

**Aufskalierung der Herstellung
von ZnO-Dünnschichten
für die Anwendung in flexiblen
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

Dipl.-Chem. Florian Bittner
geboren am 13.11.1983 in Hannover

2012

Referent: Prof. Dr. Michael Wark

Korreferent: Prof. Dr. Jürgen Caro

Tag der Promotion: 19.10.2012

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich für die Unterstützung bedanken, die ich im Laufe der Promotion von verschiedenen Seiten erhalten habe und die zum Gelingen dieser Arbeit entscheidend beigetragen hat.

Mein Dank gilt:

- Prof. Dr. Michael Wark und Prof. Dr. Jürgen Caro für die Möglichkeit, am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie zu einem äußerst interessanten Thema promovieren zu können. Prof. Dr. Michael Wark danke ich weiterhin für die immer konstruktive und mich in meinem Handeln bestärkende Betreuung meiner Arbeit und die viele Zeit, die er sich stets dafür genommen hat. Prof. Dr. Jürgen Caro danke ich für die Übernahme des Korreferats.
- Dr. Torsten Oekermann für die hilfreichen fachlichen Diskussionen, insbesondere zu den Tücken der Impedanzspektroskopie.
- Jan Ellinger, Judith Grünauer und Dr. Klaus Keite-Telgenbüscher von der tesa SE für die Bereitstellung von Foliensubstraten und Haftklebmassen, durch die die Arbeit an flexiblen Solarzellen erst möglich wurde. Insbesondere danke ich Herrn Ellinger für die Vielzahl an Mustern, die er stets flexibel und kurzfristig für mich hergestellt hat.
- Dr. Sven Koenig von der Pröll KG für die Bereitstellung der Siebdruckmuster. Die Arbeit hiermit hat sich, auch wenn sie schlussendlich nicht die erhofften Resultate erbrachte, als äußerst interessant erwiesen.
- auch allen weiteren Mitgliedern des BMBF-Verbundprojekts „FSZ-Industrie“ für die anregenden Diskussionen vor allem während der Projekttreffen.
- allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Caro für die vielfältige fachliche und praktische Hilfe und die angenehme Arbeitsatmosphäre.
- Kerstin Janze und Yvonne Gabbey-Uebe für die organisatorische Unterstützung in vielen Belangen.
- Christian Dunkel, Juan Du und Andreas Gottschlich für die angenehme und von gegenseitiger Hilfsbereitschaft gekennzeichnete Büro- und Laboratmosphäre.
- Jana Panke für den besonders guten Austausch unter Doktoranden und die vielfältige Unterstützung, die ich von ihr erhalten habe.
- den Mitarbeitern der Werkstätten des Instituts, insbesondere Herrn Mühr, Herrn Becker und Herrn Rogge, für die stets perfekte und schnelle Umsetzung meiner Aufträge.

- Priv.-Doz. Dr. Armin Feldhoff und Frank Steinbach für die Hilfestellungen am Rasterelektronenmikroskop.
- Prof. Dr. Carla Vogt und ihrem Arbeitskreis für die Bereitstellung des Aufbaus zur Kathodenzerstäubung.
- Jann Lippke für seinen im Rahmen eines Forschungspraktikums geleisteten Beitrag zur Kontrolle der elektrochemischen Platinabscheidung.
- dem Laboratorium für Nano- und Quantenengineering (LNQE) der Leibniz Universität Hannover für die Bereitstellung von Räumlichkeiten und Ressourcen.
- dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Projekts „Aufskalierbare Farbstoffsolarzellen (FSZ-Industrie)“, Förderkennzeichen: 03X3519F.
- zu guter Letzt meinen Eltern und meinen Freunden für den Rückhalt, den sie mir zu jeder Zeit gegeben haben.

Kurzzusammenfassung

Flexible Solarzellen besitzen gute Zukunftsperspektiven für vielfältige mobile Anwendungen und können einen wichtigen ökologischen Nutzen haben. Ein Solarzellentyp, der in Form flexibler Solarzellen erzeugt werden kann, ist die farbstoffsensibilisierte Solarzelle oder kurz Farbstoffsolarzelle. Die Herstellung dieser organisch-anorganischen Hybridsolarzellen verspricht im Vergleich zu anderen Technologien u.a. kostengünstig zu sein. Vorwiegend wird dabei als halbleitendes Photoanodenmaterial nanopartikuläres TiO_2 verwendet, welches aufgrund eines Temperschrittes bei ca. $450\text{ }^\circ\text{C}$ nicht auf flexiblen Substraten erzeugt werden kann – zumindest nicht mit der für Farbstoffsolarzellen etablierten Methode. Eine Alternative zu TiO_2 stellt ZnO dar, welches beispielsweise in einem elektrochemischen Prozess bei Temperaturen von nur $70\text{ }^\circ\text{C}$ in Form poröser quasikristalliner Schichten hergestellt werden kann. Dabei kommt der Farbstoff Eosin Y als strukturdirigierendes Agens zum Einsatz.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden nach dieser Methode hergestellte ZnO -Schichten mit ZnO -Siebdruckschichten verglichen. Dies geschah auf glasbasierten Substraten. Für Farbstoffsolarzellen basierend auf elektrochemisch hergestellten Schichten wurde ein besserer Wirkungsgrad ermittelt, während andere Ergebnisse auf Vorteile für die Siebdruckschichten hindeuteten. Da sich die Morphologien der vorhandenen Siebdruckschichten als ungünstig und schlecht vergleichbar erwiesen, war eine abschließende Bewertung der verschiedenen Schichttypen letztendlich nicht möglich.

