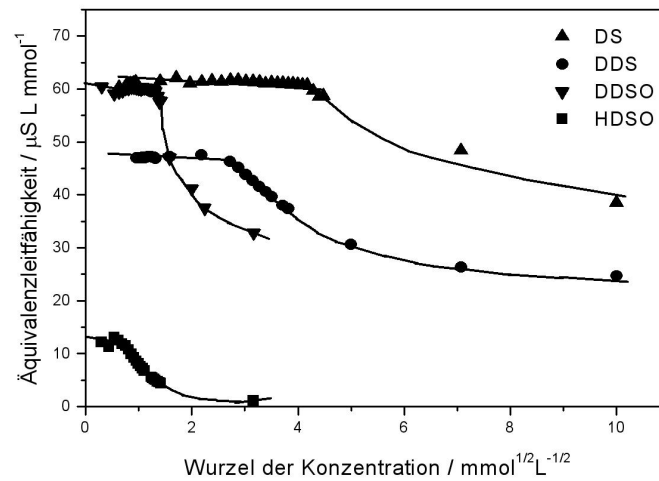
---

<sup>10</sup>engl. critical micelle concentration, kritische Micellbildungskonzentration

### 3.4.2 Die kritische Micellbildungskonzentration unter Abscheidungsbedingungen



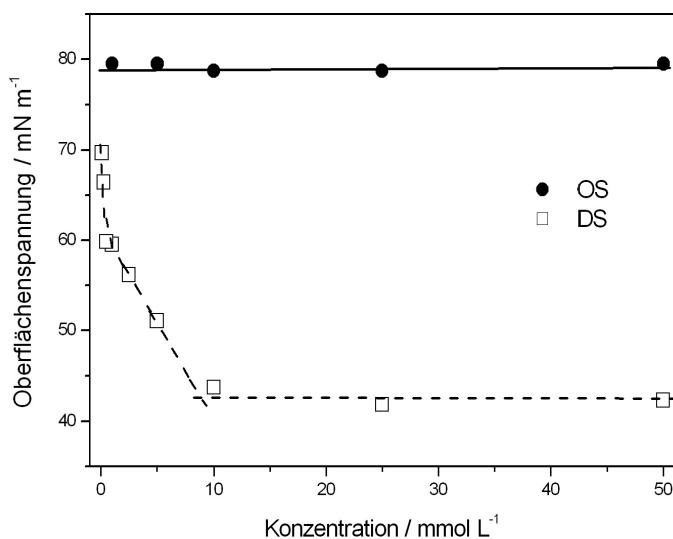
**Abbildung 3.31:** Leitfähigkeitsprofile für die Tenside MS, BS, HSO und OS, aufgenommen in Wasser bei Raumtemperatur.



**Abbildung 3.32:** Leitfähigkeitsprofile für die Tenside DS, DDS, DDSO und HDSO, aufgenommen in Wasser bei Raumtemperatur.

### 3 Ergebnisse und Diskussion

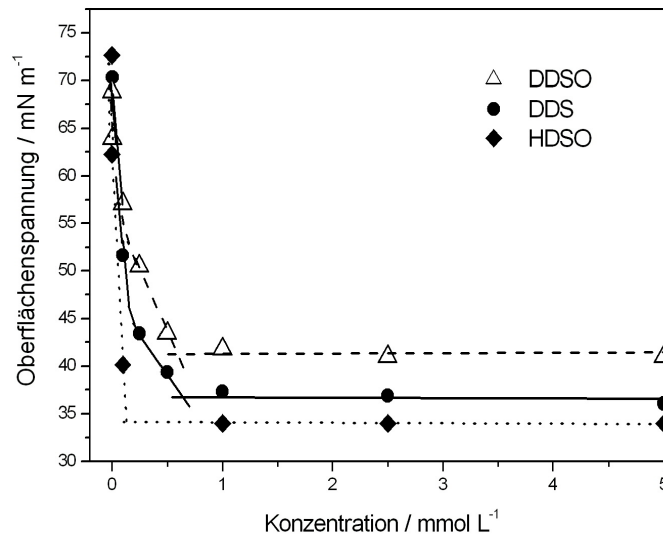
---



**Abbildung 3.33:** Oberflächenspannungsprofile für die Tenside OS und DS, aufgenommen in der Abscheidungslösung bei 70 °C.

Die kritische Micellbildungskonzentration kann mit verschiedenen Methoden bestimmt werden. Die Methode der Leitfähigkeitsmessung lässt sich zur Bestimmung der cmc-Werte in Wasser bei Raumtemperatur gut heranziehen (Abb. 3.31). Die Tenside MS, BS, HSO und OS (Abb. 3.31) zeigen eine stetige lineare Abnahme im Leitfähigkeitsprofil, was bedeutet, dass sie in wässriger Lösung unter diesen Bedingungen keine Micellen bilden. Bei diesen Kettenlängen sind die hydrophoben Wechselwirkungen nicht stark genug, um zu einer Aggregation zu führen. Allgemein wird ab einer Kettenlänge von ca. zehn Kohlenstoffatomen Micellbildung beobachtet [116]. Übereinstimmend damit, wird hier für die Tenside DS, DDS, DDSO und HDSO die Ausbildung von Micellen gefunden. Das Leitfähigkeitsprofil zeigt den zu erwartenden Verlauf (Kap. 4.2). Aus den Kurven können die cmc-Werte bestimmt werden, die in Tabelle 3.6 zusammengefasst sind. Die bestimmten Werte sind in guter Übereinstimmung mit cmc-Werten aus der Literatur [117]. Während die Leitfähigkeitsmethode also gute Ergebnisse für Lösungen in Wasser bei Raumtemperatur liefert, lassen sich Messungen in der Abscheidungslösung nicht durchführen. Die Abscheidungslösung weist durch den hohen Gehalt an Fremdionen bereits eine sehr hohe absolute Leitfähigkeit auf. Die Leitfähigkeitsänderung durch die Zugabe der Tenside ist einige Größenordnungen kleiner, so dass die Bestimmung der cmc über diese nicht möglich ist. Die Bestimmung der Oberflächenspannung (Kap. 4.2) bietet hier eine gute Alternative, da diese Methode nicht durch





**Abbildung 3.34:** Oberflächenspannungsprofile für die Tenside DDSO, DDS und HDSO, aufgenommen in der Abscheidungslösung bei 70 °C

Fremdionen gestört wird. Der Vergleich der cmc-Werte aus Leitfähigkeitsmessungen einerseits und denen aus Messungen der Oberflächenspannung andererseits zeigt hervorragende Übereinstimmung [116]. Eine solche Übereinstimmung konnte auch experimentell nachgewiesen werden. Die Bestimmung der cmc-Werte mit Hilfe der Oberflächenspannung in Wasser bei Raumtemperatur ergab die gleichen Werte wie zuvor die Leitfähigkeitsmessungen (Anhang, Abb. A.3 und Abb.A.4). In den Abbildungen 3.33 und 3.34 sind die Ergebnisse für OS, DS, DDS, DDSO und HDSO aus den Messungen der Oberflächenspannung unter Abscheidungsbedingungen dargestellt.

Das erwartete Profil mit dem Absinken der Oberflächenspannung bis zu einer bestimmten Konzentration und dem horizontalen Verlauf ab dieser Konzentration wird im Falle der micellbildenden Tenside DS, DDS, DDSO und HDSO beobachtet. OS (und auch die anderen kürzerkettigen Tenside, Anhang, Abb. A.5) zeigen keine Änderungen in der Oberflächenspannung. Es wird bei den kürzerkettigen Tensiden unter Abscheidungsbedingungen keine Micellbildung beobachtet, während die anderen Tenside hier auch Micellbildung zeigen. Die Werte für die kritische Micellbildungskonzentration unter den Bedingungen der elektrochemischen Abscheidung liegen jedoch wesentlich niedriger als in Wasser bei Raumtemperatur. Die Anwesenheit von Fremdionen überkompensiert den Effekt der höheren Temperatur auf die cmc, was insgesamt zu geringen Werten führt. Alle Ergebnisse sind

### 3 Ergebnisse und Diskussion

---

**Tabelle 3.6:** Zusammenfassung der gemessenen cmc-Werte für die verschiedenen Tenside.

---

Tensid	cmc in Wasser bei 20 °C / mmol L <sup>-1</sup>	cmc im Abscheidungsbad bei 70 °C / mmol L <sup>-1</sup>
MS	-	-
BS	-	-
HSO	-	-
OS	-	-
DS	18	8
DDS	8	0.6
DSSO	2	0.6
HDSO	0.4	0.2

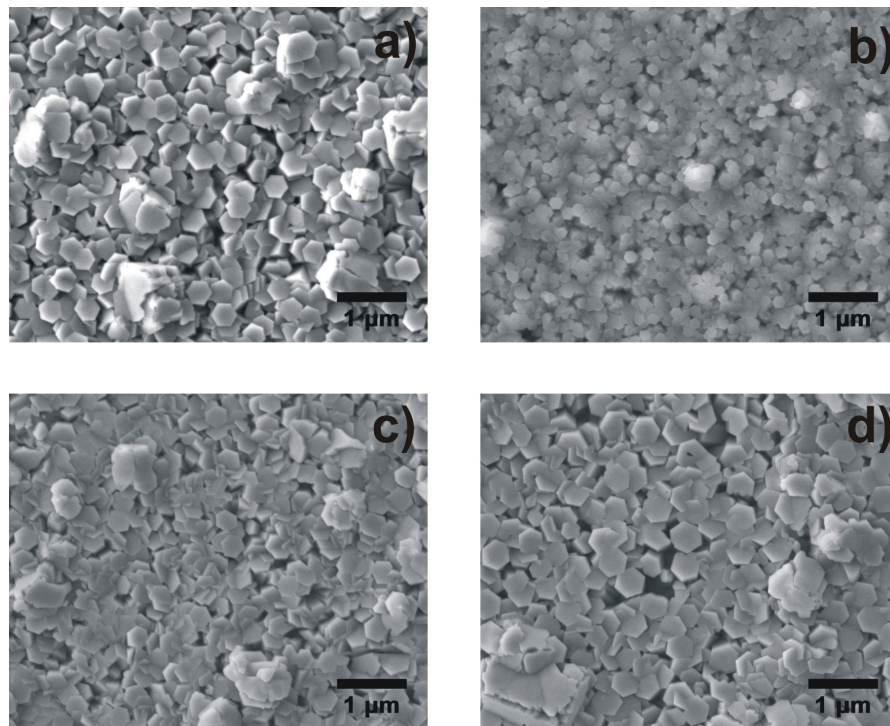
---

zum Überblick in Tabelle 3.6 zusammengefasst.

#### 3.4.3 Struktureinfluss von Tensiden auf elektrochemisch abgeschiedenes ZnO

Abbildung 3.35 zeigt die REM-Aufnahmen von ZnO / Tensid-Filmen, die in Gegenwart von je 1 mM MS, BS, HSO bzw. OS abgeschieden wurden. Die Aufnahmen zeigen deutlich hexagonale ZnO-Kristalle, die auf dem Substrat nach oben aufwachsen. Diese Struktur des ZnO wird auch beobachtet, wenn man ZnO ohne Additive abscheidet (Kap. 2.2.4), so dass davon ausgegangen werden kann, dass Tenside mit kurzen Kohlenstoffketten, die keine Micellen bilden, keinen Struktureinfluss haben. Das gleiche Ergebnis zeigt sich auch bei höheren Tensidkonzentrationen bis 100 mM.

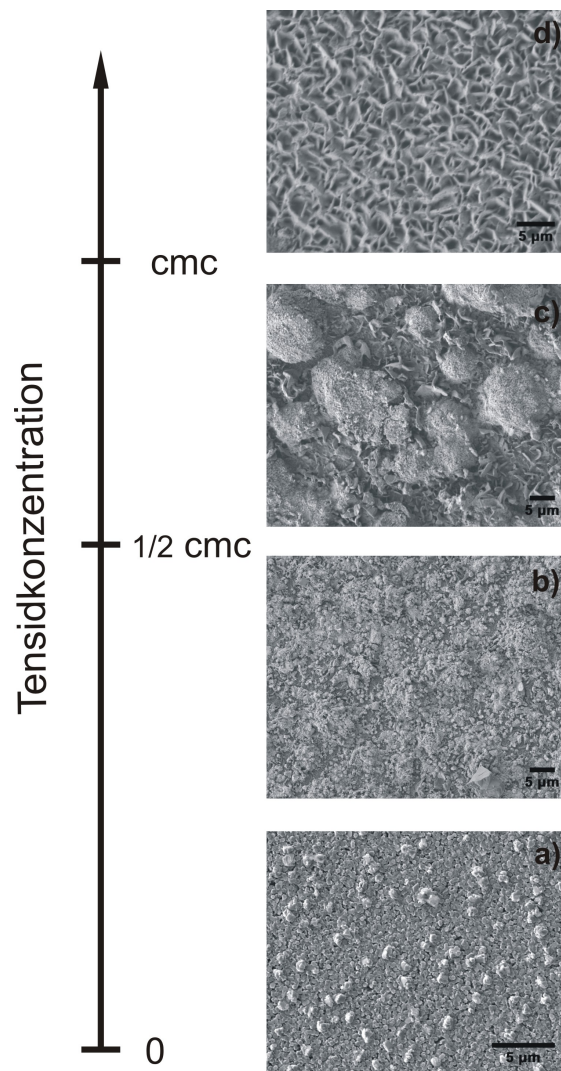
Im Gegensatz dazu wird bei den micellbildenden Tensiden ein ausgeprägten Struktureinfluss mit zwei verschiedenen Phasen, die abhängig von der Tensidkonzentration gebildet werden, beobachtet. In Abbildung 3.36 wird die Konzentrationsabhängigkeit und das Auftreten der zwei Phasen exemplarisch für das Tensid DS gezeigt. Für die anderen Tenside zeigte sich das gleiche Verhalten, nur dass die Konzentrationen, die zur Ausbildung der jeweiligen Phase führten, entsprechend der zuvor bestimmten cmc abweichen. Bei Konzentrationen weit unterhalb der cmc



**Abbildung 3.35:** REM-Aufnahmen von ZnO / Tensid-Filme, die mit a) MS, b) BS, c) HSO und d) OS abgeschieden wurden (in Konzentration von jeweils 1mM).

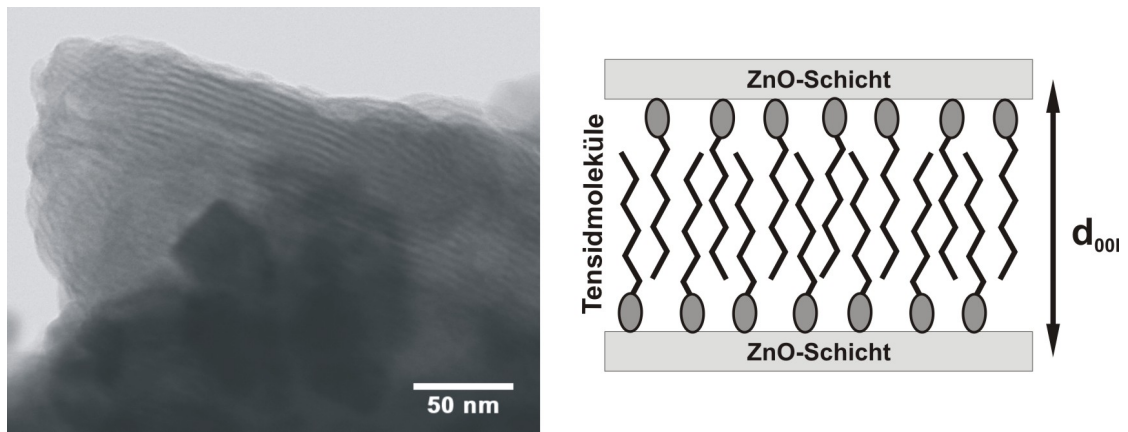
wird nur eine Phase beobachtet (Abb. 3.36 b). Der Vergleich mit Abbildung 3.36 a, die ZnO ohne Tensidzusatz abgeschieden zeigt, lässt bereits die feinere Struktur erkennen, auf die später noch genauer eingegangen werden soll. Erhöht man die Konzentration weiter, so tritt eine zweite Phase mit einer wandartig aufgebauten Struktur auf. Und zwar bei Konzentrationen, die für alle untersuchten Tenside ungefähr bei der Hälfte der kritischen Micellbildungskonzentration liegen. Oberhalb der kritischen Micellbildungskonzentration tritt diese Phase ausschließlich auf (Abb. 3.36 d).

TEM-Untersuchungen zeigen, dass jede Wand dieser Struktur aus lamellenartig aufgebauten ZnO-Schichten besteht (Abb. 3.37). EDXS-Untersuchungen ergaben einen hohen Schwefelanteil in der abgeschiedenen Schicht. Das beweist, dass ein Großteil an Tensid in der ZnO-Struktur eingebaut wird. Diese Struktur wurde bereits von anderen Autoren in der Literatur beschrieben. Die Entstehung kann mit dem Schema in Abbildung 3.37 erklärt werden [113, 114]. Während der Abscheidung wechselwirken die anionischen Kopfgruppen mit  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen und lagern sich ausgerichtet dicht an dicht auf der ZnO-Oberfläche an. Die hydrophoben Wechselwirkungen zwischen den Kohlenstoffketten führen zu einer abwechselnden Anordnung von Tensid-Doppelschicht und ZnO-Schicht. Diese lamellare Struktur auf der



**Abbildung 3.36:** REM-Aufnahmen von ZnO-Filmen, die a) ohne Additive und mit DS als Additiv b) bei einer Konzentration weit unterhalb der cmc (2,5 mM), c) bei einer Konzentration unter aber nahe dem cmc Wert (6 mM) und d) bei einer Konzentration oberhalb der cmc (10 mM) abgeschieden wurden. Der bestimmte cmc-Wert für DS liegt bei 8 mM.

Nanoebene führt zur Ausbildung der wandartigen Strukturen auf der Makroebene, die in den REM-Aufnahmen in den Abbildungen 3.36 c und d zu beobachten ist. Kleinwinkelröntgendiffraktogramme, die für Tenside mit unterschiedlichen Kohlenstoffkettenlängen aufgenommen wurden, zeigen ein weiteres interessantes Ergebnis (Abb. 3.38). Es wird ein systematisches Auftreten von 00l-Reflexen bei kleinen Winkeln beobachtet, was auf eine hoch geordnete Nanostruktur schließen lässt.



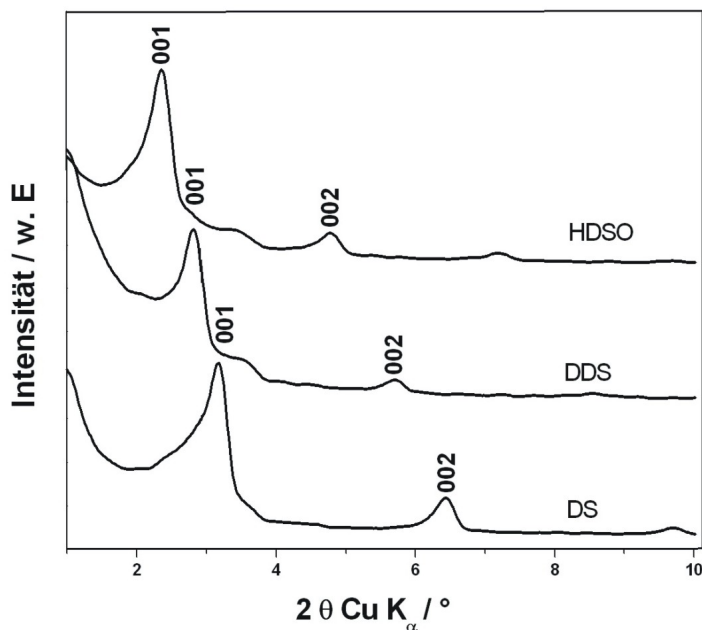
**Abbildung 3.37:** Rechts: TEM-Aufnahme von lamellar strukturiertem ZnO, das mit DS bei einer Konzentration von 6 mM abgeschieden wurde. Links: Schema zur Entstehung der lamellaren Struktur; ZnO-Schichten und Tensid-Doppelschichten wechseln sich ab.

Der 00l-Reflex tritt systematisch verschoben auf. Für kürzere Kettenlängen tritt er zu größeren Winkeln auf. Das bedeutet, dass der  $d_{001}$ -Abstand mit abnehmender Kettenlänge abnimmt. Rechnet man das auf die Abstände zwischen den einzelnen ZnO-Schichten um, so ergibt sich für eine  $C_{10}$ -Kette ein Abstand von 3 nm, für eine  $C_{12}$ -Kette ein Abstand von 3,1 nm und für eine  $C_{16}$ -Kette ein Abstand von 3,3 nm. Diese Abstände liegen in guter Übereinstimmung mit den Werten, die Tan et al. gefunden haben. Tan et al. beobachteten darüber hinaus, dass ein und derselbe Tensidtyp auch zu lamellare Strukturen mit unterschiedlichen  $d_{001}$ -Abständen führen kann, was sie auf unterschiedlichen Überlappungsgrade der Kohlenstoffketten zurückführten [113]. Das konnte allerdings in dieser Untersuchung nicht festgestellt werden.