Weiterhin wurde versucht, eine gegenüber der technisch aufwändigen Kathodenerstäubung einfachere und kostengünstigere Methode zur Platinbeschichtung von Folien substraten, die als Gegenelektroden eingesetzt werden, zu ermitteln. Die durch Kathodenerstäubung hergestellten Platinschichten zeigten jedoch weitaus bessere Eigenschaften als elektrochemisch abgeschiedene oder durch chemische Reduktion von Platinsalzen hergestellte Schichten. Damit wurde das gesteckte Ziel nicht erreicht.

Die zentrale Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit bestand in der Entwicklung einer elektrochemischen Abscheidungsanlage, um die Aufskalierbarkeit des Herstellungsprozesses von ZnO /Eosin Y-Hybridschichten zu demonstrieren. Diese Miniplant-Anlage wurde eingehend charakterisiert und es wurden geeignete Abscheidungsparameter ermittelt. Poröse ZnO -Schichten konnten auf FTO-Glassubstraten auf einer Fläche von $38,88\text{ cm}^2$ und auf ITO-PET-Foliensubstraten auf einer Fläche von $34,56\text{ cm}^2$ erfolgreich hergestellt werden. Die Eignung der hergestellten Schichten zur Fertigung von flexiblen Farbstoffsolarzellen wurde anhand mehrerer funktionsfähiger Module demonstriert. Während diese bei niedrigen Lichtintensitäten respektable Wirkungsgrade von bis zu $2,58\%$ erzielten, wurden mit steigender Lichtintensität stark sinkende Wirkungsgrade beobachtet. Als Ursache wurden zu hohe Serienwiderstände der Module identifiziert.

Schlagnworte: Flexible farbstoffsensibilisierte Solarzelle, elektrochemische ZnO -Abscheidung, Aufskalierung

Abstract

Flexible solar cells possess good future prospects for versatile mobile applications and can provide an important environmental benefit. One of the technologies permitting flexible solar cells is that of dye-sensitized solar cells. Among other advantages the fabrication of these organic-inorganic hybrid solar cells promises to be inexpensive in comparison to other technologies. Nanoparticulate TiO_2 is used predominantly as the semiconducting photoanode material; however its preparation route contains a tempering step at about $450\text{ }^\circ\text{C}$, which impedes the use of flexible plastic substrates – at least with the method established for dye-sensitized solar cells. An alternative to TiO_2 is ZnO , which can be fabricated for example in an electrochemical process at temperatures of only $70\text{ }^\circ\text{C}$ in the form of porous quasicrystalline layers. To create porosity the dye eosin Y is used as structure-directing agent.

In the context of this study layers prepared by this method were compared to ZnO layers prepared by screen printing. This was performed on glass based substrates. Better conversion efficiency has been determined for dye-sensitized solar cells based on electrochemically deposited layers, while other results indicated advantages for the screen printed layers. As the morphologies of the available screen printed layers proved to be unfavourable and poorly comparable, a concluding statement on the suitability of the different types of layers was eventually not possible.

Furthermore a technical simple and inexpensive method for the platinum coating of plastic substrates, which are used as counter electrodes, was tried to be determined. However, layers prepared by technically relatively complex sputtering exhibited by far better properties than layers prepared by electrochemical deposition or by chemical reduction of platinum salts. Thus, the targeted objective has not been reached.

The central scope of this study was the development of an electrochemical deposition setup to demonstrate the suitability for scale-up of the fabrication method of ZnO /eosin Y hybrid layers. This miniplant setup was characterised in detail and appropriate deposition parameters have been determined. Porous ZnO layers have been prepared successfully on FTO glass substrates on an area of 38.88 cm^2 and on ITO-PET plastic substrates on an area of 34.56 cm^2 . The suitability of the fabricated layers for the assembly of flexible dye-sensitized solar cells has been demonstrated by means of several operative modules. While these modules achieved decent conversion efficiencies of up to 2.58% under low light intensities, strongly decreasing conversion efficiencies were observed with increasing light intensities. Too high series resistances have been identified as the cause.

Keywords: Flexible dye-sensitized solar cell, electrochemical ZnO deposition, up-scaling

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen und Stand der Forschung	3
2.1	Nachhaltige Energiewirtschaft	3
2.2	Sonnenenergie – Prinzipien, Technologien und Anwendungen	5
2.2.1	Eigenschaften der Sonnenstrahlung.....	5
2.2.2	Photovoltaik.....	7
2.2.3	Flexible Solarzelltechnologien	11
2.3	Farbstoffsensibilisierte Solarzellen	15
2.3.1	Historie	15
2.3.2	Aufbau und Funktionsprinzip	15
2.3.3	Substratmaterialien.....	19
2.3.4	Dichtungsmaterialien	21
2.3.5	Photoanodenmaterialien.....	21
2.3.6	Sensibilisatorfarbstoffe.....	24
2.3.7	Elektrolyte	26
2.3.8	Gegenelektroden.....	27
2.3.9	Aufskalierung von Farbstoffsolarzellen	28
2.4	Elektrochemische Abscheidungen	30
2.4.1	Elektrochemische Zellen	30
2.4.2	Elektrodenpotentiale	31
2.4.3	Nernst-Gleichung.....	32
2.4.4	Referenzelektroden	33
2.4.5	Zellspannung	34
2.4.6	Nebenreaktionen	35
2.4.7	Elektrokristallisation	35
2.4.8	Kontrollmodi von Potentiostaten/Galvanostaten	37
2.4.9	Aufskalierung von elektrochemischen Abscheidungen	37