Die wandartigen Kristalle mit der lamellaren Struktur wurden auch bei Tensidkonzentrationen unterhalb der cmc gefunden. Und zwar bis ungefähr zu einer Konzentration, die der Hälfte der kritischen Micellbildungskonzentration entspricht. Es ist bekannt, dass Oberflächenmicellen, die als halbierte Kugelmicellen angeordnet auf einer Oberfläche betrachtet werden können, bereits unterhalb der cmc gebildet werden. Die notwendige Konzentration für die Ausbildung von Oberflächenmicellen liegt bei ungefähr  $1/3$  bis  $1/2$  der cmc [118]. Da auch hier die Bildung der wandartigen lamellaren Strukturen ab diesem Konzentrationsbereich eintritt, lässt sich rückschließen, dass die Fähigkeit, Oberflächenmicellen auszubilden, einen entscheidenden Einfluss auf die Strukturausbildung hat. Die Bildung der Tensid-Doppelschichten, die zu der lamellaren Struktur führt, kann als eine Kombination vieler Oberflächenmicellen betrachtet werden. Die Oberflächenmicellen, die halbierten Kugelmicellen darstellen, flachen sich auf der Elektrode aufgrund der

### 3 Ergebnisse und Diskussion

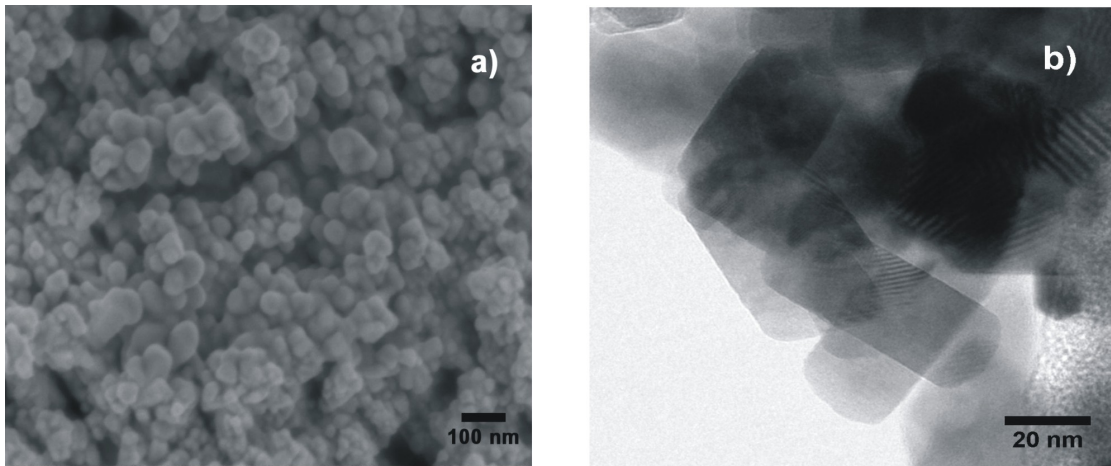
---



**Abbildung 3.38:** Kleinwinkelröntgendiffraktogramm von ZnO-Filmen, die mit HDSO, DDS und DS in Konzentrationen oberhalb der cmc abgeschieden wurden.

elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen geladener Kopfgruppe und Elektrodenoberfläche zu einer Schicht ab.

Neben der zuvor ausführlich diskutierten lamellaren Struktur wird unterhalb der cmc auch eine weitere ZnO-Phase gefunden. Bis  $1/2$  cmc tritt diese Phase neben der lamellaren Phase, darunter als einzig auftretende Phase. Diese zweite Phase kann anhand von REM- und TEM-Aufnahmen (Abb. 3.39) als nanokristallines ZnO mit einer Partikelgröße von 20 bis 50 nm charakterisiert werden. Im Vergleich zu ZnO, das ohne Additiv abgeschieden wurde, und dessen Kristalle Längen von mehreren  $\mu\text{m}$  erreichen, ist diese Kristallgröße erstaunlich klein. In EDXS-Untersuchungen konnte kein Schwefel in der nanopartikulären ZnO-Phase detektiert werden. Es liegen also keine in die Struktur eingeschlossenen Tensidmoleküle vor. Dennoch beeinflussen die Tensidmoleküle das Strukturwachstum. Sie adsorbieren reversibel an die wachsende ZnO-Oberfläche und verhindern das Wachstum größerer Kristalle. Da die nanopartikuläre Phase nur für die Tenside mit Kettenlängen ab zehn Kohlenstoffatomen gefunden wird, lässt sich rückschließen, dass nur diese Moleküle so stark an die Oberfläche adsorbieren, dass sie einen Struktureinfluss haben. Mögliche Erklärungen können elektronische Effekte sein. Längere Alkylketten weisen einen größeren induktiven Effekt auf. Sie wirken elektronenschiebend in Richtung der Kopfgruppe, so dass die Ladungsdichte hier wächst. Das kann zu einer stärkeren



**Abbildung 3.39:** REM- (a) und TEM- (b) Aufnahmen der nanopartikulären ZnO Phase. Der Film wurde mit dem Tensid DS in einer Konzentration von 2.5 mM abgeschieden.

Wechselwirkung zwischen Kopfgruppe und  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen und zu einer stärkeren Anbindung führen. Eine weitere Erklärung kann sein, dass die Wasserlöslichkeit mit der Kettenlänge abnimmt und damit auch die Desorptionsrate. Außerdem kann die stärkere Adsorption von Molekülen mit längeren Ketten thermodynamische Gründe haben. Durch die Adsorption kommt es zu einer Entropieerniedrigung, die bei Tensiden mit längeren Kohlenstoffketten durch hydrophobe Wechselwirkungen kompensiert werden kann. Bei kürzeren Ketten sind diese Wechselwirkungen geringer und können den Entropieverlust nicht derart ausgleichen, weswegen ihre Adsorptionsneigung geringer ist [119]. Zur Untersuchung der Porosität wurden an mit DS abgeschiedenen Filmen Kryptonadsorptionsmessungen durchgeführt. Filme mit lamellarer Struktur weisen nach der Desorption des Tensids mit Ethanol [114] nur eine geringe Porosität von  $76 \text{ cm}^2 / \text{cm}^2$  auf, während bei den Filmen mit nanopartikulärer Struktur keine Porosität gemessen werden konnte. Die nur geringe Porosität der lamellaren Struktur ist überraschend, da erwartet wurde, dass diese Strukturen zu einer hohen inneren Oberfläche führen. Die Struktur kollabiert allerdings bei Entfernung der Tensidmoleküle. Schon Tan et al. berichteten, dass die lamellare Struktur thermisch nicht stabil ist und bei Temperaturen oberhalb von  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  zusammenfällt. Ähnliches scheint auch bei der Desorption der Tensid-Doppelschichten stattzufinden. Die Struktur ist nicht mehr stabil und fällt in sich zusammen. Nachweisbar ist dies mit Hilfe der Kleinwinkelröntgendiffraktometrie. Die zuvor beschriebenen 001-Reflexe bei kleinen Winkeln werden nach der Desorption der Tenside nicht mehr beobachtet.

#### 3.4.4 Zusammenfassung

Ein ausführliches Verständnis der Micellbildung, die oberhalb der kritischen Micellbildungskonzentration auftritt, ist ein entscheidender Punkt in der tensidgesteuerten Synthese von mesoporösen Materialien. In der elektrochemischen Abscheidung wurde der Einfluss der Micellbildung bisher nicht untersucht. Deswegen wurde die kritische Micellbildungskonzentration unter den Bedingungen der elektrochemischen ZnO-Abscheidung bestimmt. Dabei stellte sich die Messung der Oberflächenspannung in Abhängigkeit der Tensidkonzentration als die Methode der Wahl heraus. Im Gegensatz zur Leitfähigkeitsmessung wird diese Methode nicht durch die Anwesenheit von Fremdionen gestört. Die bestimmten cmc-Werte lagen deutlich unter den Werten, die für die Tenside in Wasser bei Raumtemperatur gemessen werden. Es kann davon ausgegangen werden, dass der Einfluss der Fremdionen auf die cmc den Einfluss der höheren Temperatur überkompensiert. Anschließend wurden die verschiedenen Tenside mit unterschiedlichen Kettenlängen in einem breiten Konzentrationsbereich um die bestimmte cmc als Additive in der ZnO-Abscheidung eingesetzt und der resultierende Struktureinfluss untersucht. Anders als von Tan et al. in der Literatur beschrieben, konnte ein Einfluss der cmc gefunden werden. Tan et al. haben die cmc-Werte, die in reinem Wasser bei Raumtemperatur gefunden werden, als Anhaltspunkt genutzt und die Konzentrationen entsprechend um diesen Wert variiert. Da die cmc-Werte unter Abscheidungsbedingungen jedoch signifikant niedriger sind, konnten sie nur eine ZnO-Phase finden. Neben dieser bereits aus der Literatur bekannten lamellaren Phase, die oberhalb der cmc, aber auch bis Konzentrationen von  $1/2$  cmc beobachtet wird, wurde in dieser Arbeit eine zweite neue Phase charakterisiert. Diese zweite Phase besteht aus nanopartikulärem ZnO mit einer Partikelgröße um die 20 bis 50 nm. Das liegt deutlich unter der Kristallgröße von ohne Zusatz abgeschiedenem ZnO. Die Entstehung dieser Phase wird durch die reversible Adsorption von Tensidmolekülen an die Oberfläche des wachsenden ZnO erklärt.



## 3.5 ZnO / EY / Tensid-Filme

### -Porengrößenmodellierung durch Ausnutzung von Farbstoff / Tensid Wechselwirkungen-

#### 3.5.1 Einführung

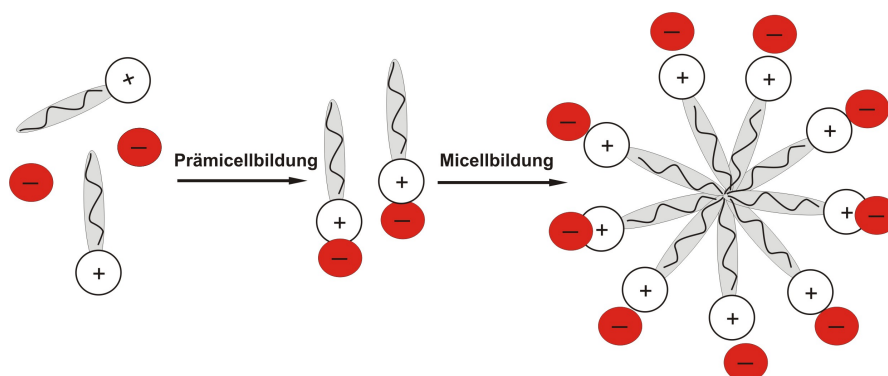
Wie im theoretischen Teil bereits ausführlich dargestellt, ist der flüssige Elektrolyt ein großes Problem in Farbstoffsolarzellen und ein möglicher Lösungsansatz kann der Ersatz des flüssigen Elektrolyten durch ein festes p-typisches Material sein. Bereits vor zehn Jahren wurden erste Ansätze in diese Richtung in ETA-Zellen (ETA, engl. extremely thin absorber) verwirklicht. ETA-Zellen besitzen eine extrem dünne Lichtabsorber-Schicht aus einem anorganischen Material. ETA-Zellen stellen somit das komplett anorganische Pendant zu den farbstoffsensibilisierten Festkörpersolarzellen dar. Die erste Anordnung dieser Art wurde 1998 von Tenakone et al. beschrieben. Sie bestand aus der Kombination  $\text{TiO}_2$  / Se / CuSCN und erreichte nur eine Effektivität von 0.13 % [48]. Die gleiche Halbleiterkombination, hier aber mit  $\text{CuInS}_2$  als Lichtabsorber, untersuchten Kaiser et al. im Jahr 2001 [120]. Auch ZnO kann in dieser Art Zellen verwendet werden. In der Literatur finden sich nur wenige Artikel, die die Verwendung der Kombination n-ZnO / p-CuSCN mit unterschiedlichen Absorbermaterialien berichten. Levy-Clement et al. verwenden CdSe und erreichen mit den besten Zellen dieser Art eine Effektivität von 2.3 % [121]. Ähnliche Ergebnisse werden mit CdTe als Absorbermaterial erreicht [122].

Die Forschung an Festkörperfarbstoffsolarzellen ist ein bis lang wenig in der Literatur beschriebenes Gebiet. Die Idee, in Festkörpersolarzellen als Lichtabsorber einen Farbstoff anstelle von giftigen Cadmium- oder Selenverbindungen zu verwenden, ist ein sehr vielversprechender und neuer Ansatz. 2002 veröffentlichten O'Regan et al. Ergebnisse zu einer Zelle aus n- $\text{TiO}_2$  und p-CuSCN mit dem bewährten N3-Farbstoff als Lichtabsorber. Als Problem erwies sich die Füllung der Poren mit der Lösung, aus der anschließend das CuSCN ausgefällt werden sollte. Die Poren der  $\text{TiO}_2$ -Schicht, aufgebracht mit Hilfe der doctor-blading-Methode, erwiesen sich gerade bei höheren Schichtdicken als schwer zugänglich. Aus diesem Grund konnte eine nur unvollständige Porenfüllung von 63 % erreicht werden [55].

Eine Möglichkeit zur Optimierung solcher Festkörperfarbstoffsolarzellen besteht darin, Filme eines n-typischen Halbleiteroxidmaterials mit größeren und besser zugänglichen Poren einzusetzen. Damit sollte eine möglichst vollständige Porenfüllung und somit viel Kontaktfläche zwischen p- und n-Material zu realisieren sein. Die Poren dürfen nicht zu groß sein, damit noch ausreichend Kontaktfläche zwischen dem n- und dem p-typischen Material vorhanden ist. Die elektrochemi-

### 3 Ergebnisse und Diskussion

---



**Abbildung 3.40:** Schematische Darstellung der Farbstoff / Tensid-Wechselwirkungen im Falle eines anionischen Farbstoffs mit einem kationischen Tensid. Bereits unterhalb der kritischen Micellbildungskonzentration können sich prämicellare Farbstoff / Tensid-Paare aufgrund elektrostatischer Wechselwirkungen bilden.

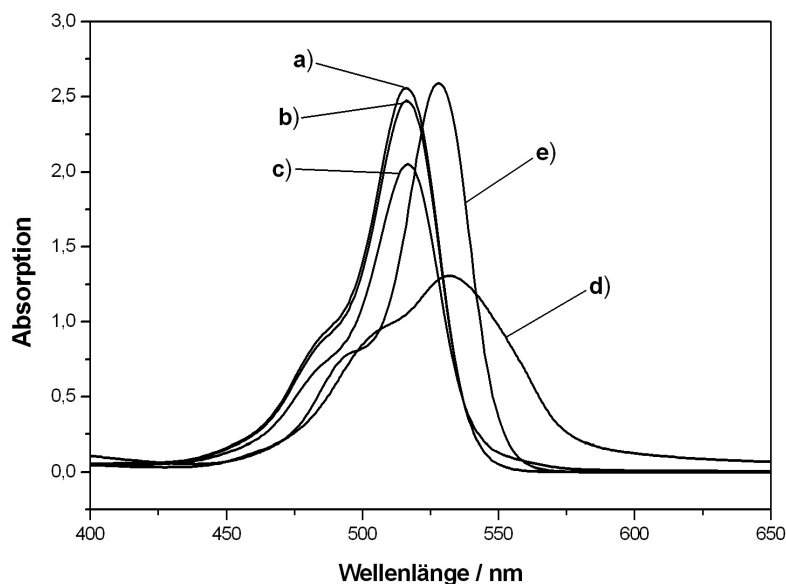
sche Abscheidung bietet hierfür als Präparationsmethode gute Voraussetzungen, da mit Hilfe von Additiven auf Struktur und Porosität des abgeschiedenen Halbleiteroxids Einfluss genommen werden kann. Mit ZnO-Filmen, die ohne Additive elektrochemisch abgeschieden wurden, stellten O'Regan et al. im Jahr 2000 bereits Festkörperfarbstoffsolarzellen des Typs n-ZnO / N3-Dye / p-CuSCN her. Sie erreichten gute Porenfüllungen, allerdings nur für kleinere Schichtdicken bis  $1 \mu\text{m}$ . Bei höheren Schichtdicken kam es zu einer Verengung der durch ZnO-Säulen begrenzten Poren. Das erschwerte die Füllung [123].

Im Folgenden soll gezeigt werden, dass unter Einsatz von Additiven elektrochemisch abgeschiedenes ZnO so modifiziert werden kann, dass es gut zugängliche und für eine Füllung mit CuSCN ausreichend große Poren aufweist. Das soll durch die Ausnutzung von Farbstoff / Tensid-Wechselwirkungen erreicht werden.

Wie bereits ausführlich diskutiert, kann Eosin Y während der Abscheidung an ZnO binden und in die Struktur eingebaut werden, was zu einer hochporösen Struktur führt. Die Poren in der Größenordnung um 10 nm sind allerdings für eine Füllung mit CuSCN zu klein. Durch die Verwendung von Eosin in Kombination mit Tensiden können wesentlich größere Aggregate gebildet werden. Diese sollen als strukturdirigierende Additive in den Film eingebaut werden und zu größeren Poren führen. Das Ziel soll sein, die Porengröße möglichst optimal einzustellen. Die Poren sollen so groß wie nötig für eine effiziente Füllung mit dem p-typischen Material sein, dabei aber so klein wie möglich, um eine maximale Kontaktfläche zu erreichen.

Als Tensid wird das kationische n-Dodecylpyridiniumchlorid (NDPC) eingesetzt. NDPC zeigt starke Wechselwirkungen mit Eosin Y (anionischer Farbstoff) unter Bildung größerer Aggregate [124].

## 3.5.2 Farbstoff / Tensid-Aggregatbildung in wässriger Lösung



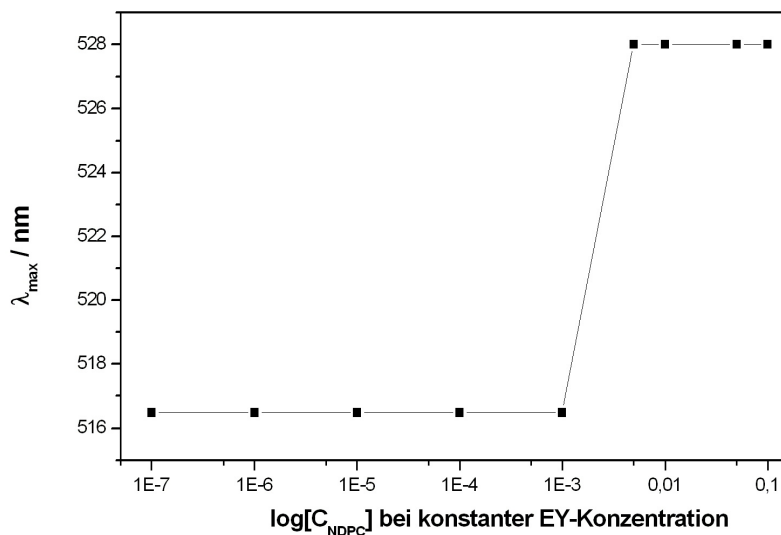
**Abbildung 3.41:** Spektrale Änderungen im Eosin Y-Absorptionsspektrum als Funktion der NDPC-Konzentration aufgenommen in der Abscheidungslösung (5 mM ZnCl<sub>2</sub>, 0,1 M KCl). Bei konstanter EY-Konzentration (30 μM) wurde die NDPC-Konzentration variiert: a) 0 M NDPC, b) 10<sup>-4</sup> M NDPC, c) 10<sup>-3</sup> M NDPC, d) 10<sup>-2</sup> M NDPC und e) 10<sup>-1</sup> M NDPC.

Wie in Kapitel 3.4 ausführlich diskutiert, bilden Tenside in wässriger Lösung Micellen oberhalb der kritischen Micellbildungskonzentration. In Systemen, die ionische Tenside und zusätzlich entgegengesetzt geladene ionische Farbstoffe enthalten, beobachtet man die Ausbildung von Farbstoff / Tensid-Aggregaten. Diese Form höherer Aggregate sind in der Literatur bekannt und für unterschiedliche Farbstoff / Tensid-Systeme beschrieben. Sowohl die Kombinationen von anionischem Tensid mit kationischem Farbstoff als auch von kationischem Tensid mit anionischem Farbstoff wurden ausführlich untersucht. Darunter beschäftigen sich einige Veröffentlichungen mit der Kombination von Eosin Y als anionischem Farbstoff und kationischen Tensiden wie CTAB oder NDPC [124–133].

In einigen Fällen beschreiben die Autoren noch vor dem Einsetzen der eigentlich Aggregatbildung in Form von größeren Kugelmicellen die Formation kleinerer Farbstoff / Tensid-Aggregate (Abb. 3.40). Sie bezeichnen dieses Phänomen als prämicellare Aggregation. Sie erklären das Auftreten dieser prämicellaren Aggregate

### 3 Ergebnisse und Diskussion

---



**Abbildung 3.42:** Bathochrome Verschiebung des Eosin-Absorptionsmaximums bei steigender NDPC-Konzentration.

(PAs) mit den elektrostatischen Wechselwirkungen [124, 125, 130]. Oberhalb der kritischen Micellbildungskonzentration werden die Farbstoffmoleküle, wie in Abbildung 3.40 dargestellt, in die Kugelmicellen der Tenside eingebaut.

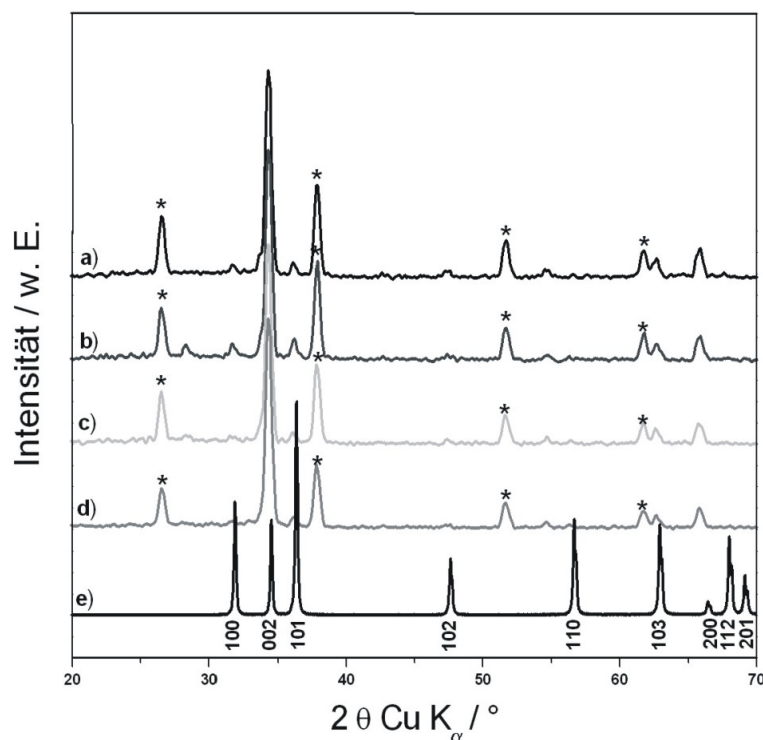
Mit dieser Aggregatbildung gehen Veränderungen in den physikalischen Eigenschaften der Farbstoffe einher, wie z.B. Lichtstreuung und -absorption oder auch der Leitfähigkeit [124–133]. Neben den in Kapiteln 3.4 bzw. 4.2 ausführlich diskutierten Methoden (Leitfähigkeits- und Oberflächenspannungsmessungen) zur Bestimmung der Micellbildungskonzentration, bietet auch die UV / vis-Spektroskopie die Möglichkeit, das Einsetzen der Farbstoff / Tensid-Wechselwirkungen zu verfolgen. Eine Änderung sowohl in der Intensität als auch in der Lage der Absorptionsbanden des Farbstoffs, verursacht durch die Wechselwirkungen mit den Tensiden, zeigt das Einsetzen der Micellbildung bzw. der Prämicellbildung und somit der Aggregatbildung.

Im Folgenden soll die Änderung der Absorptionseigenschaften von Eosin Y in Gegenwart variierender Konzentrationen des Tensids NDPC genauer erläutert werden. Wie bereits in Kapitel 3.4 gezeigt, hat die Anwesenheit von Fremdionen einen entscheidenden Einfluss auf die Micellbildung und folglich auch auf die Farbstoff / Tensid-Wechselwirkungen. Daher wurden diese Messungen alle in der Abscheidungslösung durchgeführt.

Abbildung 3.41 zeigt verschiedene UV / vis-Spektren mit jeweils konstant gehaltener Eosin Y-Konzentration von  $30 \mu\text{M}$ , aber mit unterschiedlichen NDPC-Konzentrationen. Abbildung 3.41 a, aufgenommen ohne NDPC, zeigt das typische Eosin-Absorptionsspektrum [135], dessen Absorptionsmaximum sich in Anwesenheit von  $10^{-4}$  M NDPC nur geringfügig (Abb. 3.41 b), in Anwesenheit von  $10^{-3}$  M NDPC schon deutlicher verringert und dabei gleichzeitig leicht verbreitert (Abb. 3.41 c). Das kleinste Absorptionsmaximum verbunden mit einer bathochromen Verschiebung und einer starken Verbreiterung zeigt das Spektrum, das in Gegenwart von  $10^{-2}$  M NDPC aufgenommen wurde (Abb. 3.41 d). Ebenfalls noch bathochrom verschoben, aber eine wesentlich höhere Absorption, weist das Spektrum auf, das mit  $10^{-1}$  M NDPC aufgenommen wurde (Abb. 3.41 e).

Die Abnahme der Absorption und die Verbreiterung der Absorptionsbanden deutet darauf hin, dass Eosin Y mit NDPC in geringeren Konzentrationen weniger stark absorbierende Spezies bildet. Khan et al. beschreiben einen ähnlichen Verlauf der UV / vis-Spektren und erklären das Minimum in der Absorptionsintensität mit der Bildung der prämicellaren Aggregate [124]. Dabei bilden sich Ionenpaare aus positiv geladenem NDPC und negativ geladenem Eosin Y aus. Weitere Zugabe von NDPC führt wiederum zu einer schmalen Absorptionsbande mit gut definiertem Maximum, die um 12 nm von 516 nm zu 528 nm rotverschoben ist. Auch mit dem bloßen Auge ist eine Farbveränderung der Lösung von rot zu pink zu erkennen. Diese bathochrome Verschiebung ist ein Zeichen für das Einsetzen der Farbstoff / Tensid-Aggregation. Besser zu erkennen ist das Einsetzen der Aggregation oberhalb einer NDPC-Konzentration von  $10^{-3}$  M NDPC in der logarithmischen Auftragung in Abbildung 3.42. Dieses Ergebnis kann mit der im vorherigen Kapitel 3.4 verwendeten Methode der Oberflächenspannungsmessung bestätigt werden. Im Abscheidungsbad wird bei Raumtemperatur ebenso ein Wert von ca.  $10^{-3}$  M NDPC gemessen (Anhang, Abb. A.6). Diese Aggregationskonzentration von Eosin Y und NDPC ist damit noch einmal kleiner als die cmc ( $20^{-3}$  mol/L), die für NDPC ohne Anwesenheit von Eosin Y gemessen wird (Anhang, Abb. A.6). Insgesamt wird die Temperaturabhängigkeit der Micellbildung bei NDPC in der Literatur als sehr gering beschrieben [134], so dass der Einfluss der höheren Temperatur in diesem Fall vernachlässigt werden kann.

Die Eosin Y / NDPC-Wechselwirkungen wurde von Khan et al. ausführlich untersucht und stehen im Wesentlichen im Einklang mit den hier erhaltenen Ergebnissen [124]. Die Veränderungen im Absorptionsverhalten von Eosin Y mit der bathochromen Verschiebung und dem Intensitätsminimum als Funktion der NDPC-Konzentration wurden genauso beschrieben. Dabei unterscheidet sich allerdings die Rotverschiebung von 518 zu 528 nm leicht von der hier beobachteten Verschiebung von 516 zu 528 nm. Diese Abweichungen lassen sich damit begründen, dass Khan et al. die UV/vis-Spektren in Wasser aufgenommen haben. Die

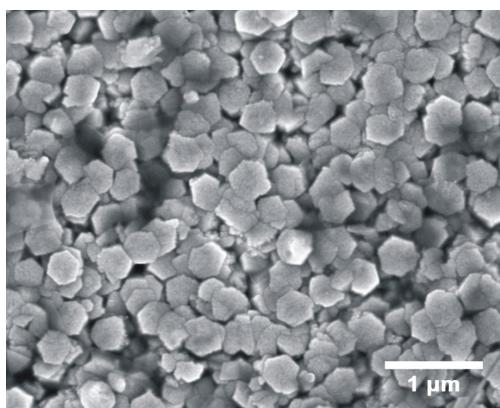


**Abbildung 3.43:** Röntgendiffraktogramme a) eines reinen elektrochemisch abgeschiedenen ZnO-Films und von ZnO / NDPC-Filmen, die in Gegenwart von b)  $10^{-3}$  M NDPC, c)  $10^{-2}$  M NDPC und d)  $10^{-1}$  M NDPC abgeschieden wurden. Zum Vergleich ist das Diffraktogramm von ZnO-Pulver gezeigt. Die Millerschen Indices beziehen sich auf die ZnO-Modifikation Wurtzit. Die mit Sternchen markierten Reflexe stammen vom FTO Substrat.

hier gezeigten Spektren wurden in der Abscheidungslösung gemessen. Da die Absorption allgemein stark vom jeweiligen Lösungsmittel abhängt, kann dies eine Erklärung für die Abweichung in der Lage der Absorptionsmaxima liefern [136].

#### 3.5.3 ZnO-Abscheidung in Gegenwart von NDPC

Wie in Kapitel 3.4 bereits diskutiert, ist nicht zu erwarten, dass NDPC als kationisches Tensid während der elektrochemischen Abscheidung mit dem wachsenden Film interagiert und zu einem Struktureinfluss führen könnte. In allen bisherigen Untersuchungen mit kationischen Tensiden, aber auch mit nichtionischen Tensiden, wurde derartige nicht beobachtet [112, 113]. Da bislang keine spezifischen Untersuchungen zu einem möglichen Struktureinfluss des Tensids NDPC oder auch nur ähnlich aufgebauten Tensiden mit Pyridiniumring vorliegen, wurde NDPC



**Abbildung 3.44:** REM-Aufnahme eines ZnO / NDPC - Films (abgeschieden mit 0.1 M NDPC).

auch separat der Abscheidungslösung zugesetzt, um einen Einfluss auf die ZnO-Abscheidung auszuschließen.

Die Röntgendiffraktogramme von ZnO / NDPC-Filmen, die mit NDPC in verschiedenen Konzentrationen abgeschieden wurden, (Abb. 3.43 b, c, d und e), zeigen keine Unterschiede zu dem Röntgendiffraktogramm eines ZnO-Films (Abb. 3.43 a). Auch die REM-Aufnahmen (Abb. 3.44) zeigen die für ohne Additiv abgeschiedenes ZnO typischen hexagonal geformten Kristalle. Es kann davon ausgegangen werden, dass NDPC allein keinen Einfluss auf die ZnO-Struktur hat. Die im folgenden Abschnitt beschriebenen Strukturänderungen können allein auf die EY / NDPC-Aggregate zurückgeführt werden.

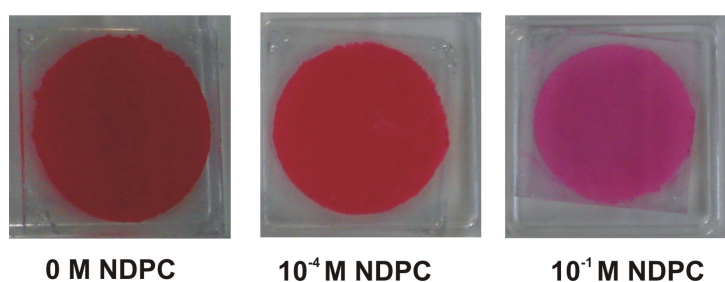
#### 3.5.4 Optische Analyse an ZnO / EY / NDPC - Filmen

Setzt man neben Eosin dem Abscheidungsbad zusätzlich NDPC zu, erkennt man die Änderung der optischen Filmeigenschaften bereits mit bloßem Auge (Abb. 3.45). Die Filme, die nur mit Eosin Y bzw. mit Eosin Y und geringer zusätzlicher Konzentration an NDPC (unterhalb der in vorherigen Abschnitt diskutierten Aggregationskonzentration) abgeschieden wurden, sind rot gefärbt. Im Gegensatz dazu weisen Filme, die mit Eosin Y und NDPC in Konzentrationen oberhalb der Aggregationsgrenze abgeschieden wurden, eine deutliche Farbveränderung von rot nach pink auf. Diese Pinkfärbung wurde analog auch für das Abscheidungsbad beobachtet und resultiert aus der mittels der UV / vis-Spektroskopie beobachteten Rotverschiebung des Absorptionsmaximums (Kap. 3.5.2).

Der Vergleich der UV / vis-Spektren, die von Filmen aufgenommen wurden, zeigen noch ein weiteres interessantes Ergebnis. Das UV / vis-Spektrum eines ZnO / EY-Films (Abb. 3.46 a) weist eine andere Charakteristik als das eines ZnO / EY

### 3 Ergebnisse und Diskussion

---



**Abbildung 3.45:** Vergleich eines ZnO / EY-Films mit ZnO / EY / NDPC-Filmen, die mit unterschiedlichen NDPC-Konzentration abgeschieden wurden.

/ NDPC-Films (Abb. 3.46 b) auf. Das ZnO / EY-Spektrum zeigt zwei Absorptionsmaxima bei Wellenlängen von 500 und 528 nm und einen ähnlichen Verlauf wie das Eosin-Dimerspektrum, das zum Vergleich im rechten Teil der Abbildung dargestellt ist. Das ZnO / EY / NDPC-Absorptionsspektrum weist nur ein Maximum bei 540 nm mit einer breiten Schulter bei ungefähr 500 nm auf und entspricht dem Eosin-Monomerspektrum. Die Lage der Absorptionsmaxima stimmen erwartungsgemäß für das Lösungsspektrum und das Filmspektrum nicht exakt überein, da die Bandenlage stark von der jeweiligen chemischen Umgebung des Farbstoffs abhängt [136].

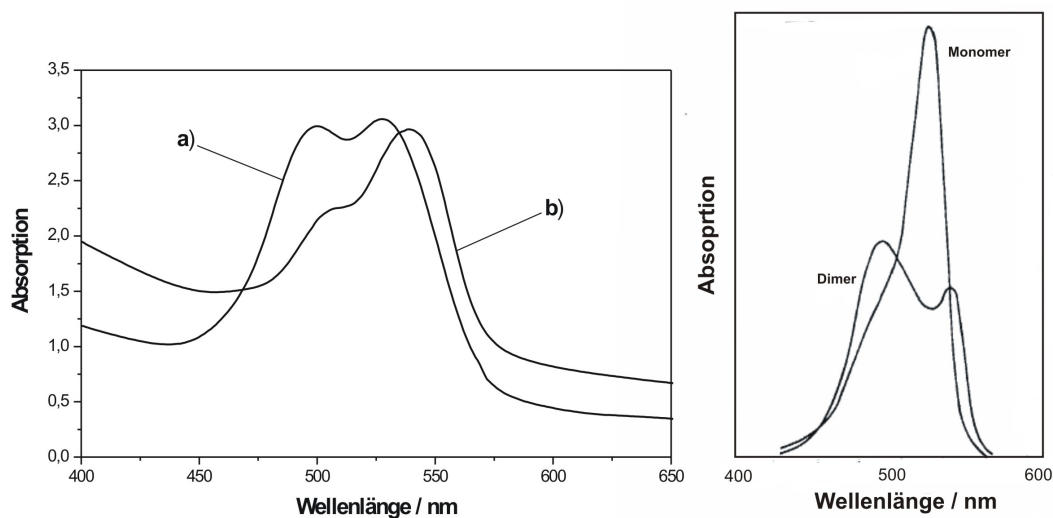
Die Spektren lassen die Interpretation zu, dass Eosin Y in den ZnO / EY-Filmen aggregiert vorliegt. In den ZnO / EY / NDPC-Filmen liegt es überwiegend als Monomer vor. Die Schulter der Absorptionsbande deutet auch auf einen geringen Teil an Aggregaten hin.

Die Aggregation von Eosin in ZnO / EY-Filmen ist seit längerem bekannt [29]. Der hohe Monomeranteil in ZnO / EY / NDPC-Filmen kann mit der Bildung der Farbstoff / Tensid-Aggregate erklärt werden. Wie in Abbildung 3.40 dargestellt, bilden sich kugelförmige Tensidmicellen, an die sich Eosin Y-Moleküle einzeln anlagern und auf diese Weise vor einer Aggregation abgeschirmt werden.

#### 3.5.5 Struktur und Morphologie von ZnO / EY / NDPC-Filmen

Die Röntgendiffraktogramme (Abb. 3.47 b, c und d), die von ZnO / EY / NDPC-Filmen aufgenommen wurden, zeigen, dass alle Filme kristallin sind. Sie weisen keinen Unterschied in der Reflexintensität verglichen mit einem ZnO / EY-Film auf (Abb. 3.47 a). Der 002-Reflex ist, wie bei den ZnO / EY-Filmen in allen Fällen, der Reflex mit der höchsten Intensität. Dieses Ergebnis lässt wie folgt deuten: Die Anbindung an die ZnO-Oberfläche erfolgt weiterhin über das Eosin Y und damit an die von Eosin Y bevorzugten Kristallebenen. Setzt man Eosin Y und NDPC in Kombination als strukturdirigierende Agenzien ein, so kann ab einer bestimmten Konzentration deutliche Auswirkungen auf die Struktur der ab-

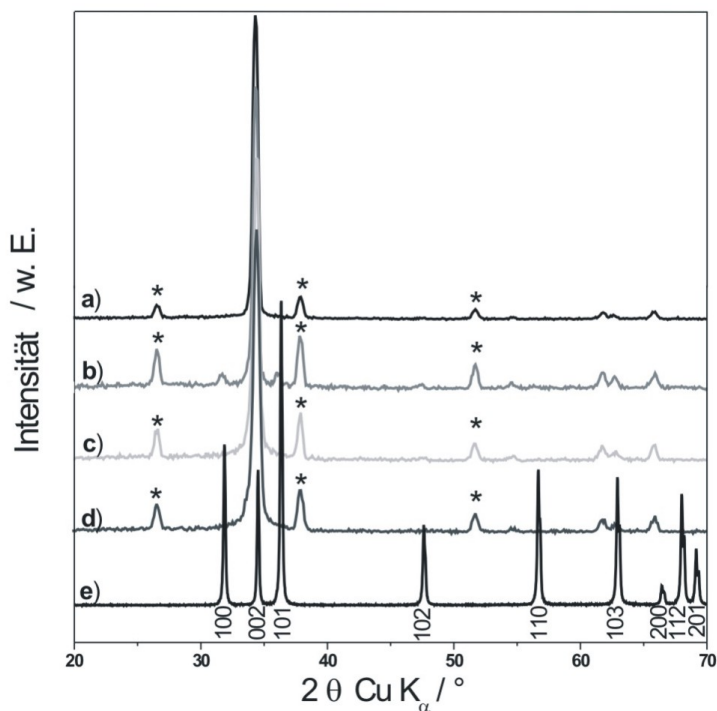




**Abbildung 3.46:** Links: UV / vis-Spektren a) eines ZnO / EY Films (abgeschieden mit 30  $\mu\text{M}$  EY) und b) eines ZnO / EY / NDPC Film (abgeschieden mit 30  $\mu\text{M}$  EY und 0.1 M NDPC). Rechts zum Vergleich dargestellt, das Eosin Monomer - und Dimerspektrum aufgenommen in Lösung [135].

geschiedenen ZnO-Filme beobachten werden. Dies zeigen die REM-Aufnahmen in Abbildung 3.48 deutlich. Die Aufnahmen zeigen die Oberfläche von ZnO / EY / NDPC-Filmen, die bei konstanter Eosinkonzentration (30  $\mu\text{M}$ ) mit jeweils unterschiedlichen NDPC-Konzentrationen hergestellt wurden. Der Film in Abbildung 3.48 a wurde mit einer NDPC-Konzentration von  $10^{-4}$  M abgeschieden. Also einer Konzentration, bei der, wie im Abschnitt zuvor beschrieben, noch keine Farbstoff / Tensid-Aggregatbildung beobachtet wird. Dementsprechend ähnelt Abbildung 3.48 a mit seiner feinen porösen Struktur den Aufnahmen von reinen ZnO / EY-Filmen (siehe zum Vergleich Abb. 2.14). Als kationisches Tensid wechselwirkt NDPC nicht mit den bei der Abscheidung gebildeten  $\text{Zn}^{2+}$ -Spezies und hat keinen Einfluss auf die Strukturbildung (Kap. 3.5.3). Die Situation ändert sich für NDPC-Konzentrationen oberhalb von  $10^{-3}$  M, wie an den REM-Aufnahmen festzustellen ist. Die Abbildungen 3.48 b, c und d zeigen eine deutlich veränderte Oberfläche. Die Filme in den Abbildungen 3.48 b und c wirken deutlich kompakter mit einzelnen Rissen in der Filmoberfläche. Diese kompakte Oberfläche weicht bei weiter steigender NDPC-Konzentration einer offenen Struktur mit Poren in der Größenordnung von 50 nm (Abb. 3.48 d). Deutlicher ist der Unterschied in Abbildung 3.49 zu erkennen, die zum Vergleich hochaufgelöste REM-Aufnahmen von zwei ZnO / EY / NDPC-Filmen, einmal abgeschieden mit einer NDPC-Konzentration unterhalb der Farbstoff / Tensid Aggregationsgrenze (Abb. 3.49 a) und einmal in einer

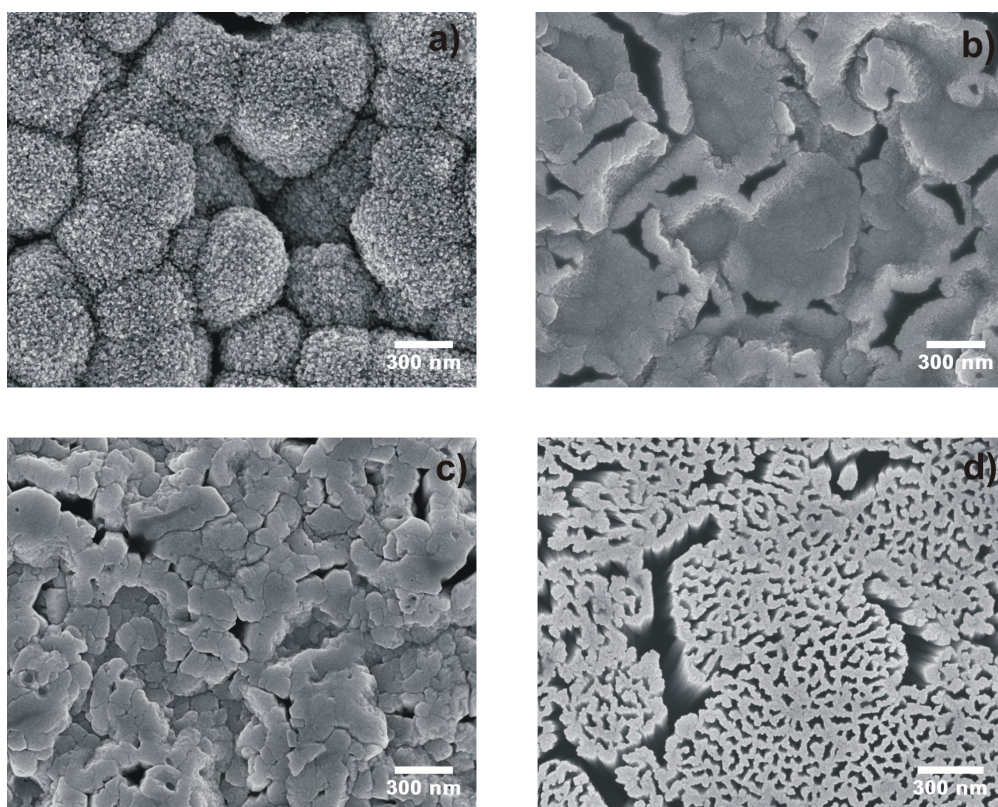
### 3 Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 3.47:** Röntgendiffraktogramme eines a) ZnO / EY-Films bzw. von ZnO / EY / NDPC-Filmen, die in Gegenwart von Eosin Y ( $30 \mu\text{M}$ ) und von b)  $10^{-5}$  M NDPC, c)  $10^{-3}$  M NDPC und d)  $10^{-1}$  M NDPC abgeschieden wurden bzw. d) ZnO-Pulver. Die mit Sternchen markierten Reflexe stammen vom FTO-Substrat. Die Millerschen Indices beziehen sich auf die ZnO-Modifikation Wurtzit.

Konzentration deutlich darüber (Abb. 3.49 b), zeigt. Die feine und poröse Struktur weicht einer großporigen, zwischen den Poren sehr kompakten Struktur. Diese durchgängige kompakte Struktur zieht sich über den gesamten Filmquerschnitt wie in Abbildung 3.50 a deutlich wird. Die ZnO-Kristalle wachsen säulenartig vom FTO-Substrat bis zur Oberfläche auf. Anders dagegen die Struktur des mit der niedrigen NDPC-Konzentration abgeschieden Films (Abb. 3.50 b). Die wesentlich feinere Struktur mit Poren über den gesamten Querschnitt entspricht der Struktur von reinen ZnO / EY-Filmen, die in Kapitel 3.1 als poröse Einkristalle charakterisiert wurden.

Die großen Poren mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 50 nm können von den Abmessungen nicht von einzelnen EY / NDPC-Aggregaten stammen. Der Durchmesser eines einzelnen EY / NDPC-Aggregats lässt sich aus den Abständen zwischen den einzelnen Atomen in den beiden Molekülen abschätzen. Mit dem



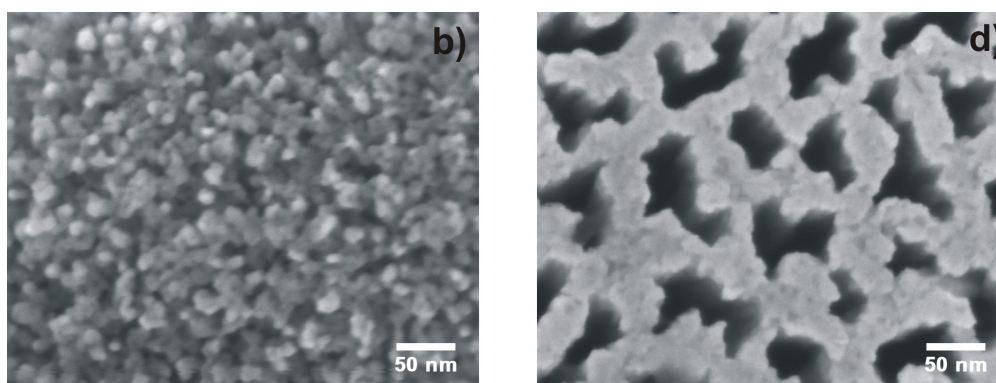
**Abbildung 3.48:** REM-Aufnahmen von ZnO / EY / NDPC-Filmen, die bei konstanter Eosinkonzentration von  $30 \mu\text{M}$  und variierender NDPC-Konzentration von a)  $10^{-4}$  M, b)  $10^{-3}$  M, c)  $10^{-2}$  M und d)  $10^{-1}$  M abgeschieden wurden.