2.5	Elektrochemische Herstellung von ZnO-Dünnschichten für Farbstoffsolarzellen	40
2.5.1	Elektrochemische Herstellung von kompakten ZnO-Schichten	40
2.5.2	Elektrochemische Herstellung von porösen ZnO-Schichten.....	41
2.6	Herstellung von Platin-Dünnschichten für Farbstoffsolarzellen	46
2.6.1	Herstellung von Platin-Dünnschichten durch thermische Zersetzung.....	46
2.6.2	Herstellung von Platin-Dünnschichten durch Kathodenzerstäubung.....	46
2.6.3	Herstellung von Platin-Dünnschichten durch elektrochemische Abscheidung.....	47
2.6.4	Herstellung von Platin-Dünnschichten durch chemische Reduktion.....	48
3	Experimenteller Teil.....	49
3.1	Herstellung von Dünnschichten.....	49
3.1.1	Verwendete Substratmaterialien	49
3.1.2	Elektrochemische Abscheidung von kleinformatigen ZnO/EY-Hybridschichten.....	49
3.1.3	Behandlung von ZnO-Siebdruckschichten.....	51
3.1.4	Miniplant-Anlage zur elektrochemischen Abscheidung von ZnO/EY-Hybridschichten.....	52
3.1.5	Herstellung von platinbeschichteten Gegenelektroden.....	61
3.2	Charakterisierung von Dünnschichten	64
3.2.1	Profilometrie	64
3.2.2	Rasterelektronenmikroskopie.....	64
3.2.3	UV-VIS-Absorptionsspektroskopie.....	65
3.3	Zusammenbau von Messzellen.....	67
3.3.1	Zusammenbau von symmetrischen Pt-Pt-Messzellen.....	67
3.3.2	Zusammenbau von kleinformatigen Farbstoffsolarzellen	67
3.3.3	Zusammenbau von flexiblen Farbstoffsolarzellenmodulen.....	69
3.4	Charakterisierung von Farbstoffsolarzellen.....	70
3.4.1	Strom-Spannungs-Kennlinien.....	70
3.4.2	Elektrochemische Impedanzspektroskopie.....	71
3.4.3	Intensitätsmodulierte Photospektroskopie	80
3.4.4	Externe Quantenausbeute	83

4	Ergebnisse und Diskussion	85
4.1	Herstellung von Dünnschichten.....	85
4.1.1	Substrateigenschaften.....	85
4.1.2	Elektrochemische Herstellung von kleinformatigen ZnO-Dünnschichten.....	87
4.1.3	ZnO-Siebdruckschichten.....	91
4.1.4	Aufskalierung der elektrochemischen ZnO-Abscheidung.....	97
4.1.5	Herstellung und Charakterisierung von platinbeschichteten Gegenelektroden.....	131
4.2	Charakterisierung von Farbstoffsolarzellen.....	144
4.2.1	Kleinformatige Farbstoffsolarzellen.....	144
4.2.2	Flexible Farbstoffsolarzellenmodule.....	158
5	Zusammenfassung und Ausblick	179
6	Quellen- und Literaturverzeichnis	185
7	Anhang	193
7.1	Detailaufnahmen der Miniplant-Anlage.....	193
7.2	Detaillierte Auswertungsergebnisse der Impedanzfits von symmetrischen Pt-Pt-Zellen.....	195
7.3	Detaillierte Auswertungsergebnisse der Impedanzfits von kleinformatigen Farbstoffsolarzellen.....	200
7.4	Detaillierte Auswertungsergebnisse der Impedanzfits von flexiblen Farbstoffsolarzellenmodulen.....	205
	Abkürzungsverzeichnis	209
	Wissenschaftliche Beiträge	215
	Lebenslauf	217
	Erklärung zur Dissertation	219

1 Einleitung

Die Sonne ist für die Menschheit von existentieller Bedeutung. Erst sie schafft durch ihre Strahlung lebensfreundliche Bedingungen auf unserem Planeten. Darüber hinaus kann die Energie der Sonnenstrahlung von den Menschen durch Umwandlung in Wärme oder Elektrizität verwendet werden. Die Nutzung der Sonnenstrahlung kann damit einen wichtigen Baustein zu einer nachhaltigen Energieversorgung und damit einer Verlangsamung des anthropogenen Klimawandels darstellen. Auch kann dadurch die Versorgungssicherheit von Staaten erhöht werden, die über keine eigenen Vorkommen an fossilen Energieträgern verfügen.^[1-4]

Die Elektrizitätserzeugung aus Sonnenenergie erfolgt bis heute fast ausschließlich stationär. Ein bislang wenig genutztes Potential bieten mobile Anwendungen, für die sich insbesondere flexible Dünnschichtsolarzellen eignen. Durch ihr geringes Gewicht und ihre strukturelle Flexibilität können sie Nutzern gleichzeitig praktische Vorteile bieten. Weiterhin werden für Dünnschichtsolarzellen im Vergleich zu konventionellen Solarzellen potentiell geringere Herstellungskosten angenommen. Aufgrund des großen Marktes, der mit flexiblen Solarzellen erschlossen werden könnte, sind sie aus kommerzieller Sicht sehr interessant.^[5]

Eine der Solarzelltechnologien, die sich für die Herstellung flexibler Solarzellen eignet, ist die der farbstoffsensibilisierten Solarzelle – oder kurz Farbstoffsolarzelle. Das Prinzip dieser organisch-anorganischen Hybridsolarzellen ist an den Photosyntheseprozess in der Pflanzenwelt angelehnt. Als lichtsensitive Materialien dienen Farbstoffe, die auf einer Halbleiterschicht (meistens aus TiO_2 -Nanopartikeln) mit großer spezifischer Oberfläche adsorbiert sind. Nach Lichtabsorption injizieren die angeregten Farbstoffmoleküle Elektronen in die Halbleiterschicht. Durch die Halbleiterschicht wandern die injizierten Elektronen zum Rückkontakt. Ein Elektrolytsystem dient dem Ladungstransfer von der Gegenelektrode zurück zu den Farbstoffmolekülen.^[6,7] Auf starren glasbasierten Substraten wurden bislang Wirkungsgrade von etwas über 12 % erreicht.^[8]

Das hohe Interesse an Farbstoffsolarzellen ist in erster Linie auf die kostengünstigen Materialien, die Verwendung finden, und die Vermeidung von technisch aufwändigen oder temperaturintensiven Herstellungsschritten zurückzuführen. Außerdem erzielen Farbstoffsolarzellen im Vergleich zu anderen Solarzelltechnologien auch unter ungünstigen Lichtverhältnissen verhältnismäßig gute Wirkungsgrade. Durch ihre Semitransparenz und ihr anpassbares Erscheinungsbild können sie überdies gestalterisch eingesetzt werden.^[5] Von einer umfangreichen kommerziellen Nutzung ist die Farbstoffsolarzellentechnologie noch mehrere Jahre entfernt, da insbesondere bezüglich der Modulfertigung und dem Nachweis ausreichender Langzeitstabilitäten von anwendungsreifen Zellkonzepten noch umfangreiche Forschung und Entwicklung erforderlich ist.

Eine Methode, um poröse Halbleiterschichten auf flexiblen Substraten herzustellen, ist die elektrochemische Abscheidung von ZnO /Eosin Y-Hybridschichten. Der Farbstoff

Eosin Y dient dabei als Templat zur Erzeugung von Poren und wird nach der Abscheidung entfernt. Hauptvorteil dieser Herstellungsmethode ist die niedrige Prozesstemperatur von nur 70 °C. Dadurch ist der Energieaufwand für die Herstellung gering und die ZnO-Schichten können auch auf transparente Foliensubstrate, die auf temperaturempfindlichen Kunststoffen wie Polyethylenterephthalat (PET) oder Polyethylenaphthalat (PEN) basieren, aufgebracht werden. Weitere Vorteile sind die hohe Porosität und die Quasikristallinität der erhaltenen ZnO-Schichten. Daher eignen sie sich prinzipiell als Photoanodenmaterialien für flexible Farbstoffsolarzellen.^[9,10]

Eine weitere attraktive Methode zur Herstellung von Photoanoden für flexible Farbstoffsolarzellen könnte der Siebdruck von nanopartikulären ZnO-Schichten auf Foliensubstraten darstellen, da es sich beim Siebdruck um ein etabliertes industrielles Verfahren handelt. Hierzu müssten sich allerdings alle Druckpastenbestandteile außer dem ZnO nach dem Siebdruckprozess bei niedrigen Temperaturen entfernen lassen.

Eine Zielsetzung der vorliegenden Arbeit bestand im direkten Vergleich von ZnO-Schichten, die elektrochemisch und durch Siebdruck hergestellt wurden. Dies erfolgte anhand der morphologischen Eigenschaften der Schichten sowie der Kenndaten und photoelektrochemischen Eigenschaften von Farbstoffsolarzellen, die mit diesen Schichten gefertigt wurden.

Die in bisherigen Veröffentlichungen zur elektrochemischen Abscheidung von ZnO/Eosin Y-Hybridschichten verwendeten Abscheidungsaufbauten eignen sich konstruktionsbedingt nur für Abscheidungsflächen von wenigen Quadratzentimetern.^[9,11] Die Aufskalierbarkeit und damit die industrielle Realisierbarkeit des Abscheidungsprozesses wurde folglich bis dato noch nicht demonstriert. Das Hauptziel der Arbeiten, die in die vorliegende Dissertation eingegangen sind, war daher die Entwicklung eines technisch vereinfachten aufskalierten Abscheidungsaufbaus, der die homogene Beschichtung von Foliensubstraten mit einer Fläche von ca. 50 cm² ermöglicht. Die Darstellungen zu diesem Themenkomplex umfassen eine detaillierte Beschreibung des Abscheidungsaufbaus, die Evolution der Prozessführung und des Substratlayouts sowie die morphologische Charakterisierung der auf vier verschiedenen Substrattypen erhaltenen ZnO-Schichten.

Weiterhin wurden auch mehrere Herstellungskonzepte für aufskalierte Gegenelektroden evaluiert. Zielsetzung war es hier, eine technisch einfache und kostengünstige Methode zur Platinbeschichtung von Foliensubstraten zu identifizieren. Dazu wurden Platinschichten mit verschiedenen Niedrigtemperaturverfahren hergestellt und morphologisch, spektroskopisch und impedanzspektroskopisch untersucht.

Schließlich wurde anhand von ausgewählten Photoanoden und Gegenelektroden aus dieser Arbeit die Fertigung flexibler Farbstoffsolarzellenmodule mit einer designierten Bestrahlungsfläche von 34,56 cm² demonstriert. Die Charakterisierung dieser Module umfasste die Ermittlung der Kenndaten sowie der photoelektrochemischen Eigenschaften.

2 Grundlagen und Stand der Forschung

2.1 Nachhaltige Energiewirtschaft

Die Verfügbarkeit von Energie ist essentiell für die zivilisatorische Entwicklung. Durch den anhaltend hohen Energiebedarf der etablierten Industrienationen, den raschen ökonomischen Aufstieg weniger hoch entwickelter Nationen und das weltweite Bevölkerungswachstum ist für die Zukunft mit einem fortwährend steigenden Energiebedarf der Menschheit zu rechnen.^[1,3,12,13] Die Internationale Energieagentur (IEA) hat ein Referenzszenario entworfen, das ausgehend vom Status quo den weltweiten Energiebedarf und die Aufgliederung der Quellen zur Energieversorgung für den Zeitraum bis 2030 prognostiziert.^[3]

Das Szenario sagt einen jährlichen Anstieg des Primärenergiebedarfs um 1,5 % voraus. Dies entspricht einem Anstieg des jährlichen Bedarfs von 12 Milliarden Tonnen Öläquivalent im Jahr 2007 auf 16,8 Milliarden Tonnen Öläquivalent im Jahr 2030. Der Großteil dieses Anstiegs entfällt dabei auf aufstrebende Entwicklungsländer wie China oder Indien.^[3]