Durchmesser eines NDPC-Moleküls von 1.6 nm und dem eines EY-Moleküls von 0.84 nm und der Annahme dass sich beide Moleküle nicht unendlich dicht annähern, sondern zwischen ihnen ein Abstand von 0.1 nm besteht, errechnet sich ein Durchmesser von ungefähr 4.5 nm für ein kugelförmiges EY / NDPC-Aggregat. Das entspricht nur ungefähr einem Zehntel der Größe einer Pore, so dass mehrere EY / NDPC-Aggregatstapel (Abb. 3.51) eine Pore formen.

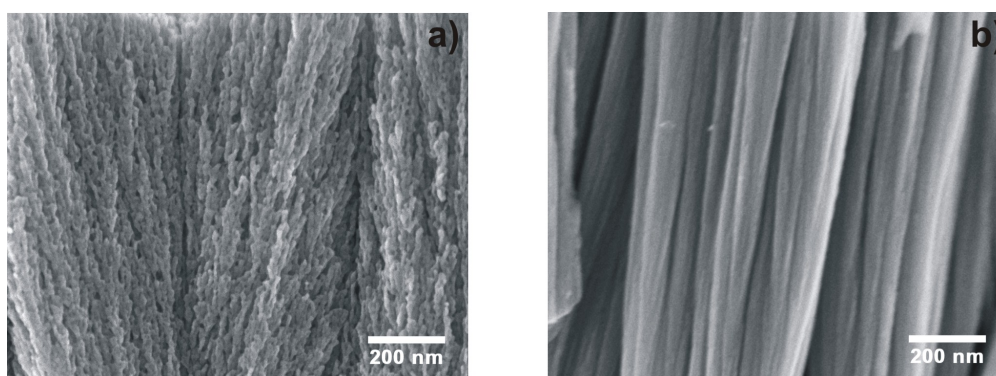
Die EY / NDPC-Aggregate lassen sich ähnlich dem Eosin Y (Kap. 2.3.1) aus den Filmen desorbieren. Dadurch kann eine offene und zugängliche Porenstruktur erhalten werden. Während bei ZnO / EY-Filmen eine leicht alkalische KOH-Lösung mit einem pH-Wert von 10.5 ausreicht, um nahezu alles Eosin aus der Struktur zu entfernen, wird bei ZnO / EY / NDPC-Filmen eine deutlich alkalischere Lösung benötigt. Besonders gut funktioniert die Desorption durch kurzes Einlegen (1 min) in Dimethylamin-Lösung (pH 14).

### 3 Ergebnisse und Diskussion

---



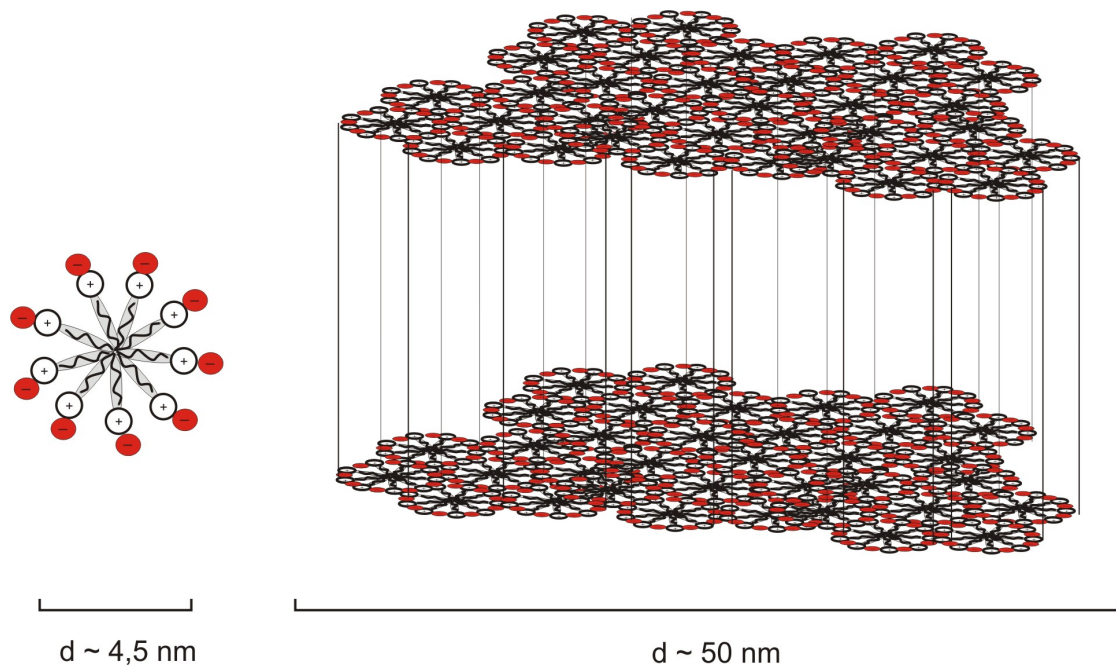
**Abbildung 3.49:** Hochaufgelöste REM-Aufnahmen von ZnO / EY / NDPC-Filmen, die mit konstanter Eosinkonzentration von  $30 \mu\text{M}$  und variierender NDPC-Konzentration von a)  $10^{-4}$  M und b)  $10^{-1}$  M abgeschieden wurden.



**Abbildung 3.50:** REM-Aufnahmen von Querschnitten von ZnO / EY / NDPC-Filmen, die mit konstanter Eosinkonzentration von  $30 \mu\text{M}$  und variierender NDPC-Konzentration von a)  $10^{-4}$  M und b)  $10^{-1}$  M abgeschieden wurden.

#### 3.5.6 Zusammenfassung

Die Möglichkeit, Einfluss auf die Porengröße von elektrochemisch abgeschiedenem ZnO zu nehmen, ist besonders in Hinblick auf den Bau von Festkörpersolarzellen interessant. Um eine gute Porenfüllung mit dem p-typischen Material zu erreichen, müssen die Poren groß genug und gut zugänglich sein. Die Wechselwirkungen zwischen dem Farbstoff Eosin Y und dem kationischen Tensid NDPC, die ab einer bestimmten Tensidkonzentration zur Ausbildung größerer Aggregate führen, wurden zuerst in wässriger Lösung untersucht und die Aggregationskonzentration bestimmt. Die auftretenden Farbstoff / Tensid-Aggregate können während der Abscheidung in den ZnO-Film eingebaut werden. Nach der Desorption werden auf diese Weise Filme mit Poren in einer Größenordnung von 50 nm erhalten. Die Po-



**Abbildung 3.51:** Schematische Darstellung der porenbildenden EY / NDPC-Aggregate. Einzelne kugelförmige EY-NDPC-Kugelmicellen bilden Säulenstapel (der Übersicht halber nicht vollständig dargestellt). Diese Stapel lagern sich zusammen und geben die Größe und Form der Poren vor.

rengröße lässt sich durch einzelne EY / NDPC-Aggregate nicht erklären, sondern ergibt sich aus der Zusammenlagerung mehrerer säulenartig aufgebauter Aggregatstapel.

Eine Idee, diesen Ansatz weiterzuentwickeln, ist die Verwendung anderer Tenside mit unterschiedlichen Kettenlängen und unterschiedlichen Micellformen. Durch die Art des Tensids könnten die Porengrößen möglicherweise genau eingestellt werden. Das würde einen weiteren Schritt auf dem Weg zu Herstellung eines Halbleiteroxidmaterials mit genau definierten und einstellbaren Eigenschaften darstellen.

### 3 Ergebnisse und Diskussion

---

## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 Filmherstellung - Die elektrochemische Abscheidung von ZnO

#### 4.1.1 Das FTO-Substrat

Als Substrat für die elektrochemische Abscheidung diente FTO-Glas (A. I. Glass,  $10 \Omega/\text{cm}^2$ ). Dieses Glas ist mit fluordotiertem Zinnoxid beschichtet (FTO, engl. fluorine doped tin oxid). FTO ist ein degenerierter Halbleiter mit einer sehr guten Leitfähigkeit, ähnlich der von Metallen, und besitzt eine hohe Transparenz für sichtbares Licht. FTO-Glas wird von den meisten Arbeitsgruppen, die elektrochemisch abgeschiedene Filme für Farbstoffsolarzellen herstellen, verwendet und liefert gut reproduzierbare Ergebnisse. Andere mit leitfähigen Schichten überzogenen Glassubstrate, z.B. ITO-Glas (ITO, engl. indium tin oxid), haben sich bei der Filmabscheidung nicht bewährt. ITO-Glas kann je nach Herstellungsart sehr unterschiedliche Oberflächenstrukturen aufweisen, was beim Filmwachstum von Bedeutung sein kann [137]. Außerdem hat sich ITO in verschiedenen Untersuchungen als instabil herausgestellt. Während elektrochemischer Experimente wurde z.B. eine deutliche Minderung der Leitfähigkeit beobachtet [138].

Für die elektrochemische Abscheidung wurde das FTO-Glas mit einem Glasschneider in die benötigte Größe geschnitten (2.5 cm x 4 cm für die stationäre Elektrode, 2.5 cm x 2.5 cm für die rotierende Scheibenelektrode).

Damit der Film gut auf der Oberfläche wachsen und anhaftet kann, musste das FTO-Glas gründlich von fetthaltigen Verschmutzungen gereinigt werden. Dazu wurden die FTO-Glas-Substrate je 15 min in destilliertem Wasser mit Geschirrspülmittel, Aceton und Isopropanol im Ultraschallbad gereinigt und anschließend bis zur Verwendung in Isopropanol gelagert. Direkt vor der Abscheidung wurde das FTO-Glas zur Aktivierung zwei Minuten in 45 %-iger Salpetersäure geätzt, anschließend mit dest. Wasser gut abgespült und getrocknet.

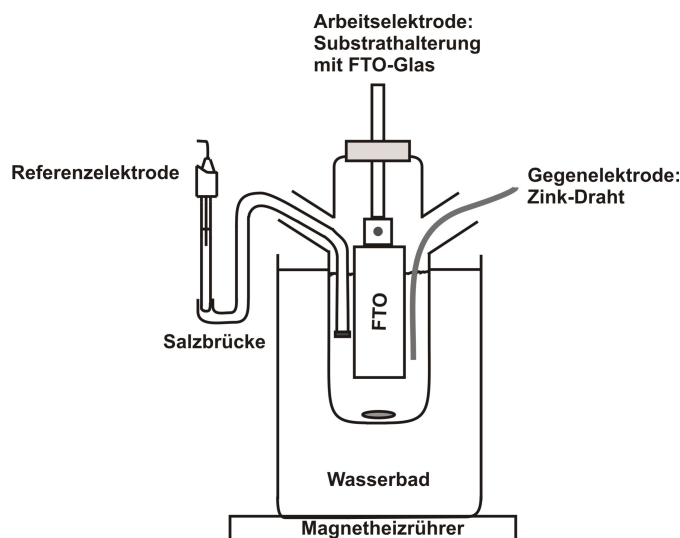
#### 4.1.2 Elektrochemische Abscheidung an der stationären Elektrode

Die elektrochemische Abscheidung an der stationären Elektrode wurde in einer klassischen Drei-Elektroden-Anordnung durchgeführt. Abbildung 4.1 zeigt den sche-



## 4 Experimenteller Teil

---



**Abbildung 4.1:** Schematische Darstellung der Abscheidungsanordnung mit stationärer Elektrode. Als Zelle dient ein Glaskolben mit drei Öffnungen, wobei die Öffnung zum Einleiten des Sauerstoffs hier nicht gezeigt ist.

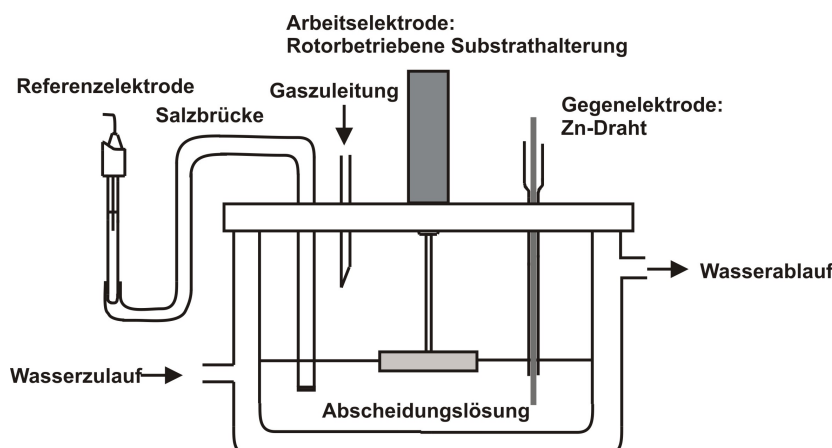
matischen Aufbau der Anordnung. Ein Glaskolben mit drei Öffnungen wurde als Zelle verwendet. Als Abscheidungsbad dienten 70 mL einer 5 mM ZnCl<sub>2</sub>-Lösung (Merck, 98 %) mit 0.1 M KCl (Fluka, 99 %) als Leitsalz. Die Lösung wurde bei einer Temperatur 70 °C gehalten und gerührt (300 rpm). Sie wurde vor Beginn der Abscheidung sauerstoffgesättigt, indem 15 min lang Sauerstoff eingeleitet wurde. Während der Abscheidung wurde ebenfalls unter Sauerstoffatmosphäre gearbeitet. Die Abscheidung erfolgte an der Arbeits- (Arbeits-)elektrode, dem FTO-Glas. Es wurde in eine Halterung eingespannt und in die Abscheidungs- (Abscheidungs-)lösung getaucht. Als Referenz- (Referenz-)elektrode wurde eine Silber / Silberchlorid-Elektrode (Radiometer analytisch XR300) verwendet. Sie wurde über eine Salzbrücke (Salzbrücke) mit 0.1 M KCl-Lösung mit der Abscheidungs- (Abscheidungs-)lösung in Kontakt gebracht. Als Gegen- (Gegen-)elektrode diente ein Zinkdraht. Über einen Potentiostat (AMEL Potentiostat Modell 7050) wurde ein Potential angelegt und während der Abscheidung die resultierenden Strom-Zeit Kurven aufgezeichnet. Parameter wie Potential und Abscheidungs- (Abscheidungs-)dauer können variieren und werden in dem jeweiligen Abschnitt näher beschrieben.

### 4.1.3 Elektrochemische Abscheidung an der rotierenden Scheibenelektrode

Eine schematische Darstellung der Anordnung bei der Abscheidung mit der rotierenden Scheibenelektrode zeigt Abbildung 4.2. Die Zelle bestand aus einem Mantel-



## 4.1 Filmherstellung - Die elektrochemische Abscheidung von ZnO

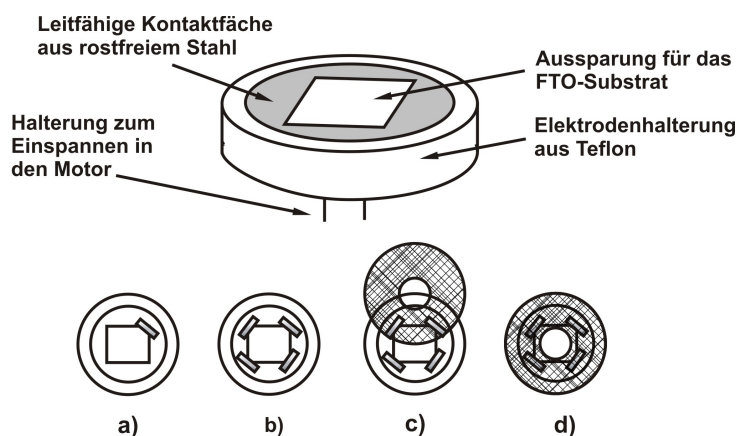


**Abbildung 4.2:** Schematische Darstellung der Abscheidungsanordnung mit rotierender Scheibenelektrode.

gefäß, das über einen Thermostaten auf konstant 70 °C gehalten werden kann. Das Gefäß wurde mit einem Plastikaufsatz verschraubt, der Löcher für die Elektroden und den Gaszu- und -abfluss aufweist. Analog zur Abscheidung an der stationären Elektrode wurden als Abscheidungsbad 200 mL einer 5 mM  $\text{ZnCl}_2$ -Lösung (Merck, 98 %) mit 0.1 M KCl (Fluka, 99 %) als Leitsalz verwendet. Die Lösung wurde 15 min vor Beginn der Abscheidung sauerstoffgesättigt. Während der Abscheidung wurde unter Sauerstoffatmosphäre gearbeitet. Die Abscheidung wurde ebenfalls in einer Drei-Elektroden-Anordnung mit den gleichen Elektroden durchgeführt, einer Silber/Silberchloridelektrode als Referenzelektrode, einem Zinkdraht als Gegenelektrode und FTO-Glas als Arbeitselektrode. Im Unterschied zur stationären Elektrode wurde das FTO-Glas auf eine spezielle Elektrodenhalterung mit Kupferklebeband geklebt (Abb. 4.3 a, b) Die Elektrodenfläche wurde mit einem isolierenden Klebeband mit einem Durchmesser von 2 cm kreisrund abgegrenzt (Abb. 4.3 c, d). Die so vorbereitete Elektrodenhalterung wurde in die rotierende Scheibenelektrode (AUTOLAB) eingeschraubt, in die Lösung eingetaucht und mit 500 rpm angetrieben. Parameter wie Potential und Abscheidungsdauer konnten über einen Potentiostaten (Autolab 12 potentiostat/galvanostat) mit GPES-Software eingestellt werden. Die Potentialangaben in dieser Arbeit beziehen sich zum einen auf das Potential der Quecksilber / Kalomel-Bezugselektrode (SCE, engl. saturated calomel electrode). Diese Elektrode besitzt gegenüber der in der Literatur oft angegebenen Standard-Wasserstoff-Elektrode (SHE, engl. standard hydrogen

## 4 Experimenteller Teil

---



**Abbildung 4.3:** Schematische Darstellung der Kontaktierung und Abgrenzung der Elektrodenfläche des FTO-Glas bei der rotierenden Scheibenelektrode.

electrode) ein Potential von  $+0.24$  V. Zum anderen beziehen sich die Potentialangaben auf die Silber-Silberchlorid-Elektrode (Ag / AgCl), die gegenüber der SCE ein Potential von  $+0.9$  V besitzt.

### 4.1.4 Elektrochemische Abscheidung von ZnO / Farbstoff-Filmen

Die in Kapitel 3.1 beschriebenen ZnO / EY- und ZnO / C 343-Filme wurden mit der rotierenden Scheibenelektrode hergestellt. Für die ZnO / EY-Filme wurde der Abscheidungslösung  $30 \mu\text{M}$  Eosin Y (Acros) zugegeben. Die Abscheidungsdauer betrug zwischen 2 und 20 min bei einem Potential von  $-1.0$  V vs. SCE. Die ZnO / C 343-Filme wurden in Gegenwart von  $50 \mu\text{M}$  Coumarin 343 (Aldrich) bei einem Potential von  $-0.9$  V vs. SCE 20 min lang abgeschieden. Diese eben genannten Abscheidungsbedingungen für ZnO / EY- und ZnO / C343-Filme werden in der Literatur als optimal zur Herstellung von nanoporösen Filmen beschrieben und wurden aus diesem Grund gewählt [67].

Die ZnO / TSPcNi-Filme (Kap. 3.2) wurden an der stationären Elektrode abgeschieden. Dazu wurde der Abscheidungslösung TSPcNi (Aldrich) in Konzentration zwischen  $5$  und  $500 \mu\text{M}$  zugegeben. Die Abscheidung wurde bei  $-1.0$  V vs. SCE mit Abscheidungszeiten zwischen 5 und 60 min durchgeführt.

### 4.1.5 Elektrochemische Abscheidung von ZnO / Glucuronsäure-Filmen

Die ZnO / Glucuronsäure-Filme bzw. ZnO / Glucose-Filme (Kap. 3.3) wurden an der stationären Elektrode mit Glucuronsäure-Natriumsalz (Acros) bzw. Glucose (Aldrich) abgeschieden. Es wurde mit Konzentration zwischen  $10 \mu\text{M}$  und  $2$  mM

## 4.1 Filmherstellung - Die elektrochemische Abscheidung von ZnO

---

bei Abscheidungszeiten zwischen 20 und 60 min und einem Abscheidungspotential von -1.0 V vs. SCE gearbeitet.

### 4.1.6 Elektrochemische Abscheidung von ZnO / Tensid-Filmen

Die in Kapitel 3.4 diskutierten ZnO / Tensid-Filme wurden mit der stationären Elektrode hergestellt. Die Tenside Methylsulfat (Acros), Butylsulfat (Acros), Hexylsulfonat (Acros), Octylsulfat (Acros), Decylsulfat (Acros), Dodecylsulfat (Acros), Dodecylsulfonat (Acros) und Hexadecylsulfonat (Acros) wurden jeweils als Natriumsalz je nach der bestimmten kritischen Micellbildungskonzentration in verschiedenen Konzentrationsbereichen eingesetzt. Die Abscheidung erfolgte bei -1.0 V vs. SCE mit Abscheidungszeiten zwischen 30 und 60 min.

### 4.1.7 Die elektrochemische Abscheidung von ZnO / Farbstoff / Tensid-Filmen

Die in Kapitel 3.5 diskutierten ZnO / EY / NDPC-Filme wurden während eines Auslandsaufenthalts an der Gifu University / Japan hergestellt. Die dort verwendete Anordnung mit rotierender Scheibenelektrode entsprach im Wesentlichen der zuvor beschriebenen Anordnung. Allerdings war das Zellvolumen mit 250 mL etwas größer. Die ZnO / EY / NDPC-Filme wurden bei konstanter Eosin Y-Konzentration (Merck) von 30  $\mu$ M und variierender NDPC-Konzentration (Tokyo Chemical Industry) zwischen  $10^{-5}$  und  $10^{-1}$  M bei einem Potential von -1.0 V vs. SCE mit Abscheidungszeiten zwischen 5 und 20 min abgeschieden.