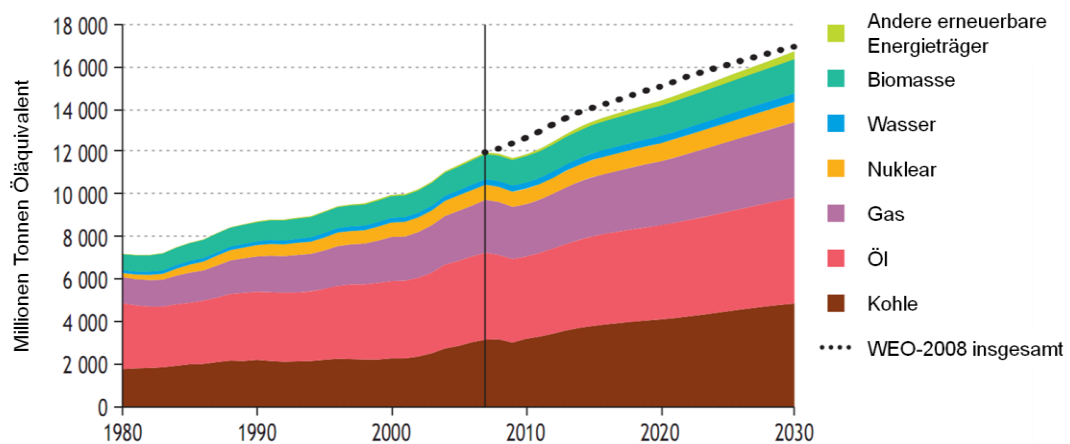


Abbildung 2-1: Weltweiter Primärenergiebedarf in Millionen Tonnen Öläquivalent im Referenzszenario der IEA (Modifizierte Darstellung von: World Energy Outlook 2009 © OECD/IEA 2009, figure 1.1, Seite 75^[3])

Weiterhin prognostiziert das Szenario, dass auch in den kommenden Jahren der Anteil von Energie aus fossilen Brennstoffen (Erdöl, Erdgas, Kohle) nicht signifikant sinken und somit in absoluten Werten sogar weiter steigen wird. Sollte dieses Szenario eintreten, hätte dies weitreichende Implikationen für Mensch und Umwelt.^[3]

Mit der Energieerzeugung aus fossilen Brennstoffen geht die Emission von Treibhausgasen, hauptsächlich von Kohlenstoffdioxid, einher. Grundsätzlich erwärmt sich die Erdatmosphäre umso stärker und ist der anthropogene Klimawandel umso ausgeprägter, je größer der Ausstoß an Treibhausgasen ist. Damit verbunden sind der Anstieg des Meeresspiegels, unvorhersehbare Klimaänderungen, eine steigende Gefahr

von Extremwetterlagen und die Beeinflussung von Ökosystemen, was auch weitreichende Konsequenzen für die Menschheit nach sich zieht. Da es sich um einen komplexen Prozess mit einer Vielzahl an Einflussgrößen handelt, sind die tatsächlichen Folgen nur schwierig vorherzusehen.^[3,12] Weitgehende Einigkeit besteht allerdings darin, dass der globale Temperaturanstieg 2 °C nicht überschreiten sollte, um gravierende Folgen zu vermeiden. Dies würde bei einer Entwicklung entsprechend dem Referenzszenario nicht gelingen.^[3,12]

Über den Klimawandel hinaus bewirken die Verbrennungsprodukte fossiler Brennstoffe auf lokaler und regionaler Ebene eine zunehmende Luftverschmutzung, durch die Gesundheit und Umwelt beeinträchtigt werden. Problematisch sind hierbei insbesondere Schwefeldioxid, Stickoxide und Feinstaub.^[3]

Ein weiterer bedeutungsvoller Aspekt, insbesondere für Nationen und Staatengemeinschaften mit nur geringen oder ohne eigene Vorkommen, ist bei fortwährender Abhängigkeit von fossilen Energieträgern die Versorgungssicherheit mit Energie. Diese könnte in Zukunft durch politische oder marktwirtschaftliche Entwicklungen gefährdet werden. Insbesondere für die Versorgung mit Rohöl und Erdgas wird eine steigende Abhängigkeit von einigen wenigen Staaten erwartet.^[3,4] Weiterhin werden die fossilen Energieträger auch als Rohstoffe für wichtige Werkstoffe wie z.B. Kunststoffe benötigt, was bei fortdauerndem Abbau der limitierten Lagerstätten zu Engpässen führen könnte.^[14]

Angesichts der drohenden unkalkulierbaren Konsequenzen für den gesamten Planeten ist es unumgänglich, den Einsatz von fossilen Brennstoffen zur Energieerzeugung möglichst schnell zu reduzieren. Dazu muss zum einen der Energieverbrauch durch Effizienzsteigerungen gesenkt werden, zum anderen müssen Alternativen zur Energieerzeugung aus fossilen Brennstoffen verstärkt genutzt werden.^[4,12]

Während die Kernenergie aufgrund der mit ihr verbundenen Risiken kritisch zu betrachten ist, erlauben sogenannte „erneuerbare“ Energieträger eine nachhaltige Energieerzeugung weitgehend ohne schädliche Nebeneffekte.^[4] Erneuerbare Energien werden aus Wind, Biomasse, Wasser, Sonnenstrahlung, Geothermie, den Gezeiten und Wellen bezogen.^[15]

Damit fossile Brennstoffe als Energiequelle in signifikantem Maßstab durch regenerative Energiequellen ersetzt werden können, ist es notwendig, dass unterstützende politische Maßnahmen weltweit intensiviert werden und die Infrastruktur den geänderten Anforderungen einer auf regenerativen Energien basierenden Versorgung angepasst wird. Gleichzeitig ist aber auch die Wissenschaft gefordert, Technologien zur Nutzung regenerativer Energiequellen zu entwickeln und zu optimieren, sie kostengünstiger zu machen und ihre Anwendungsmöglichkeiten zu erweitern.^[3,4,12]

2.2 Sonnenenergie – Prinzipien, Technologien und Anwendungen

Die Sonne strahlt mit einer Leistung von 166.000 TW auf unsere Erde ein, wovon etwa die Hälfte von Wolken absorbiert oder in den Weltraum zurückreflektiert wird. Die verbleibende Leistung übertrifft den derzeitigen Energiebedarf der Menschheit von 15 TW um mehr als das 5.000-fache.^[14] Diese immense, in menschlichen Maßstäben niemals versiegende Energiemenge offenbart das gewaltige Potential, das in der Nutzung der Sonnenenergie liegt, um eine nicht auf fossilen Brennstoffen aufbauende weltweite Energieversorgung zu realisieren.

2.2.1 Eigenschaften der Sonnenstrahlung

Im Inneren der Sonne wird Wasserstoff zu Helium fusioniert, wodurch große Mengen an Energie frei werden. Mit einem Spektrum, das näherungsweise dem eines schwarzen Körpers bei einer Temperatur von 5800 K entspricht und das sich vom kurzwelligeren infraroten über den sichtbaren bis in den energiereichen ultravioletten Wellenlängenbereich erstreckt, gibt die Sonne elektromagnetische Strahlung in den Weltraum ab. In einer Entfernung von 150 Millionen Kilometern – der Entfernung der Sonne zur Erde – beträgt die Strahlungsintensität ungefähr $1360 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$. Dieser Wert wird auch als Solarkonstante bezeichnet.^[1] In der Realität ist die Strahlungsintensität allerdings geringen Schwankungen in Abhängigkeit von der Sonnenaktivität und der Position der Erde auf ihrer Umlaufbahn um die Sonne unterworfen.^[2]

Das Spektrum der Strahlung, die die Erdoberfläche erreicht, weicht von dem außerhalb der Atmosphäre ab, da die Erdatmosphäre wie ein optischer Filter wirkt. Die Strahlung wird in Abhängigkeit von der Wellenlänge unterschiedlich stark von atmosphärischen Bestandteilen wie Staub, Wasserdampf, Kohlenstoffdioxid und Ozon absorbiert und gestreut.^[1,2,7] Entscheidend für das Ausmaß der Abschwächung sind die Konzentrationen der atmosphärischen Bestandteile und die Weglänge der Sonnenstrahlung in der Atmosphäre. Die Weglänge wiederum ist vom Lichteinfallswinkel der Sonne abhängig. Weiterhin von Bedeutung ist die lokale Bewölkung, die hauptsächlich Lichtstreuung verursacht.^[2] Abbildung 2-2 stellt das Spektrum außerhalb der Atmosphäre und ein beispielhaftes Spektrum auf der Erdoberfläche dar.

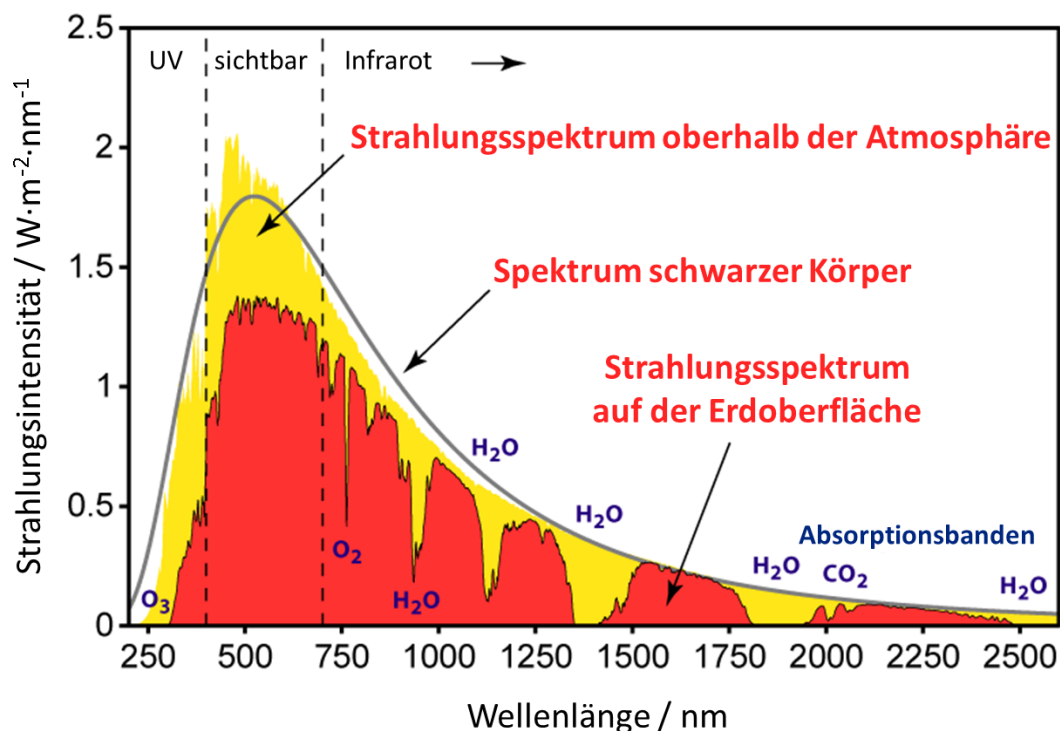


Abbildung 2-2: Spektrum der Sonnenstrahlung (Darstellung modifiziert nach Lit.^[16])