### 4.1.8 Desorption der strukturdirigierenden Agenzien

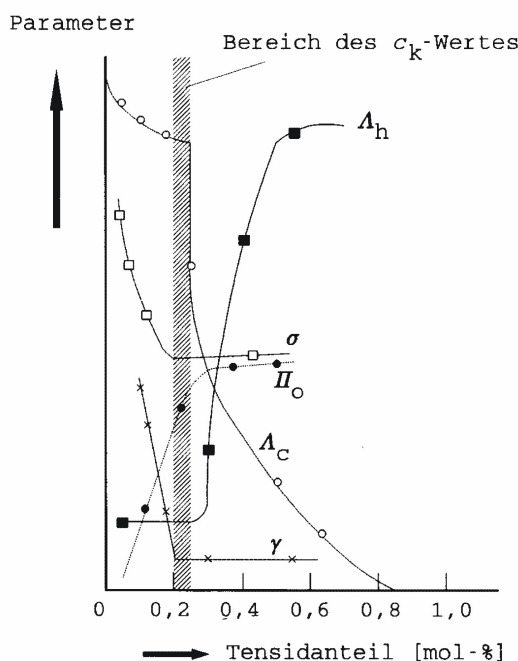
Eosin Y und Coumarin 343 können in leicht alkalischer Lösung aus den Filmen herausgelöst werden [29]. Dazu wurden die Filme 12 h in 500 mL KOH-Lösung mit einem pH-Wert von 10.5 eingelegt. In ZnO / EY / NDPC-Filmen sind die Aggregate stärker gebunden, so dass hier zur Desorption stark alkalische Dimethylamin-Lösung (pH = 14) verwendet wurde. Ein Eintauchen des Films für 5 min ist in diesem Falle ausreichend. Die ZnO / Tensid-Filme wurden, wie in der Literatur vorgeschlagen, zur Desorption 48 h in Ethanol gelagert [112,114].

### 4.1.9 Readsorption von Farbstoff

Zur Readsorption von Farbstoff wurde der desorbierte Film zuerst zur Entfernung von Wasserrückständen 1 h bei 150 °C im Trockenschrank getrocknet. Danach wurde der Film sofort in 50 mL einer 0.5 mM ethanolischen Lösung des gewünschten Farbstoffes eingelegt und darin 1 h lang unter Rückfluss gekocht [29].

### 4.2 Methoden zur Bestimmung der kritischen Micellbildungskonzentration

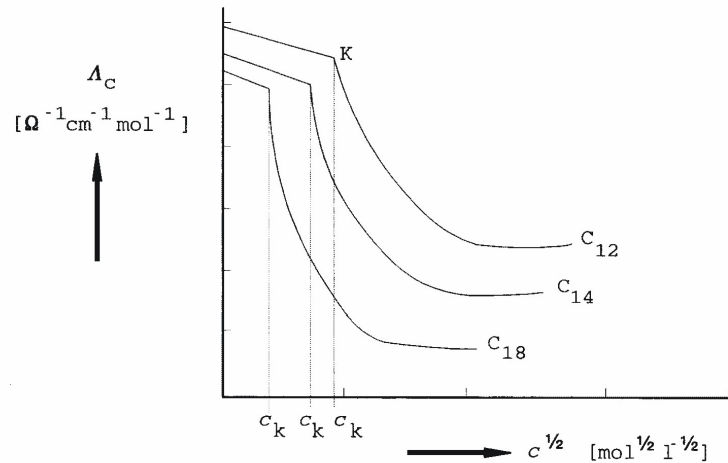
Die kritische Micellbildungskonzentration kann mit verschiedenen Methoden bestimmt werden. Die Micellbildung in wässriger Lösung geht mit der sprunghaften Änderung der verschiedensten physikalisch-chemischen Parameter einher. Diese können in Abhängigkeit von der Tensidkonzentration dargestellt werden und so Informationen über das Einsetzen der Micellbildung geben (Abb. 4.4). Meist wird



**Abbildung 4.4:** Typischer Verlauf einiger physikalisch-chemischer Parameter wie Äquivalenzleitfähigkeit  $\Lambda_c$ , Hochfrequenzleitfähigkeit  $\Lambda_h$ , Oberflächenspannung  $\sigma$ , Grenzflächenspannung  $\gamma$  und osmotischer Druck  $\Pi_o$  in Abhängigkeit der Tensidkonzentration [116].

die kritische Micellbildung mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessung bestimmt. Dieser Methode liegt das KOHLRAUSCH'SCHE Quadratwurzelgesetz zu Grunde. Es besagt, dass für hinreichend verdünnte starke Elektrolyte die Äquivalenzleitfähigkeit linear mit der Wurzel aus der Konzentration des Elektrolyten abnimmt. Trägt man die Äquivalenzleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Wurzel der Tensidkonzentration auf (Abb. 4.5), beobachtet man einen linear abfallenden Verlauf. Im linearen Bereich wird das KOHLRAUSCH'SCHE Gesetz befolgt. Bei geringer Tensidkonzentration entspricht das Leitfähigkeitsverhalten dem eines Elektrolyten. Dann ist ein

## 4.2 Methoden zur Bestimmung der kritischen Micellbildungskonzentration

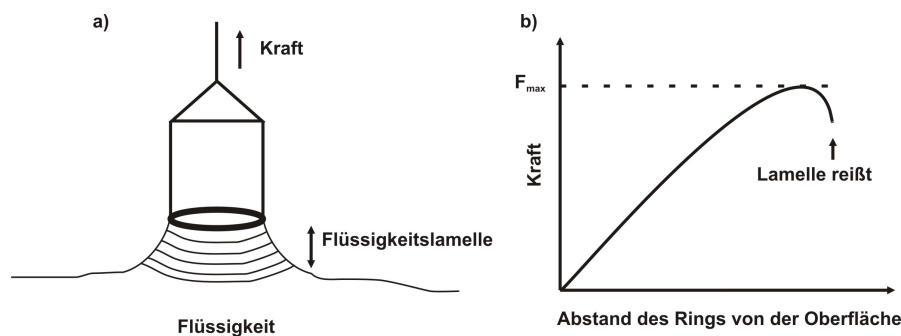


**Abbildung 4.5:** Prinzipieller Verlauf der Äquivalenzleitfähigkeit in Anhängigkeit von der Wurzel aus der Tensidkonzentration für ionische Tensidlösungen mit unterschiedlicher Kettenlänge (C<sub>12</sub>, C<sub>14</sub>, C<sub>18</sub>) [116].

abrupter Abfall der Äquivalenzleitfähigkeit zu beobachten, genau an dem Punkt, an dem die Micellbildung einsetzt. Die Konzentrationen, bei denen der lineare Kurvenverlauf in einen abrupten Abfall übergeht, entsprechen den kritischen Micellbildungskonzentrationen und sind in regelmäßiger Weise von der Kettenlänge abhängig. Als treibende Kraft für das Einsetzen der Micellbildung ist in erster Linie die Wechselwirkung der hydrophoben Molekülanteile zu nennen. Die Abnahme der Äquivalenzleitfähigkeit erklärt sich mit der verringerten Beweglichkeit der Einzelmoleküle in der Micelle gegenüber der Ionenbeweglichkeit des freien Tensidmoleküls vor der Aggregatbildung. Der horizontale Verlauf der Kurve bei höheren Tensidkonzentrationen repräsentiert im Wesentlichen die Leitfähigkeitseigenschaften der Micellaggregate.

Eine andere Möglichkeit zur Bestimmung der kritischen Micellbildungskonzentration ist die Konzentrationsabhängigkeit der Oberflächenspannung. So tritt typischerweise mit steigender Konzentration ein Abfallen der Oberflächenspannung bis zu einer bestimmten Konzentration und dann einen horizontalen Verlauf auf (siehe dazu auch Abb. 4.4). Dieser typische Kurvenverlauf wird wie folgt interpretiert: Bei niedrigen Tensidkonzentrationen bilden sich an der Wasseroberfläche Adsorptionsschichten, so dass mit steigender Konzentration die Oberflächenspannung abfällt, bis die Tensidmoleküle in der Adsorptionsschicht dicht gepackt vorliegen. Ist die Adsorptionsschicht gesättigt, kann die Oberflächenspannung nicht weiter abfallen. Die in der Lösung verbleibenden Tensidmoleküle bilden Micellen aus. Das heißt, die dazugehörige Konzentration, ab der die Adsorptionsschicht gesättigt ist, ist iden-

## 4 Experimenteller Teil



**Abbildung 4.6:** a) Schematische Darstellung der Funktionsweise eines Ringtensiometers, b) Kraftverlauf bis zum Reißen der Lamelle.

tisch mit der kritischen Micellbildungskonzentration.

In dieser Arbeit wurde die kritische Micellbildungskonzentration mit Hilfe der eben beschriebenen Leitfähigkeits- und der Oberflächenspannungsmethode bestimmt. Leitfähigkeiten wurden mit einem Qcond 2200 Leitfähigkeitsmessgerät, die Oberflächenspannung mit einem PHYWE Ringtensiometer gemessen.

Abbildung 4.6 a erklärt die Funktionsweise eines Ringtensiometers. Ein Metallring wird in die Lösung getaucht und anschließend langsam wieder herausgezogen. Beim Herausziehen des Rings wird die Flüssigkeit angehoben, so dass sich zwischen Ring und Flüssigkeitsoberfläche eine Flüssigkeitslamelle ausbildet. Bei einer bestimmten Kraft  $F_{\max}$  reißt die Lamelle (Abb. 4.6). Die dazugehörige Kraft  $F_{\max}$  wird registriert. Aus  $F_{\max}$  wird mit Hilfe des Ringradius die Oberflächenspannung  $\sigma$  nach Gleichung 4.1 berechnet:

$$\sigma = \frac{F_{\max}}{4\pi r} \quad (4.1)$$

### 4.3 Filmcharakterisierung - Beschreibung der angewendeten Methoden

#### 4.3.1 Röntgenbeugung

Die Röntgenbeugung oder Röntgendiffraktometrie (XRD, engl. X-ray diffraction) ist eine wichtige Methode zur Strukturaufklärung und beruht auf der Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Materie. Grundsätzlich zeigt Röntgenstrahlung die gleichen Beugungseigenschaften wie Licht und alle anderen elektromagnetischen Wellen. Die Wellenlänge von Röntgenstrahlen liegt in der Größenordnung

### 4.3 Filmcharakterisierung - Beschreibung der angewendeten Methoden

von 100 pm und entspricht somit dem Abstand der Atomkerne in Kristallen. Wegen der Periodizität ihrer inneren Struktur können Kristalle als dreidimensionales Beugungsgitter dienen. Röntgenstrahlen verhalten sich bei der Beugung so, als würden sie von den mit Atomen besetzten Ebenen im Kristall reflektiert. Diese Reflexion lässt sich nur beobachten, wenn der Kristall eine bestimmte Orientierung gegenüber der Strahlenquelle und dem Detektor besitzt. Reflexion ist nur möglich, wenn die Bedingungen für eine konstruktive Interferenz erfüllt sind. Die an den einzelnen Atomen reflektierten Strahlen müssen in gleicher Phase schwingen, sich somit gegenseitig verstärken und können so mit hinreichender Intensität detektiert werden. Damit diese konstruktive Interferenz eintritt, muss die Wegdifferenz der interferierenden Strahlen ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge sein. Diese Bedingungen kann in der BRAGG'SCHEN Gleichung zusammengefasst werden:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4.2)$$

Die BRAGG'SCHE Gleichung stellt einen Zusammenhang zwischen dem Netzebenenabstand  $d$  und dem Bragg-Winkel  $\theta$  her, unter dem bei Einstrahlung mit einer bestimmten Wellenlänge  $\lambda$  Reflexion beobachtet wird.

Röntgendiffraktometrie wird üblicherweise an fein gemahlene Pulverproben durchgeführt. Diese Proben enthalten eine große Zahl an zufällig orientierten Kristallen. Bei der Untersuchung dünne Filme sind die Kristalle nicht zufällig orientiert. Sie erhalten durch das gerichtete Kristallwachstum auf der Substratoberfläche eine Vorzugsorientierung. Die Vorzugsorientierung in elektrochemisch abgeschiedenen Filmen kann durch den Einsatz von strukturdirigierenden Additiven entscheidend beeinflusst werden. Die Röntgendiffraktometrie bietet die Möglichkeit, diesen Einfluss qualitativ über die Intensitätsänderung der einzelnen Reflexe zu untersuchen. Darüber hinaus beschreiben Yoshida et al. in der Literatur eine Methode zur quantitativen Auswertung von Röntgendiffraktogrammen [26]. Dabei werden Orientierungsindices berechnet, die miteinander verglichen werden können. Dazu werden für die ausgewählten Reflexe Intensitätsfaktoren ( $IF_{hkl}$ ) berechnet. Die Intensitätsfaktoren  $IF_{hkl}$  ergeben sich durch Bildung des Quotientens aus der absoluten Intensität des jeweiligen Reflexes und der Summe der absoluten Intensitäten betrachteter Reflexe. Im Falle von ZnO mit Wurtzit-Struktur ergibt sich beispielsweise der Intensitätsfaktor für den 100-Reflex im Vergleich zu den 002- und 101-Reflexen wie folgt:

$$IF_{100} = \frac{I_{100}}{I_{100} + I_{002} + I_{101}} \quad (4.3)$$

Die Orientierungsindices (OI) für die jeweiligen Reflexe errechnen sich aus dem Verhältnis des Intensitätsfaktors (IF) bezogen auf einen Standardintensitätsfaktor (IFZ). In dieser Arbeit wurde ein reiner ZnO-Film als Standard herangezogen, um

## 4 Experimenteller Teil

---

den Einfluss der Additive zu erfassen.

$$\text{OI}_{100} = \frac{\text{IF}_{100}}{\text{IFZ}_{100}} \quad (4.4)$$

Überschreitet der Orientierungsindex einen Wert von eins, bedeutet das eine bevorzugt auftretendes Wachstum der dazugehörigen Kristallebene. Diese Art der quantitativen Betrachtung der Vorzugsorientierung wurde in Kapitel 3.3 verwendet.

In dieser Arbeit wurden die abgeschiedenen Filme mit einem Philips X'pert MPD-Diffraktometer charakterisiert. Dieses Diffraktometer arbeitet in Bragg-Brentano-Geometrie mit Cu  $K_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 1.540600 \text{ \AA}$ ) und wird bei 40 kV und 40 mA betrieben. Zur Aufnahme der Diffraktogramme wurden die Substrate mit den abgeschiedenen Filmen direkt auf den Probenhalter des Diffraktometers gelegt. Die Diffraktogramme wurden bei 2 Theta-Werten von  $1^{\circ}$  bis  $70^{\circ}$  mit einer Schrittweite von  $0.020^{\circ}$  mit 3 s pro Messwert aufgenommen.

### 4.3.2 Elektronenmikroskopie

In einem Lichtmikroskop begrenzt die Wellenlänge des Lichts das Auflösungsvermögen. Gute Lichtmikroskope erreichen Auflösungen im Mikrometerbereich. In einem Elektronenmikroskop werden Elektronen in Kombination mit geeigneten hochwertigen Linsen zur Abbildung genutzt. Da die Wellenlänge von Elektronen deutlich kleiner ist, erreichen Elektronenmikroskope Auflösungen bis in den Nanometerbereich, denn mit kürzeren Wellenlängen lassen sich nach Ernst Abbe höhere Auflösungen erreichen [139]. Die DE-BROGLIE Gleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen Wellenlänge  $\lambda$  und Geschwindigkeit  $v$  eines Teilchens (mit dem Plankschen Wirkungsquantum  $h$  und der Masse des Teilchens  $m$ ):

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (4.5)$$

Aus Gleichung 4.5 geht auf den ersten Blick hervor, dass die Wellenlänge eines Teilchens umso kleiner wird, je höher die Geschwindigkeit ist, mit der es sich bewegt.

Trifft ein Strahl beschleunigter Elektronen, der Primärelektronenstrahl, auf eine Probenfläche, können verschiedene Wechselwirkungen auftreten (Abb. 4.7):

- SEKUNDÄRELEKTRONEN entstehen durch inelastische Streuung des Primärelektronenstrahls durch Wechselwirkung mit den Hüllenelektronen oder den Atomkernen des Probenmaterials.
- RÜCKSTREUELEKTRONEN werden durch elastische Streuung des Primärelektronenstrahls an positiv geladenen Atomkernen erzeugt. Die Elektronen werden abgelenkt und ändern ihre Bewegungsrichtung, nicht aber ihre Energie.



### 4.3 Filmcharakterisierung - Beschreibung der angewendeten Methoden

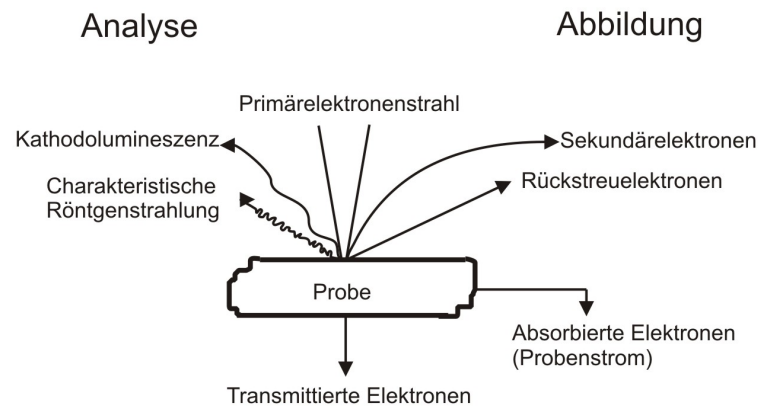


Abbildung 4.7: Signalentstehung in Elektronenmikroskopen.

Durch Einfach- oder Mehrfachstreuung können diese Elektronen die Probe wieder verlassen.

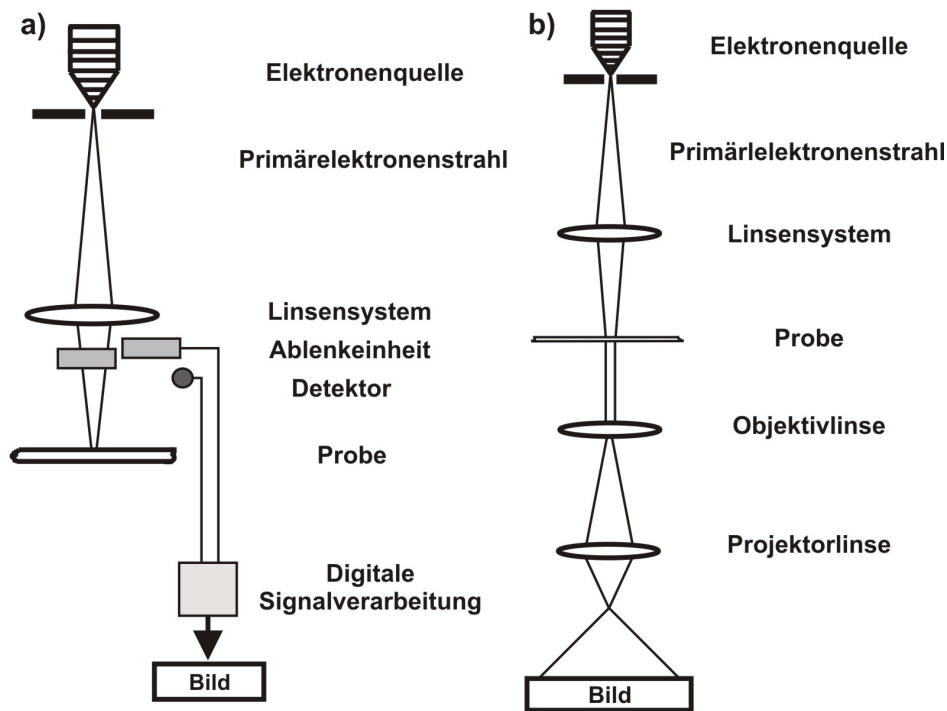
- CHARAKTERISTISCHE RÖNTGENSTRAHLUNG entsteht durch inelastische - Streuung des Primärelektronenstrahls, die zum Herausschlagen von Elektronen aus inneren Hüllen führen kann. Elektronen aus höheren Schalen rekombinieren mit den Löchern und emittieren dabei charakteristische Röntgenstrahlung.
- AUGERELEKTRONEN entstehen ebenfalls, wenn Elektronen aus höheren Schalen mit Löchern rekombinieren. Dabei wird die Energie an ein anderes Elektron abgegeben, das das Atom als Auger-Elektron verlässt.
- KATHOLUMINESZENZ entsteht, wenn die Probe durch Wechselwirkung mit dem Primärelektronenstrahl Licht im Wellenlängenbereich des sichtbaren oder infraroten Bereichs emittiert.
- Darüber hinaus erzeugen absorbierte Elektronen einen durch die Probe abfließenden PROBENSTROM, der ebenfalls zur Abbildung genutzt werden kann.

Die so entstehenden Signale werden mit geeigneten Detektoren registriert und zur Bilderzeugung genutzt.

Vergleicht man ein Rasterelektronenmikroskop (REM) mit einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM), so gibt es Unterschiede in der Bilderzeugung. Diese

## 4 Experimenteller Teil

---



**Abbildung 4.8:** Schematischer Aufbau eines a) Rasterelektronenmikroskops und b) Transmissionselektronenmikroskops.

Unterschiede sollen im Weiteren kurz unter Berücksichtigung des Mikroskopaufbaus dargestellt werden.

Rasterelektronenmikroskope erzeugen indirekte Bilder. Zwischen der Probe und dem Bild existiert kein Strahlengang. Das signalerzeugende und das signalverarbeitende System sind voneinander getrennt. Abbildung 4.8 a zeigt den prinzipiellen Aufbau eines REMs. Die Hauptkomponenten sind die signalverarbeitende Einheit mit Beobachtungsschirm und der Möglichkeit, die Bilder zu speichern, die Detektoren, zur Registrierung, der durch den Primärelektronenbeschuss entstehenden Signale, und die Ablenkeinheit, die mit Hilfe von Ablenkspulen für eine zeilenweise Abrasterung der Probenoberfläche durch den Primärelektronenstrahl sorgt. Unterschiedliche Vergrößerungen entstehen dadurch, dass durch Veränderung der Ströme in den Ablenkspulen unterschiedlich große Bereiche der Probenfläche abgerastert werden. Das Linsensystem, bestehend aus Kondensator- und Objektivlinse, dient zur Bündelung des Primärelektronenstrahls. Der Primärelektronenstrahl kann durch thermische Emission, Schottky-Emission oder Feldemission erzeugt

### 4.3 Filmcharakterisierung - Beschreibung der angewendeten Methoden

werden. Das hier genutzte REM besitzt eine Feldemissionselektronenkanone, die aus einer sehr feinen Wolframspitze besteht, aus der Elektronen beim Anlegen eines elektrischen Feldes tunnelt. Dabei befindet sich dieses elektronenstrahlerzeugende System, ebenso wie der Elektronenstrahl in der Mikroskopsäule, die Probe mit Probentisch und die Detektoren im Vakuum, um Wechselwirkungen der Elektronen mit den Atomen oder Molekülen aus der Luft zu verhindern.

Transmissionselektronenmikroskope (TEM) liefern wie Lichtmikroskope Direktbilder. Zur Elektronenerzeugung können prinzipiell die gleichen Elektronenquellen wie beim REM verwendet werden. Das hier genutzte TEM wird mit einem Schottky-Feldemitter als Elektronenquelle betrieben. Durch moderate Heizung wird bei diesem Emitter Emission bereits bei niedrigeren Feldstärken erreicht. Der so erzeugte Primärelektronenstrahl wird durch das Linsensystem auf die Probe fokussiert. Nach Durchtritt durch die Probe werden die Elektronen über die Objektivlinse auf das erste Zwischenbild abgebildet. Das Endbild entsteht durch die Abbildung des zweiten Zwischenbildes über die Projektorlinse (Abb. 4.8 b).

In dieser Arbeit wurde die Struktur der ZnO-Filme mit Hilfe eines JEOL JSM-6700 Feldemissions-Rasterelektronenmikroskops untersucht. Dazu wurde jeweils ein Teil der Probe mit leitfähigem Kleber (Acheson Silver DAG 1415) auf einen Objektträger aufgeklebt. Das JEOL JSM-6700 lässt sich mit vier Detektoren betreiben, einem Sekundärelektronendetektor, einem semi-in-lens-Detektor für kleine Arbeitsabstände, einem Rückstreuelektronendetektor und einem Detektor für energiedispersive Röntgenspektroskopie (Kap. 4.3.3). Es können Beschleunigungsspannungen von 0.5 - 30 kV eingestellt werden. Das Auflösungsvermögen beträgt bis zu 1 nm bei hohen Beschleunigungsspannungen.

Für die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurde ein JEOL JEM-2100F UHR genutzt, mit dem Transmissionselektronenmikroskopie mit Hochauflösung (HRTEM, engl. high resolution transmission electron microscopy) und im Hell- und Dunkelfeld (BF, engl. bright field; DF, engl. dark field) möglich sind. Hellfeld-Abbildungen geben die Intensitätsverteilung des Primärstrahls wieder; Dunkelfeld-Abbildungen die eines gebeugten Strahls. In Hellfeld-Abbildungen sind die Bereiche hell, in denen die Intensität des durchgehenden Strahls groß ist. Bereiche in denen der Elektronenstrahl stark gebeugt wird, erscheinen dunkel. Dunkelfeld-Abbildungen zeigen ein komplementäres Bild. Dunkelfeld-Bilder haben normalerweise eine schwächere Intensität, weisen aber einen höheren Kontrast als Hellfeld-Abbildungen auf. Das JEOL JEM-2100F UHR kann auch als Raster-Transmissionselektronenmikroskop (STEM, engl. scanning transmission electron microscope) eingesetzt werden. Außerdem kann Elektronenbeugung (Kap. 4.3.4) und energiedispersive Röntgenspektroskopie (Kap. 4.3.3) betrieben werden.

Um Informationen über den Querschnitt der Proben und somit über das Filmwachstum zu erhalten, wurden die Proben als Dünnschnitt präpariert. Dazu wurde

## 4 Experimenteller Teil

---

ein Stück des Films auf einen Siliconwafer verklebt und daraus mit einer Drahtsäge ein rechteckiger Block der Größe 1.5 x 1 mm geschnitten. Der Block wurde an einer Allied High Tech Multiprep mit Hilfe von Polymerfolien, in die Diamanten eingebettet waren, bis zu einer Dicke von ca. 10  $\mu\text{m}$  herunterpoliert. Elektronendurchlässigkeit wurde durch Beschuss mit  $\text{Ar}^+$ -Ionen (Gatan 691 PIPS) bei 3 kV und kleinen Einfallswinkeln ( $2\text{-}4^\circ$ ) erreicht.

### 4.3.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDXS, engl. energy-dispersive X-ray spectroscopy) ist ein klassisches Verfahren zur Oberflächenstrukturanalyse an Festkörpern. Mit ihr kann die chemische Zusammensetzung der Probe zerstörungsfrei qualitativ und quantitativ untersucht werden. Energiedispersive Röntgenspektroskopie wird oft in Kombination mit Elektronenmikroskopen betrieben. Der Vorteil besteht darin, dass auch die örtliche Verteilung der Elementzusammensetzung bestimmt werden kann. Bei der Kombination des EDXS-Detektors mit einem Transmissionselektronenmikroskop kann eine noch bessere Ortsauflösung als mit einem Rasterelektronenmikroskop erreicht werden.

Die energiereichen Primärelektronen des Elektronenstrahls sind unter anderem in der Lage, kernnahe Elektronen aus der Atomhülle zu lösen. Die nicht mehr besetzten Zustände füllen Elektronen auf, die aus äußeren Schalen in diese energetisch günstigeren Zustände übergehen. Bei diesem Vorgang wird Energie in Form von charakteristischer Röntgenstrahlung emittiert, die detektiert wird. Die Energie der Strahlung entspricht der Differenz zwischen den Energieniveaus der beiden beteiligten Schalen. Sie ist somit für das jeweilige Element charakteristisch, so dass für jedes Element eine typische Kombination von Spektrallinien erhalten wird. Die jeweils möglichen Übergänge bzw. die daraus resultierenden Linien im Spektrum werden mit  $K_\alpha$ ,  $K_\beta$ , ...,  $L_\alpha$ ,  $L_\beta$ ,... etc. gekennzeichnet. Der Großbuchstabe bezeichnet das untere Niveau und der Index das obere Niveau des Übergangs. Durch die Fläche unter der jeweiligen Spektrallinie lässt sich die relative Quantität der Elemente bestimmen.

Das in dieser Arbeit genutzte Rasterelektronenmikroskop ist mit einem energiedispersiven Röntgenspektrometer des Types Oxford Instruments INCA 300 ausgestattet; das genutzte Transmissionselektronenmikroskop mit einem energiedispersiven Röntgenspektrometer des Typs Oxford Instruments INCA 200 TEM. In beiden Fällen wird mit einem UTW-Detektor (engl. ultrathin window detector) gearbeitet, der eine Detektion von Elementen ab der Ordnungszahl 4 (= Beryllium) zulässt. Herkömmliche Detektoren mit einem Beryllium-Fenster erlauben erst eine Detektion von Elementen ab einer Ordnungszahl von 11. Der Grund liegt darin, dass das Beryllium-Fenster Strahlung mit einer Energie von weniger als 1 eV stark absorbiert und somit auch die  $K_\alpha$ -Strahlung aller Elemente mit einer Ord-

### 4.3 Filmcharakterisierung - Beschreibung der angewendeten Methoden

nungszahl niedriger 11. Kohlenstoff nimmt durch oberflächliche Kontaminationen, entstehend durch Verkohlungen der Oberfläche durch den Elektronenstrahl, immer eine Sonderstellung in der Analyse ein.

Die quantitative Auswertung erfolgte über die INCA-Software mit Hilfe der Cliff-Lorimer-Technik [140]. Die gemessene Intensität für zwei Elemente A und B wird über die Cliff-Lorimer Gleichung 4.6 in das Verhältnis der Gewichtsmassenprozent gestellt:

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{AB} \frac{I_A}{I_B} \quad (4.6)$$

Der Ausdruck  $k_{AB}$  ist der sog. Cliff-Lorimer Faktor. Er hängt vom jeweiligem REM bzw. TEM / EDXS System und der Beschleunigungsspannung ab und wird experimentell bestimmt.

Die benutzte INCA-Software ermöglicht neben der Aufnahme von EDX-Spektren von bestimmten Probenpunkten (spot analysis) auch die Aufnahme von Linienspektren (linescans) und die Aufnahme von Elementverteilungsbildern für ausgesuchte Elemente über ausgesuchte Bereiche (mappings).

#### 4.3.4 Elektronenbeugung

Neben Röntgenstrahlen (Kap. 4.3.1) können auch Elektronen an Kristallgittern gebeugt werden. Elektronenbeugung kann ebenfalls zur kristallographischen Untersuchung genutzt werden. Dabei kommt es durch Interferenz der Elektronenwellen -analog zu der von Röntgenstrahlen- zur Beugung. Der Vorteil der Elektronenbeugung ist, dass Elektronen um mehrere Größenordnungen stärker mit Materie wechselwirken und daher sehr kleine Probenmengen zu Untersuchung ausreichen. So können sogar röntgenamorphe Proben mit sehr kleinen Kristalliten strukturell charakterisiert werden.

Die hier gezeigten Elektronenbeugungsbilder wurden mit Hilfe des Transmissions-elektronenmikroskops (Kap. 4.3.2) aufgenommen. So konnten spezielle Probenbereiche ausgewählt werden, an denen Elektronenbeugung durchgeführt wurde (Feinbereichselektronenbeugung; SAED, engl. selected area electron diffraction). Trifft der Elektronenstrahl auf einen Polykristall, also eine unregelmäßige Anordnung aus vielen kleinen Kristalliten, weiten sich einzelnen Beugungspunkte zu konzentrischen Kreisen aus, den Debye-Scherrer-Ringen. Bei amorphen Proben besteht das Beugungsbild aus diffusen Ringen [140, 141].

#### 4.3.5 UV/vis-Spektroskopie

Grundlage der UV/vis-Spektroskopie ist die Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung im ultravioletten (UV) und sichtbaren (vis) Wellenlängenbereich mit Materie. Allgemein werden in Farbstoffen durch Absorption von Strah-

## 4 Experimenteller Teil

---

lung Elektronen aus  $\sigma$ -,  $\pi$ - oder n-Molekülorbitalen angeregt und in verschiedenen höherenergetische Zustände angehoben. Aufgrund der Energiebreite der elektronischen Niveaus zeigen UV/vis-Spektren breite Banden. Die Lage der jeweilige Bande hängt von der Natur des Elektronenübergangs ab.

Transparente Filme anorganischer Halbleiter sind im sichtbaren Bereich transparent. Im UV-Bereich absorbieren sie stark, da Licht dieser Wellenlänge zur Anregung von Elektronen aus dem Valenz- in das Leitungsband führt. Dabei entspricht die UV-Bandkante der Energiedifferenz von Valenz- und Leitungsband.

Zur quantitativen Auswertung von UV/vis-Spektren liefert das LAMBERT-BEER'SCHE Gesetz für verdünnte Farbstofflösungen einen Zusammenhang zwischen der Absorption des eingestrahlt Lichts und der Konzentration:

$$E = \lg\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon cd \quad (4.7)$$

mit:  $I$  die Intensität des transmittierten Lichtes,  $I_0$  die Intensität des eingestrahlt Lichtes,  $\epsilon$  der molare Extinktionskoeffizient,  $d$  die Schichtdicke,  $c$  die Konzentration der absorbierenden Substanz in der Flüssigkeit.

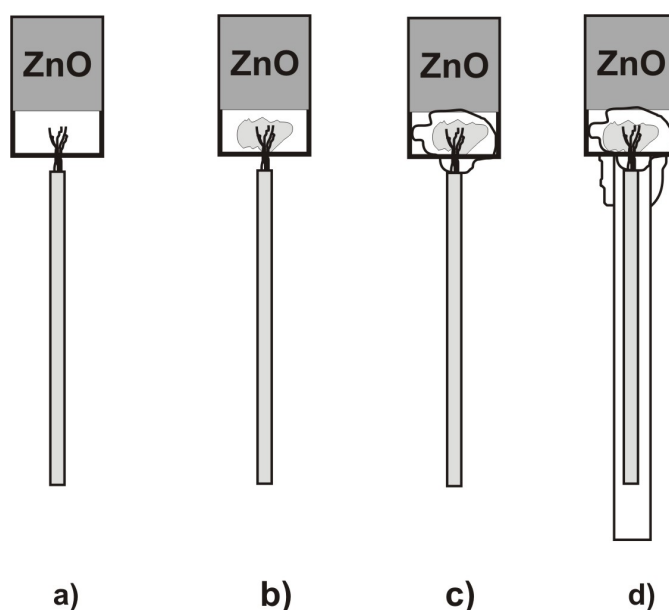
Bei molekulardispersen Systemen sind die Streuverluste durch Teilchen oder Moleküle so gering, dass sie weit unter der photometrischen Genauigkeit liegen. Reflexionsverluste, die an der Phasengrenze auftreten, werden in einem Zweistrahlenspektrometer durch die Messmethode mit einer Vergleichsküvette eliminiert.

Neben Lösungen lassen sich prinzipiell auch Farbstoffe, die an Festkörper gebunden sind, spektroskopisch untersuchen. Beim Übergang von einer transparenten Lösung zu einem weniger transparenten Film muss zunehmend neben der Absorption auch Lichtstreuung und -reflexion beachtet werden. In dieser Arbeit wurden die UV/vis-Spektren mit einem UV/vis-Spektrometer Varian Cary 4000 aufgenommen. Neben der Untersuchung von Lösungen erlaubte dieses Gerät durch eine spezielle Halterung auch die Aufnahme von UV/vis-Spektren an transparenten Dünnschichtfilmen. Die an Filmen aufgenommenen UV/vis-Spektren zeigten aufgrund von Streuung und Reflexion bereits einen starken Hintergrund und wurden daher nur qualitativ ausgewertet.

### 4.3.6 Adsorptionsmessungen

Um die innere Oberfläche der Filme zu charakterisieren und Informationen über eine vorhandene Porosität zu erhalten, können Adsorptionsisothermen mit Krypton als Testadsorbat aufgenommen werden. Üblicherweise werden Adsorptionsmessungen an Pulvern durchgeführt. Im Falle von Filmuntersuchungen werden dazu üblicherweise mehrere Filme hergestellt, vom Substrat abgekratzt, gemörsert und vermessen. In dieser Arbeit konnte jedoch eine zerstörungsfreie Methode für Ad-

### 4.3 Filmcharakterisierung - Beschreibung der angewendeten Methoden



**Abbildung 4.9:** Schematische Darstellung des Baus von Elektroden aus ZnO-Filmen.

sorptionsmessungen an Filmen verwendet werden, die von Jiri Rathousky entwickelt wurde. Dazu wurde ein Accusorb 2010 der Firma Micromeritics so umgebaut, dass auch Filme in die Apparatur eingebracht werden können und die aufgrund der geringen Filmmenge sehr kleinen Volumenänderungen gemessen werden können. Das adsorbierte Volumen an Krypton wurde in Abhängigkeit des Druckes gemessen. Für die Auswertung der Kurven wurde das Volumen des adsorbierten Kryptons auf die geometrische Fläche des gemessenen Filmes normiert und gegen den normierten Druck aufgetragen. Aus dem Verlauf der so erhaltenen Isothermen für die Adsorption und Desorption lassen sich Aussagen über die Oberflächenrauigkeit und die Größe der Poren treffen. Dabei sind Mikroporen (bis zu 2 nm), Mesoporen (2 bis 50 nm) und Makroporen (größer 50 nm) zu unterscheiden. Mit der Kryptonadsorption können jedoch nur Mikro- und Mesoporen untersucht werden.

#### 4.3.7 Kapazitätsmessungen

Aus den abgeschiedenen ZnO-Filmen wurden wie in Abbildung 4.9 dargestellt Elektroden gebaut. Hierzu wurde ein freies Stück FTO durch Verwendung von Silberleitpaste (Fujikura Kasei, Typ Dotite) mit einem Kupferkabel kontaktiert (Abb. 4.9 a, b). Nach Trocknen des Silberleitlackes und Überprüfung der Kontaktierung wurde der Draht mit einem Zweikomponenten-Epoxidharz (Araldite, Typ AR-R30) fixiert (Abb. 4.9 c). Nach Austrocknen des Klebers (über Nacht) wur-

## 4 Experimenteller Teil

---

de ein Glasrohr aufgesetzt und mit Hilfe eines Siliconklebers (Henkel, Typ Sista) fixiert (Abb. 4.9 d). Mit Hilfe von Siliconkleber konnte die geometrische Größe für alle Elektroden auf  $0.12 \text{ cm}^2$  eingestellt werden. Das war zwar nicht unbedingt notwendig, machte aber die Auswertung einfacher, da die Messwerte direkt verglichen werden konnten und nicht mehr auf unterschiedlich große Elektrodenflächen umgerechnet werden mussten. Alle Messungen wurden in einer Drei-Elektroden-Anordnung durchgeführt. Die wie beschrieben hergestellten Elektroden aus ZnO-Schichten wurden als Arbeitselektroden geschaltet. Ein Platindraht diente als Gegenelektrode, Ag/Ag<sup>+</sup> als Referenzelektrode. Die Ag/Ag<sup>+</sup> Referenzelektrode bestand aus einem Silberdraht in einer 0.01 M Lösung von AgNO<sub>3</sub> in Acetonitril. Ihr Potential lag bei +0.27 V vs. SCE, wie die Eichung gegen das Redoxpotential von Ferrocen/Ferricenium ergab. Die Messungen wurden in einer Lösung aus Acetonitril und Ethylencarbonat durchgeführt, die als Leitsalz Tetrabutylammoniumperchlorat (TBAP) enthielt. Die Kapazitätsmessungen wurden mit einer Zahner IM6e Electrochemical Workstation durchgeführt.

### 4.3.8 Mott-Schottky-Analyse

Eine wichtige Methode zur Bestimmung von Halbleitereigenschaften ist die Mott-Schottky-Analyse. Dabei wird die Raumladungszone an der Elektrodenoberfläche als Kondensator angenommen, an dem ein Großteil des Potentials abfällt. Die Raumladungskapazität hängt vom Dotierungsgrad des Halbleiters und dem angelegten Potential ab und kann mit der Mott-Schottky-Gleichung beschrieben werden:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{e\epsilon_R\epsilon_0ND} \left( V - V_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad (4.8)$$

mit: C = Kapazität, e = Elementarladung eines Elektrons,  $\epsilon_R$  = elektrische Feldkonstante,  $\epsilon_0$  = elektrische Feldkonstante des Vakuums, ND = Konzentration der freien Ladungsträger, V = angelegtes Potential,  $V_{fb}$  = Flachbandpotential, k = Boltzmannkonstante, T = Temperatur

Beim Mott-Schottky-Plot wird  $1/C^2$  gegen das Potential aufgetragen (Kap. 3.1.2). Im Idealfall, d.h. wenn die gemessene Kapazität nur von der Raumladungszone stammt, ergibt sich eine Gerade mit positiver Steigung für n-typische und einer negativen Steigung für p-typische Halbleiter. Aus der Steigung der Geraden kann der Dotierungsgrad ermittelt werden. Das Flachbandpotential kann durch Extrapolation aus dem Schnittpunkt mit der Potentialachse bestimmt werden.



## 4.3 Filmcharakterisierung - Beschreibung der angewendeten Methoden

### 4.3.9 Bestimmung der Leitfähigkeit

Für Leitfähigkeitsmessungen an Filmen wurden in einer Vakuum-Aufdampfanlage (Edwards Vacuum Coater Model 306) Aluminiumelektroden auf die Filme aufgedampft und dann mit Hilfe von Silberleitlack über ein Kabel kontaktiert. Mit den so präparierten Filmen wurden U / I-Kurven ohne und mit Belichtung mit weißem Licht einer Xenonlampe ( $100 \text{ mW cm}^{-2}$ ) mit Spannungen bis 1 V aufgenommen.

### 4.3.10 Bestimmung der Schichtdicke

In dieser Arbeit wurde ein Sloan Dektat 3030 ST Oberflächenprofilometer zur Schichtdickenmessung verwendet. Später wurde ein neu angeschafftes Dektak 6M stylus profiler der Firma Veeco genutzt.

### 4.3.11 Bestimmung der Farbstoffbeladung

Ein definierter Teil des Films wurde in einer definierten Menge 7 M  $\text{NH}_3$ -Lösung aufgelöst. Die Lösung wurde ggfs. verdünnt und die Menge an Farbstoff mittels UV/vis Spektrometrie über das Absorptionsmaximum mit Hilfe von Kalibrierkurven quantifiziert.



## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die elektrochemische Abscheidung von ZnO in Gegenwart von strukturdirigierenden Additiven diskutiert. ZnO kann aus verschiedenen Lösungssystemen elektrochemisch abgeschieden werden. Aufgrund der besseren Reproduzierbarkeit wurde im Wesentlichen die Abscheidung aus sauerstoffgesättigter ZnCl<sub>2</sub>-Lösung angewendet. Bei der kathodischen Abscheidung von ZnO werden durch Reduktion von Sauerstoff OH<sup>-</sup>-Ionen erzeugt, die mit Zn<sup>2+</sup>-Ionen zu Zn(OH)<sub>2</sub> reagieren, das bei Temperaturen oberhalb von 65 °C zu kristallinem ZnO dehydratisiert (Kap. 2.2.2). Durch Zugabe von strukturdirigierenden Additiven zu der Abscheidungslösung kann die Struktur und die kristallographische Orientierung der abgeschiedenen Filme beeinflusst werden. Der Farbstoff Eosin Y führt zu hochporösen ZnO-Schichten mit Poren in einer Größenordnung von 10 nm (Kap. 2.3). ZnO / EY-Filme weisen dadurch eine große Oberfläche auf und eignen sich deswegen und aufgrund ihrer guten Elektronentransporteigenschaften für die Anwendung in farbstoffsensibilisierten Solarzellen (Kap. 2.1.4).