Die insgesamt auf eine betrachtete Fläche auftreffende Strahlung ist die Summe aus der Direktstrahlung, diffuser Strahlung aus der Atmosphäre und vom Boden reflektierter Strahlung. Neben den temporären Einflussgrößen wie Wetter, atmosphärischer Zusammensetzung und Lichteinfallswinkel haben auch die geographische Position und die Orientierung der Fläche in Relation zur Sonne Einfluss auf die einfallende Strahlung.^[2]

Die tatsächliche Intensität ist stark abhängig vom Breitengrad, der Höhenlage, der Jahreszeit, der Tageszeit und dem tatsächlichen Wetter. Gute Bedingungen bezüglich Lichtintensität, Sonnenstunden und saisonalen Schwankungen sind in den tropischen Breitengraden gegeben. In Äquatornähe erreicht die direkte Strahlung bei wolkenlosem Himmel zur Mittagszeit Intensitäten von $1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$.^[1] So wird in Nairobi ($1^{\circ}16'58''$ südlicher Breite) eine Einstrahlung von durchschnittlich $5650 \text{ Wh}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ erreicht^[17], im Vergleich zu $2620 \text{ Wh}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ in Hannover ($52^{\circ}23'3''$ nördlicher Breite).^[18]

Nutzung der Sonnenenergie

Die auf die Erde einstrahlende Sonnenenergie kann entweder in Wärmeenergie oder direkt in elektrische Energie umgewandelt werden. Die Nutzung als Wärmequelle umfasst u.a. die Warmwassererzeugung, die Gebäudetemperierung (z.B. von Niedrigenergie- und Passivhäusern) und die Stromerzeugung mittels generatorgekoppelter Sonnenkollektoren. Die direkte Erzeugung von elektrischer Energie unter Ausnutzung

der Sonnenstrahlung wird als Photovoltaik bzw. Solarzelltechnologie bezeichnet.^[1] Photovoltaik wird beim Ausbau regenerativer Energiequellen eine wichtige Rolle einnehmen, da mit ihr wie beschrieben potentiell große Elektrizitätsmengen erzeugt werden können und die Elektrizitätserzeugung vollständig emissionsfrei erfolgt. Zwar sind die Kosten für die Elektrizitätserzeugung mit Solarzellen aktuell noch höher als mit nicht-regenerativen Energiequellen, jedoch sinken die Kosten kontinuierlich und werden in der Zukunft konkurrenzfähig gegenüber anderen Energiequellen sein.^[2]

So betragen in den Vereinigten Staaten von Amerika im Jahr 2009 die durchschnittlichen Elektrizitätskosten $9,5 \text{ ¢} \cdot \text{kWh}^{-1}$. Diese Kosten werden zukünftig kontinuierlich steigen. Die Kosten für photovoltaisch erzeugte Elektrizität lagen im Jahr 2009 zwischen $23 \text{ und } 30 \text{ ¢} \cdot \text{kWh}^{-1}$, mit einer fallenden Tendenz. Eine Kostenparität könnte gegen Ende des aktuellen Jahrzehnts erreicht werden.^[19]

2.2.2 Photovoltaik

2.2.2.1 Grundlagen

Der Begriff Photovoltaik ist aus dem griechischen „photos“ für Licht und der SI-Einheit der elektrischen Spannung, dem Volt, zusammengesetzt.^[1] Das erste Mal beschrieben wurde der photovoltaische Effekt im Jahr 1839 von Alexandre-Edmund Becquerel, der einen elektrischen Ladungsfluss bei der Bestrahlung von symmetrisch angeordneten Metallplatten sowie silberhalogenidbeschichteten Metallplatten beobachtete.^[20]

Als Voraussetzung für die Energiegewinnung müssen Solarzellen Licht absorbieren und die damit aufgenommene Energie transportieren können: Bei Lichteinstrahlung in eine lichtabsorbierende Schicht werden durch die Energie der absorbierten Photonen Elektronen in höhere Energieniveaus angeregt. Potentialbarrieren verhindern den direkten Rückfall der Elektronen in den ursprünglichen Zustand, wodurch die Elektronen einen externen Stromkreis durchlaufen müssen, um in ihren Ausgangszustand zurückzukehren.^[5,21] In diesem Schritt wird die elektrische Energie gewonnen.

In konventionellen Solarzellen werden die notwendigen Bedingungen geschaffen, indem zwei Halbleiterschichten in Form eines p-n-Kontakts kombiniert werden. Als Halbleiter werden Stoffe bezeichnet, in denen Valenz- und Leitungsband durch eine Bandlücke mit einer Energie $E_g < 4 \text{ eV}$ voneinander getrennt sind. Durch Energiezufuhr können Elektronen vom Valenzband (VB) in das Leitungsband (LB) übertragen werden. Abhängig von den Eigenschaften des Halbleiters kann dieser die erzeugten Elektronen im Leitungsband und die Elektronenlöcher im Valenzband entweder gleichermaßen gut oder eine der beiden Spezies bevorzugt leiten. Während in einer n-typischen Schicht der Transport von Elektronen begünstigt ist, werden in einer p-typischen Schicht positive Ladungen bzw. Elektronenlöcher bevorzugt transportiert. Elektronen-Loch-Paare, die in der Nähe des p-n-Kontakts durch Lichtabsorption gebildet werden, werden durch das vorherrschende elektrische Feld getrennt und zu den Kontakten auf den beiden äußeren Seiten der p-n-Schicht transportiert. Damit Elektronen aus dem

Valenz- in das Leitungsband angeregt werden können, muss die Energie der absorbierten Photonen größer sein als die Bandlückenenergie E_g .^[5,22]