In Kapitel 3.1 wurden ZnO / EY-Filme und ZnO / C 343-Filme mit Hilfe von Kapazitätsmessungen und TEM-Untersuchungen ausführlich bezüglich ihres Schichtwachstums charakterisiert. Übereinstimmend mit früheren IMVS- und IMPS-Messungen konnte mit diesen Untersuchungsmethoden der Aufbau der ZnO-Schichten aus zwei unterschiedlichen Schichtanteilen, einem unteren weniger porösen und einem oberen hochporösen Schichtanteil, sowohl für ZnO / EY- als auch für ZnO / C 343-Filme, bestätigt werden. Der Volmer-Weber-Mechanismus liefert eine Erklärung für das beobachtete unterschiedliche Wachstum über den Schichtquerschnitt. Bei diesem Mechanismus erfolgt auf der Elektrode anfangs ein Inselwachstum an einzelnen Kristallisationskeimen, bis die einzelnen Inseln im Verlaufe der Abscheidung schließlich koaleszieren. Mit beginnender Koaleszenz wird der Übergang vom kompakteren zum poröseren Wachstum der Schicht beobachtet. Daneben wurde die kristallographische Orientierung in ZnO / EY- und ZnO / C 343-Filmen mit Hilfe von Feinbereichselektronenbeugung und Röntgendiffraktometrie untersucht. Mit Feinbereichselektronenbeugung konnte für beide untersuchten Filmarten im unteren Schichtanteil keine Vorzugsorientierung im Kristallwachstum gefunden werden. Im oberen Schichtteil haben sich im Fall von Eosin Y vornehmlich Kristalle durchgesetzt, die mit ihrer (002)-Ebene parallel zur Substratoberfläche orientiert sind. Bei Coumarin 343 dagegen solche, deren (110) und (100)-Ebenen parallel zum Substrat liegen. Dies stimmt mit den Ergebnissen der Röntgendiffraktometrie über-

ein, wobei hier die jeweils am stärksten ausgeprägten Reflexe die oberen Schichtanteile charakterisiert. Theoretische Berechnungen mit der MSINDO-Methode konnten das von Yoshida et al. in der Literatur vorgeschlagene Wachstumsmodell im Fall von Eosin Y bestätigen. Nach diesem Modell adsorbieren Farbstoffe während der Abscheidung an Kristallflächen, deren Wachstum dadurch gehindert wird (Kap. 2.2.4) und woraus sich die beobachteten Vorzugsorientierungen ergeben. Zum jetzigen Zeitpunkt ausstehende MSINDO-Berechnungen zur Adsorption von Coumarin 343 werden zeigen, ob dieses Ergebnis auch für andere Farbstoffmoleküle zutrifft. Insgesamt trägt das Kapitel 3.1 entscheidend zum besseren Verständnis des Aufbaus und des Wachstums von ZnO / EY- und ZnO / C 343-Filmen bei. Das Kapitel 3.2 beschreibt den Einsatz von metallorganischer Farbstoffe als Additive in der elektrochemischen Abscheidung von ZnO. Die ZnO / TSPcNi-Filme stellen ein anorganisch / organisches Hybridsystem dar, das in seiner Zusammensetzung stufenlos variierbar ist. Es konnte gezeigt werden, dass die kristallographischen sowie optischen und (photo)-elektrischen Eigenschaften der Filme durch den Farbstoffanteil wesentlich beeinflusst werden. Die elektrochemische Abscheidung in Gegenwart von TSPcNi bietet dadurch eine einfache Möglichkeit, Hybridfilme mit definierten Eigenschaften herzustellen. Neben ZnO / TSPcNi-Hybridfilmen, die aus einem ZnO-Netzwerk mit eingelagertem Farbstoff aufgebaut sind, konnten erstmals auch Filme elektrochemisch abgeschieden werden, die überwiegend aus Farbstoff bestehen. Bei weiteren Untersuchungen sollte besonders der Aufbau dieser farbstoffreichen Filme weiter charakterisiert werden. UV/vis-Messungen zeigten, dass der Farbstoff überwiegend aggregiert vorliegt. Die Vorstellung über den genauen Aufbau der Schicht, insbesondere über die Rolle des Zinkoxids, ist bisher nicht vollständig geklärt. Möglicherweise können die farbstoffreichen Filme ähnliche Anwendungen wie reine Phthalocyanin-Filme finden. Reine Phthalocyanin-Filme werden z.B. als Farbstoffschicht auf optischen Datenträgern (CD-R) eingesetzt. Für eine mögliche Anwendung dieser Art gilt es allerdings noch zu klären, ob die Anwesenheit von ZnO einen störenden oder möglicherweise sogar positiven Einfluss hat.

Da hohe Wirkungsgrade von sensibilisierten ZnO-Schichten in Farbstoffsolarzellen nur dann erzielt werden konnten, wenn der Farbstoff zuerst aus der Struktur herausgelöst wurde und anschließend in einer Monolage wieder adsorbiert wurde, kommen für die Strukturierung bei der Filmabscheidung auch andere Additive außer Farbstoffe in Betracht (Kap. 2.3.1). Die beiden Kapitel 3.3 und 3.4 beschäftigen sich mit diesem Ansatz.

Kapitel 3.3 beschreibt den Einsatz von Monosacchariden, Glucose und Glucuronsäure, als strukturdirigierende Additive. Es konnte gezeigt werden, dass Glucose, die keine COOH-Gruppe im Molekül trägt, nicht mit dem wachsenden ZnO interagieren kann und nicht in die Struktur eingebaut wird. Glucuronsäure dagegen kann

---

über die COOH-Gruppe mit der wachsenden ZnO-Oberfläche wechselwirken und führt zu einem konzentrationsabhängigen Struktureinfluss. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den für die Farbstoffe beobachteten Wechselwirkungen. Für die Ausbildung der beobachteten scheibenförmigen Kristalle wurden die OH-Gruppen der Glucuronsäure als entscheidender Faktor bestimmt. Diese ersten Versuche haben gezeigt, dass auch einfache Moleküle wie Glucuronsäure einen Einfluss auf elektrochemisch abgeschiedenes ZnO haben können. Aufgrund dieser vielversprechenden Ergebnisse liegt es nahe, weitere Saccharidmoleküle als strukturdirigierenden Additive einzusetzen. Dabei bietet die Klasse der Saccharide mit Dimeren, Oligomeren und unterschiedlich funktionalisierten Molekülen eine große Vielfalt. Die mit Glucuronsäure gefundene geschlossene Porosität unter der Schichtoberfläche kann möglicherweise ein erster Hinweis darauf sein, dass auch mit anderen Molekülen außer Eosin Y poröse Strukturen erzielt werden können.

In Kapitel 3.4 wurden Tenside als strukturdirigierende Additive ausführlich diskutiert. Tenside zeigen aufgrund ihres amphiphilen Aufbaus Selbstorganisation in wässriger Lösung. Die Eigenschaft zur Micellbildung wird erfolgreich in der Sol-Gel-Synthese von geordneten mesoporösen Materialien eingesetzt. Auch in der ZnO-Abscheidung können anionische Tenside zur Strukturierung eingesetzt werden. Dabei ist ein detailliertes Verständnis der Micellbildung in der Abscheidungslösung und bei der Abscheidungstemperatur von 70 °C wichtig. Die gemessenen kritischen Micellbildungskonzentrationen der verwendeten Tenside unter Abscheidungsbedingungen waren deutlich geringer als die Werte in Wasser bei Raumtemperatur. Dementsprechend wurden die Tenside in einem breiten Konzentrationsbereich um den zuvor bestimmten Wert eingesetzt. Neben der lamellaren Phase, die oberhalb der cmc, aber auch bis Konzentrationen von  $1/2$  cmc beobachtet wird, wurde eine zweite neue Phase charakterisiert. Diese zweite Phase besteht aus nanopartikulärem ZnO mit einer Partikelgröße von 20 bis 50 nm. Dies liegt deutlich unter der Kristallitgröße von ZnO, das ohne Additiv abgeschieden wurde. Die Entstehung dieser nanopartikulären Phase wird durch die reversible Adsorption von Tensidmolekülen an der Oberfläche des wachsenden ZnO erklärt. Besonders die lamellare Phase könnte zu ZnO-Strukturen mit großen Oberflächen führen. Allerdings stellte sie sich bei der Desorption der Tenside als instabil heraus. Die Suche nach geeigneten Stabilisierungsmethoden kann eine Möglichkeit sein, diese Filme in Zukunft in farbstoffsensibilisierten Solarzellen einzusetzen. So könnte z.B. die Tensidkonzentration in noch kleineren Schritten zwischen der cmc und  $1/2$  cmc variiert werden, um die Konzentration zu finden, bei der sich zwar bereits einige Halbmicellen auf der Elektrode bilden, diese sich aber noch nicht zu die gesamte Elektrode bedeckenden abgeflachten Schichten zusammengelagert haben. Möglicherweise könnten so einige ZnO-Kristalle als Art Brückenpfeiler zwischen die lamellaren Schichten eingebaut werden und stabile poröse Schichten erhalten werden.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

---

Eine weitere Möglichkeit des Einsatzes von Tensiden zur Strukturierung von elektrochemisch abgeschiedenem ZnO zeigt Kapitel 3.5. Hier wurde am Beispiel von Eosin Y und dem kationischen Tensid NDPC gezeigt, dass die Ausnutzung von Tensid-Farbstoff-Wechselwirkungen in wässriger Lösung und die Bildung von größeren Aggregaten zur Ausbildung größerer Poren in ZnO-Filmen genutzt werden kann. Die mit EY / NDPC-Aggregaten erzielten Porengrößen bewegen sich in einem Bereich von ca. 50 nm. Diese größeren Poren können mit einem p-typischen Material wie CuSCN aufgefüllt werden und später die Konstruktion effektiver p-n-Farbstoffsolarzellen ermöglichen. Die Verwendung verschiedener Farbstoff und verschiedener Tenside mit unterschiedlichen Kettenlängen kann eine Möglichkeit sein, diesen Ansatz weiterzuentwickeln und bietet das wohl größte Potential, ZnO-Schichten mit genau definierter Porengröße abzuscheiden. Möglicherweise können auch anstelle von Farbstoffen andere anionische Moleküle zur Größeneinstellung der Aggregaten Anwendung finden.

Insgesamt konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass durch die Verwendung von Additiven elektrochemisch abgeschiedene ZnO-Filme mit definierten Eigenschaften hergestellt werden können. Die Chemie in der wässrigen Abscheidungs-lösung ist zwar komplex, kann bei Kenntnis des Verhaltens der Additive unter Abscheidungsbedingungen jedoch gut kontrolliert werden. Der Trend in der Forschung geht aufgrund der Probleme mit dem flüssigen Elektrolyten besonders in Richtung von Festkörpersolarzellen, z.B. den p-n-Zellen. Aufgrund der günstigen und einfachen Herstellungsmethode und Eigenschaften wie der guten Kristallinität, der ausgezeichneten Elektronentransporteigenschaften und der Möglichkeit, Porengrößen zielgenau einzustellen, kann elektrochemisch abgeschiedenes ZnO als das n-typische Material der Wahl bezeichnet werden.

# Literaturverzeichnis

- [1] G. Hodes: *Physical Electrochemistry: Principals, Methods and Applications*. New York: Marcel Dekker Inc., **1995**.
- [2] S. Sawatani, S. Ogawa, T. Yamada, M. Kamiya, T. Yoshida, H. Minoura, Transactions of the Materials Research Society of Japan 28, 381 **2003**.
- [3] A. Seshadri, N. R. de Tacconi, C. R. Chenthamarakshan, K. Rajeshwar, Electrochemical and Solid-State Letters 9, C1 **2006**.
- [4] L. Gal-Or, I. Silberman, R. Chaim, Journal of the Electrochemical Society 138, 1939 **1991**.
- [5] C. Natarajan, G. Nogami, Journal of the Electrochemical Society 143, 1547 **1996**.
- [6] S. Karuppuchamy, D. P. Amalnerkar, K. Yamaguchi, T. Yoshida, T. Sugiura, H. Minoura, Chemistry Letters 30, 78 **2001**.
- [7] H. Minoura, K. Naruto, H. Takano, E. Haseo, T. Sugiura, Y. Ueno, T. Endo, Chemistry Letters 20, 379 **1991**.
- [8] Y. Matsumoto, H. Adachi, J. Hombo, Journal of the American Ceramic Society 76, 769 **1993**.
- [9] S. T. Chang, I. C. Leu, M. H. Hon, Electrochemical and Solid-State Letters 5, C71 **2002**.
- [10] R. Schrebler, K. Bello, F. Vera, P. Cury, E. Muñoz, R. Del Río, H. Gómez Meier, R. Córdova, E.A. Dalchiele, Electrochemical and Solid-State Letters 9, C110 **2006**.
- [11] M. Izaki, T. Omi, Applied Physics Letters 68, 2439 **1996**.
- [12] M. Izaki, T. Omi, Journal of the Electrochemical Society 143, L53 **1996**.
- [13] S. Peulon, D. Lincot, Advanced Materials 8, 166 **1996**.
- [14] S. Peulon, D. Lincot, Journal of the Electrochemical Society 145, 864 **1996**.

- [15] H. Gerischer, H. Tributsch, *Berichte Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 72, 437 **1968**.
- [16] H. Gerischer, *Photochemistry and Photobiology* 16, 243 **1972**.
- [17] H. Tsubomura, M. Matsumura, Y. Nomura, T. Amemiya, *Nature* 261, 402 **1976**.
- [18] B. O'Regan, B. M. Grätzel, *Nature* 353, 737 **1991**.
- [19] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Valchopoulos, M. Grätzel, *Journal of the American Chemical Society* 115, 6382 **1993**.
- [20] M. K. Nazeeruddin, F. de Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, G. Viscardi, P. Liska, S. Ito, B. Takeru, M. Grätzel, *Journal of the American Chemical Society* 127, 16835 **2005**.
- [21] L. Kavan, B. O'Regan, A. Kay, M. Grätzel, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 346, 291 **1993**.
- [22] S. Sawatani, T. Yoshida, T. Ohya, T. Ban, Y. Takahashi, H. Minoura, *Electrochemical and Solid-State Letters* 8, C69 **2005**.
- [23] T. Yoshida, K. Miyamoto, N. Hibi, T. Sugiura, H. Minoura, D. Schlettwein, T. Oekermann, G. Schneider, D. Wöhrle, *Chemistry Letters* 27, 599 **1998**.
- [24] D. Schlettwein, T. Oekermann, T. Yoshida, M. Tochimoto, H. Minoura, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 481, 42 **2000**.
- [25] T. Oekermann, T. Yoshida, D. Schlettwein, T. Sugiura, H. Minoura, *Physical Chemistry Chemical Physics* 3, 3387 **2001**.
- [26] T. Yoshida, M. Tochimoto, D. Schlettwein, D. Wöhrle, T. Sugiura, H. Minoura, *Chemistry of Materials* 7, 599 **1999**.
- [27] T. Yoshida, H. Minoura, *Advanced Materials* 12, 1219 **2000**.
- [28] T. Yoshida, S. Ide, T. Sugiura, H. Minoura, *Transactions of the Materials Research Society of Japan* 25, 1111 **1999**.
- [29] T. Yoshida, M. Iwaya, H. Ando, T. Oekermann, K. Nonomura, D. Schlettwein, D. Wöhrle, H. Minoura, *Chemical Communications* 4, 400 **2004**.
- [30] C. Kittel: *Einführung in die Festkörperphysik*. München:Oldenburg Verlag, **1999**.



- [31] L. Smart, E. Moore: *Einführung in die Festkörperchemie*. Braunschweig: Vieweg Verlag, **1997**.
- [32] J. Zhao, A. Wang, M. A. Green, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 7, 471 **1999**.
- [33] O. Schultz, S. W. Glunz, G. P. Willeke, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 12, 553 **2004**.
- [34] M. K. Nazeeruddin, P. Pechy, T. Renouard, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Liska, L. Cevey, E. Costa, V. Shklover, L. Spiccia, G.B. Deacon, C. A. Bignozzi, M. Grätzel, *Journal of the American Chemical Society* 123, 1613 **2001**.
- [35] S. Pelet, J. E. Moser, M. Grätzel, *Journal of Physical Chemistry B* 104, 1791 **2000**.
- [36] Y. Tachibana, J. E. Moser, M. Grätzel, D. R. Klug, J. R. Durrant, *Journal of Physical Chemistry* 100, 20056 **1996**.
- [37] J. B. Asbury, R. J. Ellingson, H. N. Ghosh, S. Ferrere, A. J. Nozik, T. Lian, *Journal of Physical Chemistry B* 103, 3110 **1999**.
- [38] A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Accounts of Chemical Research* 33, 269 **2000**.
- [39] P. J. Cameron, L. M. Peter, *Journal of Physical Chemistry B* 109, 7392 **2005**.
- [40] N. Papageorgiou, M. Grätzel, W. F. Maier, *Journal of the Electrochemical Society* 144, 876 **1997**.
- [41] P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J. E. Moser, M. Grätzel, *Journal of Physical Chemistry B* 107, 13280 **2003**.
- [42] F. Croce, G. B. Appetecchi, L. Persi, B. Sroscati, *Nature* 394, 456 **1998**.
- [43] S. Murai, S. Mikoshiba, H. Sumino, S. Hayase, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 148, 33 **2002**.
- [44] K. Tennakone, G. Kumara, A. R. Kumarasinghe, K. G. U. Wijayantha, P. M. Sirimanne, *Semiconductor Science and Technology* 10, 1689 **1995**.
- [45] G. Kumara, A. Konno, G.K.R. Senadeera, P. V. V. Jayaweera, D. de Silva, K. Tennakone, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 69, 195 **2001**.
- [46] K. Tennakone, G. R. R. A. Kumura, I. R. Kottegoda, V. P. S. Perera, G. M. L. Aponso, *Journal of Physics D: Applied Physics* 31, 2326 **1998**.

- [47] B. O'Regan, D. T. Schwarz, *Chemistry of Materials* 10, 1501 **1998**.
- [48] K. Tennakone, G. Kumara, I. R. M. Kottegoda, K. G. U. Wijiyantha, V. P. S. Perera, *Journal of Physics D: Applied Physics* 31, 1492 **1998**.
- [49] K. Tennakone, V. P. S. Perera, I. R. M. Kottegoda, G. Kumara, *Journal of Physics D: Applied Physics* 32, 374 **1999**.
- [50] P. M. Sirimanne, T. Jeranko, P. Bogdanoff, S. Fiechter, H. Tributsch, *Semiconductor Science and Technology* 18, 708 **2003**.
- [51] B. O'Regan, D. T. Schwartz, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Advanced Materials* 12, 1263 **2000**.
- [52] W. Kubo, K. Murakoshi, T. Kitamura, Y. Wada, K. Hanabusa, H. Shirai, S. Yanagida, *Chemistry Letters* 27, 1241 **1998**.
- [53] G. Kumara, A. Konno, G. K. R. Senadeera, P. V. V. Jayaweera, D. de Silva, K. Tennakone, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 69, 195 **2001**.
- [54] B. O'Regan, F. Lenzmann, R. Muis, J. Wienke, *Chemistry of Materials* 14, 5023 **2002**.
- [55] B. O'Regan, F. Lenzmann, R. Muis, J. Wienke, *Chemistry of Materials* 14, 5023 **2002**.
- [56] B. O'Regan, D. T. Schwartz, *Chemistry of Materials* 7, 1349 **1995**.
- [57] C. H. Hamann, W. Vielstich: *Elektrochemie*. Weinheim: Chemie Verlag, **1998**.
- [58] G. Kortüm: *Lehrbuch der Elektrochemie*. Berlin: Akademie Verlag, **1972**.
- [59] T. Pauporte, D. Lincot, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 517, 54 **2001**.
- [60] T. Pauporte, D. Lincot, *Journal of the Electrochemical Society* 148, C310 **2001**.
- [61] W. G. Levich, *Physicochemical Hydrodynamics*. New York: Prentice Hall, **1962**.
- [62] E. Michaelis, Dissertation, Universität Bremen, **2005**.
- [63] S. H. Brongersma, E. Kerr, I. Vervoort, A. Saerens, K. Maex, *Journal of Materials Research* 17, 582 **2002**.

- [64] K. Shimizu, N. Kasahara, H. Habazaki, P. Skeldon, G. E. Thompson, *Surface and Interface Analysis* 35, 611 **2003**.
- [65] E. Michaelis, K. Nonomura, D. Schlettwein, T. Yoshida, H. Minoura, D. Wöhrle, *Journal of Phorpyrins and Phthalocyanines* 8, 1366 **2004**.
- [66] K. Nonomura, T. Yoshida, D. Schlettwein, H. Minora, *Electrochimica Acta* 48, 3071 **2003**.
- [67] T. Yoshida, J. Zhang, D. Komatsu, S. Sawatani, H. Minoura, T. Pauporte, D. Lincot, T. Oekermann, L. Peter, D. Schlettwein, H. Tada, D. Wöhrle, K. Funabiki, M. Matsui, H. Miura, H. Yanagi, *Advanced Materials*, zur Veröffentlichung eingereicht.
- [68] T. Yoshida, T. Oekermann, K. Okabe, D. Schlettwein, K. Funabiki, H. Minoura, *Electrochemistry* 70, 470 **2001**.
- [69] T. Yoshida, D. Komatsu, N. Shimokawa, H. Minoura, *Thin Solid Films* 451/452, 166 **2004**.
- [70] T. Yoshida, T. Pauporte, D. Lincot, T. Oekermann, H. Minoura, *Journal of the Electrochemical Society* 150, C608 **2003**.
- [71] T. Löwenstein, K. Nonomura, T. Yoshida, E. Michaelis, D. Wöhrle, J. Rathousky, M. Wark, D. Schlettwein, *Journal of the Electrochemical Society* 153, A699 **2006**.
- [72] J. Rathousky, T. Löwenstein, K. Nonomura, T. Yoshida, M. Wark, D. Schlettwein, *Studies in Surface Science and Catalysis* 156, 315 **2005**.
- [73] T. Oekermann, T. Yoshida, H. Minoura, K. G. U. Wijayantha, L. M. Peter, *Journal of Physical Chemistry B* 108, 8364 **2004**.
- [74] A. C. Fisher, L. M. Peter, E. A. Ponomarev, A. B. Walker, K. G. U. Wijayantha, *Journal of Physical Chemistry B* 104, 949 **2000**.
- [75] L. Dloczik, O. Ileperuma, I. Lauermann, L. M. Peter, E. A. Ponomarev, G. Redmond, N. J. Shaw, I. Uhlendorf, *Journal of Physical Chemistry* 101, 10281 **1997**.
- [76] L. M. Peter, K. G. U. Wijayantha, *Electrochemistry Communications* 1, 576 **1999**.
- [77] G. Franco, L. M. Peter, E. A. Ponomarev, *Electrochemistry Communications* 1, 61 **1999**.

- [78] S. Södergreen, A. Hagfeldt, J. Olsson, S. E. Linquist, *Journal of Physical Chemistry* 95, 5522 **1994**.
- [79] L. M. Peter, K. G. U. Wijayantha, *Electrochimica Acta* 45, 4543 **2000**.
- [80] C. J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, H. Fan, *Advanced Materials* 11, 579 **1999**.
- [81] J. S. Beck, MOBIL OIL CORP., U.S. Patent 5'057'296, **15.10.1991**.
- [82] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* 359, 710 **1992**.
- [83] J. C. Vartulli, M. E. Leonowicz, A. S. Chu, S. B. Mc Cullen, I. D. Johnson, E. W. Sheppard, *Chemistry of Materials* 6, 2070 **1994**.
- [84] P. Behrens, A. Glaue, C. Haggemüller, G. Schechner, *Solid State Ionics* 255, 101 **1997**.
- [85] A. Firouzi, D. Kumar, L. M. Bull, T. Besier, P. Sieger, Q. Huo, S. A. Walker, J. A. Zasadzinski, C. Glinka, J. Nicol, D. Margolese, G. D. Stucky, B. F. Chmelka, *Science* 267, 1138 **1995**.
- [86] M. Templin, A. Franck, A. du Chesne, H. Leist, Y. Zhang, R. Ulrich, V. Schädler, U. Wiesner, *Science* 278, 1795 **1997**.
- [87] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* 279, 548 **1998**.
- [88] K. Nonomura, D. Komatsu, T. Yoshida, H. Minoura, D. Schlettwein, *Physical Chemistry Chemical Physics* 9, 1843 **2007**.
- [89] B. Canava, D. Lincot, *Journal of Applied Electrochemistry* 30, 711 **2000**.
- [90] T. Pauporte, T. Yoshida, A. Goux, D. Lincot, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 534, 55 **2002**.
- [91] J. Zhang, T. Yoshida, K. Ichinose, D. Komatsu, K. Funabiki, H. Minoura, in Vorbereitung.
- [92] B. Ahlswede, K. Jug, *Journal of Computational Chemistry* 20, 563 **1999**.
- [93] B. Ahlswede, K. Jug, *Journal of Computational Chemistry* 20, 572 **1999**.
- [94] T. Bredow, K. Jug, *Theoretical Chemistry Accounts* 113, 1 **2005**.
- [95] K. Jug, G. Geudtner, T. Homan, *Journal of Computational Chemistry* 21, 974 **2000**.

- [96] T. Pauporte, F. Bedioui, D. Lincot, *Journal of Materials Chemistry* 15, 1552 **2005**.
- [97] E. J. Osburn, L.-K. Chau, S.-Y. Shen, N. Collins, D. F. O'Brien, N. R. Armstrong, *Langmuir* 12, 4784 **1996**.
- [98] M.S. Ureta-Zanartu, A. Alarcon, C. Berrios, G.I. Cardenas-Jiron, J. Zagal, C. Gutierrez, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 580, 94 **2005**.
- [99] K. de Wael, P. Westbroek, E. Temmermann *Journal of Electroanalytical Chemistry* 567, 167 **2004**.
- [100] G. Ferraudi, *Phthalocyanines; Properties and Application*, New York: Wiley-VCH, **1994**.
- [101] C.F. van Nostrum, R.J.M. Nolte, *Chemistry Communications* 21, 2385 **1996**.
- [102] G. Schneider, D. Wöhrle, W. Spiller, J. Stark, G. Schulz-Ekloff, *Photochemistry and Photobiology* 60, 333 **1994**.
- [103] P. Pal, H. Zeng, G. Durocher, D. Girad, R. Giasson, L. Blanchard, L. Gaboury, L. Villeneuve, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 98, 65 **1996**.
- [104] P.C. Krueger, M.E. Kennedy, *Journal of Organic Chemistry* 28, 3379 **1963**.
- [105] J. P. Meyer, D. Schlettwein, *Advanced Materials for Optics and Electronics* 6, 239 **1996**.
- [106] D. Schlettwein, J. P. Meyer, N. I. Jaeger, *Journal of Phorpyrins and Phthalocyanines* 4, 23 **2000**.
- [107] P. E. Fielding, F. Gutmann, *Journal of Chemical Physics* 26, 411 **1957**.
- [108] R. L. van Ewyk, A. V. Chadwick, J. D. Wright, *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phase* 76, 2194 **1980**.
- [109] D. Schlettwein, N. I. Jaeger, T. Oekermann (Eds: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guillard): *The Phorpyrin Handbook*. Amsterdam: Academic Press, **2003**.
- [110] M. L'Her, A. Pondaven Eds: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guillard): *The Phorpyrin Handbook*. Amsterdam: Academic Press, **2003**.
- [111] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore: *Organic Chemistry: Structure and Funtion*. New York: Palgrave, **2003**.

## Literaturverzeichnis

---

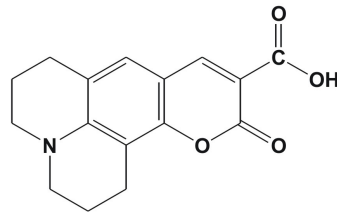
- [112] K.-S. Choi, H. C. Lichtenegger, G. D. Stucky, *Journal of the American Chemical Society* 124, 12402 **2002**.
- [113] Y. Tan, E. M. P. Steinmiller, K.-Y. Shoi, *Langmuir* 21, 9618 **2005**.
- [114] E. Michaelis, D. Wöhrle, J. Rathaushy, M. Wark, *Thin Solid Films* 497, 163 **2006**.
- [115] P. C. Shanks, E. I. Franses, *Journal of Physical Chemistry* 96, 1794 **1992**.
- [116] H. D. Dörfler: *Grenzflächen- und Kolloidchemie*. Weinheim: Wiley VCH, **1994**.
- [117] P. Mukerjee, K. J. Mysels: *Critical Micelle Concentration of Aqueous Surfactant Systems*. Washington DC: National Bureau of Standards, **1972**.
- [118] J. F. Liu, W. A. Ducker, *Journal of Physical Chemistry B* 103, 8558 **1999**.
- [119] P. Wängnerud, B. Jönsson, *Langmuir* 10, 3268 **1994**.
- [120] I. Kaiser, K. Ernst, C. H. Fischer, M. C. Lux-Steiner, R. Könenkamp, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 67, 89 **2001**.
- [121] C. Levy-Clement, R. Tena-Zaera, M. A. Ryan, A. Katty, G. Hodes, *Advanced Materials* 17, 1512 **2005** .
- [122] R. Tena-Zaera, A. Katty, S. Bastide, C. Levy-Clement, B. O'Regan, V. Munoz-Sanjose, *Thin Solid Films* 483, 372 **2005**.
- [123] B. O'Regan, D. T. Schwartz, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Advanced Materials* 12, 1263 **2000**.
- [124] M. N. Khan, A. Sarwar, *Fluid Phase Equilibria* 239, 166 **2006**.
- [125] P. Bilski, R. N. Holt, C. F. Chignell, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 110, 67 **1997**.
- [126] M. Sakar, S. Poddar, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 55, 1737 **1999**.
- [127] M. Sakar, S. Poddar, *Journal of Colloid and Interface Science* 221, 181 **2000**.
- [128] R. Sabate, M. Gallardo, A. de la Maza, J. Estelrich, *Langmuir* 17, 6433 **2001**.
- [129] S. Göktürk, M. Tuncay, *Spectrochimica Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 59, 1857 **2003**.

- [130] S. B. Brichkin, M. A. Kurandina, T. M. Nikolaeva, V. F. Razumov, *Photochemistry* 38, 420 **2004**.
- [131] B. B. Bhowmik, P. Ganguly, *Spectrochimica Acta: Molecular and Biomolecular Spectroscopy A* 61, 1997 **2005**.
- [132] R. V. Pereira, M. H. Gehlen, *Spectrochimica Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 61, 2926 **2005**.
- [133] S. Bracko, J. Span, *Dye Pigments* 50, 77 **2001**.
- [134] B. Simoncic, J. Span, *Acta Chimica Slovenia* 45, 143 **1998**.
- [135] K. K. Rohatgi, A. K. Mukhopadhyav, *Photochemistry and Photobiology* 14, 551 **1971**.
- [136] H.-H. Perkampus: *UV / vis Spektroskopie und ihre Anwendungen*. Berlin: Springer Verlag, **1986**.
- [137] E. Ebel, Diplomarbeit, Universität Bremen **2002**.
- [138] S. Radhakrisan, S. Unde, A. B. Mandale, *Materials Chemistry and Physics* 48, 268 **1997**.
- [139] K. G. Lickfeld: *Elektronenmikroskopie*. Stuttgart: Eugen Ulmer Verlag, **1997**.
- [140] D. B. Williams, C. B. Carter: *Transmission Electron Microscopy - A Textbook for Materials Science* **1996**. New York: Plenum Press, **1998**.
- [141] K. W. Andrews, D.J. Dyson, S. R. Keon: *Interpretation of Electron Diffraction Patterns*. London: Adam Hilger Ltd, **1967**.





# A Anhang



Coumarin 343 (C 343)

Abbildung A.1: Strukturformel von Coumarin 343 (C 343).

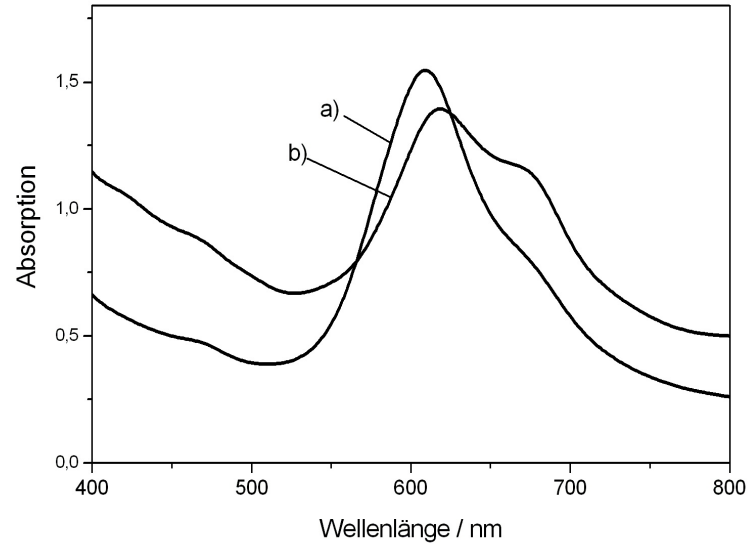
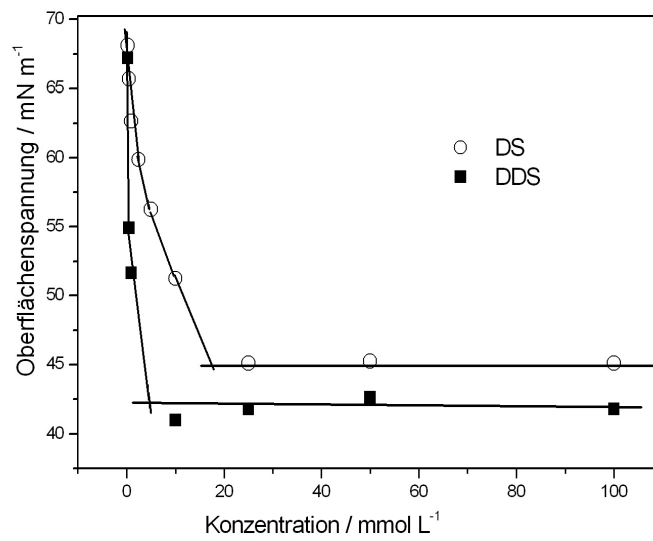
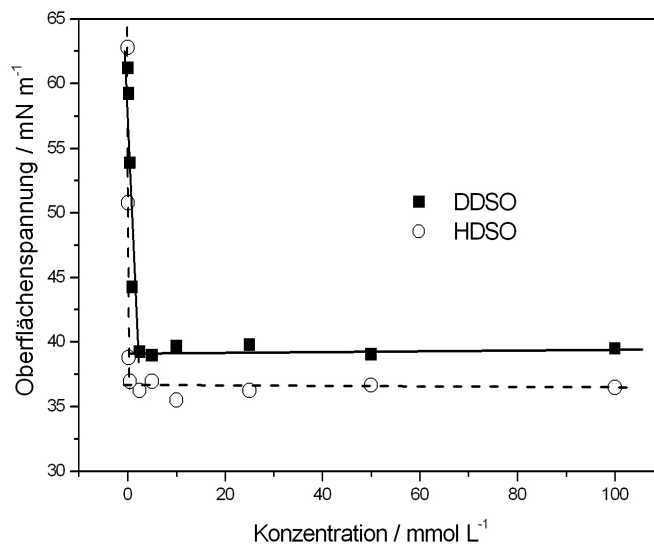


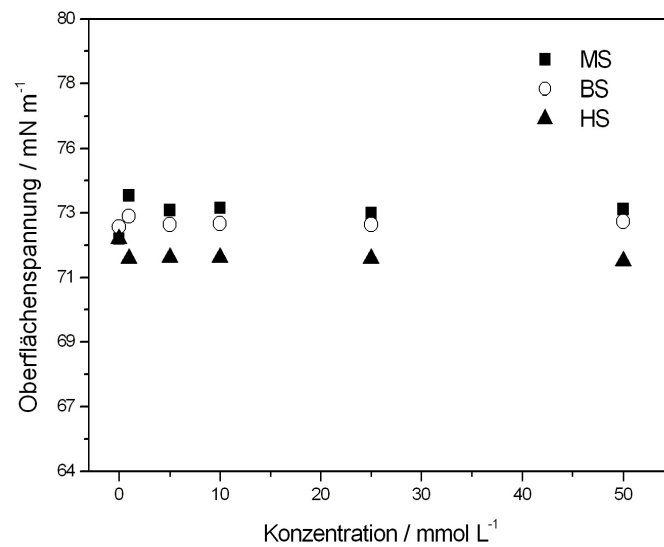
Abbildung A.2: UV-vis Spektren von ZnO / TSPcNi-Filmen abgeschieden mit a) 100  $\mu$ M b) 250  $\mu$  TSPcNi in der Abscheidungslösung.



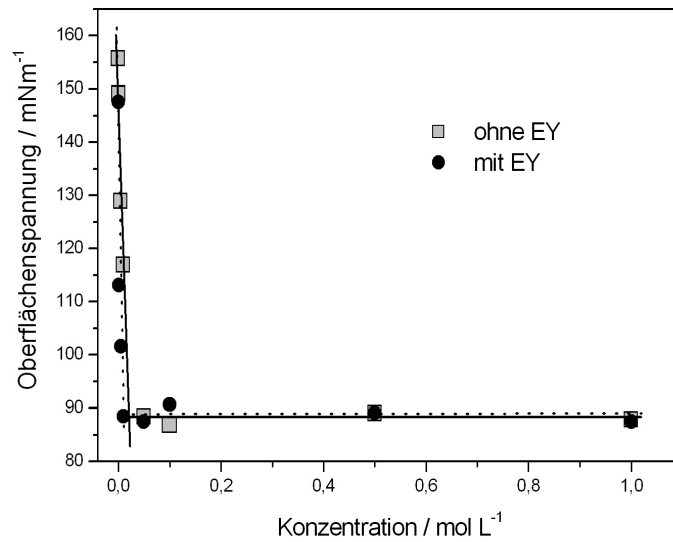
**Abbildung A.3:** Oberflächenspannungsprofile für die Tenside DS und DDS, aufgenommen in Wasser bei 25° C.



**Abbildung A.4:** Oberflächenspannungsprofile für die Tenside DS und DDS, aufgenommen in Wasser bei Raumtemperatur.



**Abbildung A.5:** Oberflächenspannungsprofile für die Tenside MS, BS und HS, aufgenommen der Abscheidungslösung bei 70° C.



**Abbildung A.6:** Oberflächenspannungsprofile für das Tensid NDPC, aufgenommen der Abscheidungslösung mit und ohne Eosin bei Raumtemperatur.



# B Symbolverzeichnis

## B.1 Lateinische Symbole

A	Amplitude
c	Konzentration
C	Kapazität
d	Abstand
D	Diffusionskoeffizient
DF	Dunkelfeld
e	Elementarladung eines Elektrons
F	Faradaykonstante
FF	Füllfaktor
HF	Hellfeld
I	Intensität
I	Strom
$I_{\text{photo}}$	Photostrom
$I_{\text{SC}}$	engl. short circuit current, Kurzschlussstrom
k	Boltzmannkonstante
$k_{AB}$	Cliff-Lorimer Faktor
m	Masse
M	Molmasse
n	Stoffmenge
$n_j$	Stoffstromdichte
$N_D$	Konzentration der freien Ladungsträger
PA	prämicellare Aggregate
$P_{\text{max}}$	maximale Leistung
Q	geflossenen Ladung
rpm	engl. rotation per minute, Umdrehungen pro Minute
R	Gaskonstante
R	Widerstand
t	Zeit
T	Temperatur
$U_{\text{photo}}$	Photospannung
v	Strömungsgeschwindigkeit

## B Symbolverzeichnis

---

V	Potential
$V_{OC}$	engl. open circuit voltage, Leerlaufspannung
$V_{fb}$	Flachbandpotential
z	Ladungszahl

### B.2 Griechische Symbole

$\gamma$	Grenzflächenspannung
$\delta_N$	Dicke der Nernstschen Diffusionsschicht
$\delta_{Pr}$	Dicke der Prandtlschen Strömungsgrenzschicht
$\eta$	Wirkungsgrad
$\eta_c$	Effektivität des Elektronentransports am leitfähigen Rückkontakt
$\epsilon$	molare Extinktionskoeffizient
$\epsilon_R$	elektrische Feldkonstante
$\epsilon_0$	elektrische Feldkonstante des Vakuums
$\Lambda_c$	Äquivalenzleitfähigkeit
$\Lambda_h$	Hochfrequenzleitfähigkeit
$\Pi_o$	osmotischer Druck
$\phi$	einfallende Lichtleistung
$\phi_{Inj}$	Effektivität der Elektroneninjektion
$\omega$	Umdrehungsgeschwindigkeit
$\nu$	kinematische Zähigkeit
$\sigma$	Oberflächenspannung
$\tau_D$	Elektronentransitzeit
$\tau_n$	Lebenszeit der Elektronen
$\theta$	Beugungswinkel

### B.3 Abkürzungen

cmc	engl. critical micelle concentration, kritische Micellbildungskonzentration
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid
C 343	Coumarin 343
EDXS	engl. energy-dispersive X-ray spectroscopy, energiedispersive Röntgenspektroskopie
EY	Eosin Y

FTO	fluorine doped tin oxide
HOMO	highest occupied molecular orbital (höchstes besetztes Molekülorbital)
IF	Intensitätsfaktor
IMPS	Intensitätsmodulierte Photostrom-Spektroskopie
IMVS	Intensitätsmodulierte Photospannungs-Spektroskopie
IPCE	engl. incident photon to current efficiency externe Quanteneffizienz
LB	Leitungsband
LHE	engl. light harvesting efficiency Lichtausbeute
LUMO	engl. lowest unoccupied molecular orbital, tiefstes unbesetztes Molekülorbital
MCM	mobile composition of matters
MSINDO	modified symmetrically orthogonalized intermediate neglect of differential overlap
NDPC	n-Dodecylpyridiniumchlorid
OI	Orientierungsindex
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SAED	engl. selected area electron diffraction, Feinbereichselektronenbeugung
SCE	engl. saturated calomel electrode, gesättigte Kalomelektrode
SDS	engl. sodium dodecyl sulfate, Natriumdodecylsulfat
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TBAP	Tetrabutylammoniumperchlorat
TSPcMe	Tetrasulfonierte Metallophthalocyanine
TSPcNi	2,9,16,23-tetrasulfophthalocyaninatonicke
VB	Valenzband
vs.	lat. versus, gegen
w. E.	willkürliche Einheiten
XRD	engl. X-ray diffraction, Röntgenbeugung





## VERÖFFENTLICHUNGEN

---

**(1) Capacitance and Field-Driven Electron Transport in Electrochemically Self-Assembled Nanoporous ZnO/Dye Hybrid Films**

Torsten Oekermann, Tsukasa Yoshida, Cathrin Boeckler, Jürgen Caro, Hideki Minoura, Journal of Physical Chemistry B, 109, 12560-12566 **2005**.

**(2) Role of the critical micelle concentration in the electrochemical deposition of nanostructured ZnO films under utilization of amphiphilic molecules**

Cathrin Boeckler, Armin Feldhoff, Michael Wark, Torsten Oekermann, Langmuir, 22, 9427-9430 **2006**.

**(3) Electrodeposited Zinc Oxide/Phthalocyanine Films - An Inorganic/Organic Hybrid System with Highly Variable Composition**

Cathrin Boeckler, Armin Feldhoff, Torsten Oekermann, Advanced Functional Materials, 17, 3864-3869 **2007**.

**(4) Nanostructured ZnO films electrodeposited using monosaccharide molecules as templates**

Cathrin Boeckler, Armin Feldhoff, Torsten Oekermann, Proceedings SPIE, zur Veröffentlichung angenommen.

**(5) Influence of the supporting salt concentration on the electrodeposition of ZnO/eosin Y hybrid films**

Cathrin Boeckler, Torsten Oekermann, Masahito Saruban, Keigo Ichinose, Tsukasa Yoshida, Physica Status Solidi, zur Veröffentlichung angenommen.

## VORTRÄGE

---

**(1) Elektrochemisch abgeschiedene Zinkoxid/Tetrasulfophthalocyanatnickel-Filme: Ein anorganisch/organisches Hybridsystem mit stufenlos variierbarer Zusammensetzung**

Cathrin Boeckler, Armin Feldhoff, Torsten Oekermann, Tagung der Deutschen Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie, Graz (2007).

**(2) Elektrochemische Abscheidung von anorganisch-organischen Hybridfilmen auf ZnO-Basis für neue Farbstoff-Solarzellen**

Cathrin Boeckler, Festkörperrnachmittag des Zentrums für Festkörperchemie und Neue Materialien, Hannover (2007).

**(3) Tuning the pore size in electrodeposited ZnO films using surfactants as structure-directing additives**

Cathrin Boeckler, Armin Feldhoff, Michael Wark, Keigo Ichinose, Tsukasa Yoshida, Torsten Oekermann, International Conference of the European Materials Research Society, Warsaw (2007).



# LEBENS LAUF

## PERSÖNLICHE ANGABEN

---

Geburtsdatum: 11. April 1979  
Geburtsort: Hannover

## SCHULISCHER UND WISSENSCHAFTLICHER WERDEGANG

---

seit 2004 **Universität Hannover**, wissenschaftliche Mitarbeiterin  
im Arbeitskreis von Prof. Dr. J. Caro  
am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie

10/1998 - 07/2003 **Universität Hannover**, Studiengang Chemie  
Abschluss: Diplom-Chemikerin  
**Diplomarbeit** am Institut für Lebensmittelchemie  
unter Anleitung von Prof. Dr. Dr. R. Berger:  
„Chlorophyll als Lebensmittelfarbstoff“

08/1991 - 07/1998 **Otto-Hahn-Gymnasium**, Springe  
Abschluss: Abitur  
Leistungskurse: Chemie und Biologie  
Prüfungskurse: Deutsch und Geschichte

08/1989 - 07/1991 **Orientierungsstufe Süd**, Springe

08/1985 - 07/1989 **Grundschule Völksen**, Völksen

## AUSLANDSAUFENTHALTE

---

01/2007 - 03/2007 **Gifu University**, Japan  
Forschungsaufenthalt bei Prof. Dr. T. Yoshida,  
Environmental and Renewable Energy Systems Division,  
Graduate School of Engineering

03/2006 **Akademie der Wissenschaften**, Prag  
Forschungsaufenthalt bei Dr. J. Rathousky,  
J. Heyrovsky Institut für Physikalische Chemie