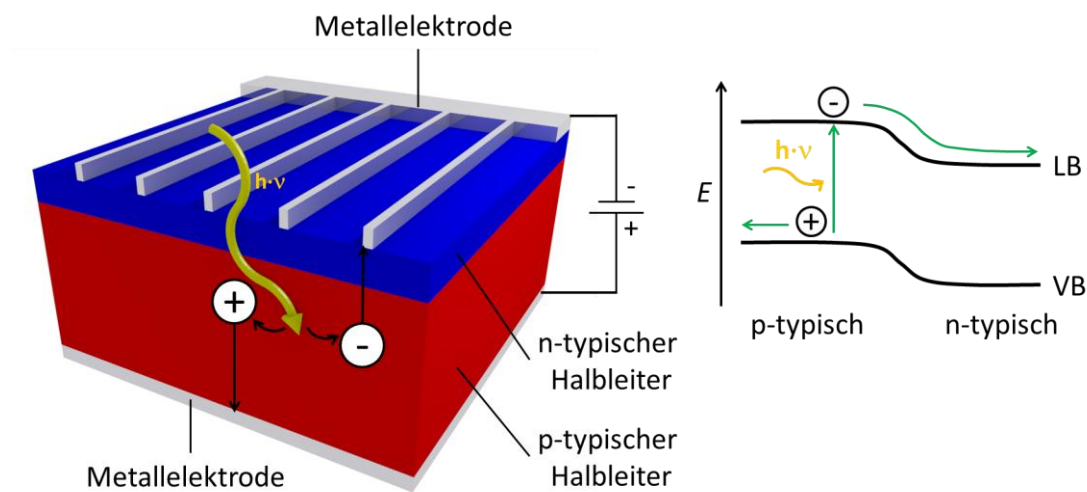


Abbildung 2-3: Schematischer Aufbau und Funktionsprinzip einer konventionellen Solarzelle mit p-n-Kontakt (Darstellung nach Lit.^[2,23])

2.2.2.2 Strom-Spannungs-Charakteristik

Durch die Bildung und Separierung von Ladungsträgern in einer Solarzelle werden ein Strom und eine Spannung erzeugt. Strom-Spannungs-Kennlinien von Solarzellen zeigen typischerweise ein diodenartiges Verhalten. Aus Kennlinien, die unter Belichtung bei bekannter Lichtintensität aufgenommen werden (Abbildung 2-4), können mehrere Kenndaten ermittelt werden, durch die Solarzellen charakterisiert und miteinander verglichen werden können. Dies sind die Kurzschlussstromdichte J_{sc} , die Leerlaufspannung U_{oc} , der Füllfaktor FF und der Wirkungsgrad η .^[24]

Da der Photostrom, den die Solarzelle erzeugt, näherungsweise proportional zur bestrahlten Fläche der Solarzelle ist, wird üblicherweise die Photostromdichte angegeben. Als Fläche können dabei die Gesamtfläche der Solarzelle, die Aperturfläche oder die designierte Bestrahlungsfläche zu Grunde gelegt sein. Die Aperturfläche umfasst alle wesentlichen Bestandteile der Solarzelle einschließlich von Leiterbahnen, aber keine nichtfunktionellen Bestandteile wie z.B. den Rahmen. Die designierte Bestrahlungsfläche bezieht sich nur auf die Fläche, die der Lichtabsorption dient.^[25]

Die größtmögliche Photostromdichte wird unter Kurzschlussbedingungen erreicht, wenn dem Stromfluss keine äußere Spannung entgegengesetzt ist, die Spannung also $U = 0 \text{ V}$ beträgt. Die Photostromdichte an diesem Punkt wird als Kurzschlussstromdichte J_{sc} bezeichnet.^[26]

Ist der äußere Stromkreis geöffnet, stellt sich die maximal erreichbare Spannung ein. Bei dieser Leerlaufspannung U_{oc} beträgt die Photostromdichte folglich $J = 0 \text{ A cm}^{-2}$.^[26]

Die Leistungsdichte P der Solarzelle an einem Punkt auf der Kennlinie ist durch das Produkt aus Photostromdichte J und Spannung U gegeben.^[26]

$$P = U \cdot J \tag{2-1}$$

Der Punkt maximaler Leistung (engl. maximum power point, MPP) auf der Kennlinie wird durch

$$P_{max} = U_{MPP} \cdot J_{MPP} \tag{2-2}$$

beschrieben. Die Lage des MPP bestimmt den Füllfaktor FF , der das Verhältnis der Leistungsdichte am MPP zum Produkt aus Kurzschlussstromdichte J_{SC} und Leerlaufspannung U_{OC} charakterisiert.

$$FF = \frac{U_{MPP} \cdot J_{MPP}}{U_{OC} \cdot J_{SC}} \tag{2-3}$$

Je näher der Füllfaktor FF dem Wert Eins entspricht, desto mehr entspricht die Form der Kennlinie einer idealen Diodencharakteristik. Bei einem hohen Füllfaktor verursacht erst eine hohe Spannung nahe U_{OC} , durch die ein dem Photostrom entgegen gerichteter Strom induziert wird, einen Abfall des Photostroms. Ein niedriger Füllfaktor kann z.B. durch einen hohen Serienwiderstand oder Verlustströme durch Rekombination in der Solarzelle verursacht werden.^[7,24,26]

Der Wirkungsgrad η gibt an, welcher Anteil der eingestrahlten Lichtenergie von der Solarzelle in nutzbaren elektrischen Strom umgewandelt werden kann. Er entspricht dem Verhältnis der maximalen Leistungsdichte P_{max} zur eingestrahlten Lichtintensität Φ und ist die wichtigste Kenngröße einer Solarzelle. P_{max} und Φ werden in den Einheiten $W \cdot m^{-2}$ oder $mW \cdot cm^{-2}$ verwendet.

$$\eta = \frac{P_{max}}{\Phi} \tag{2-4}$$

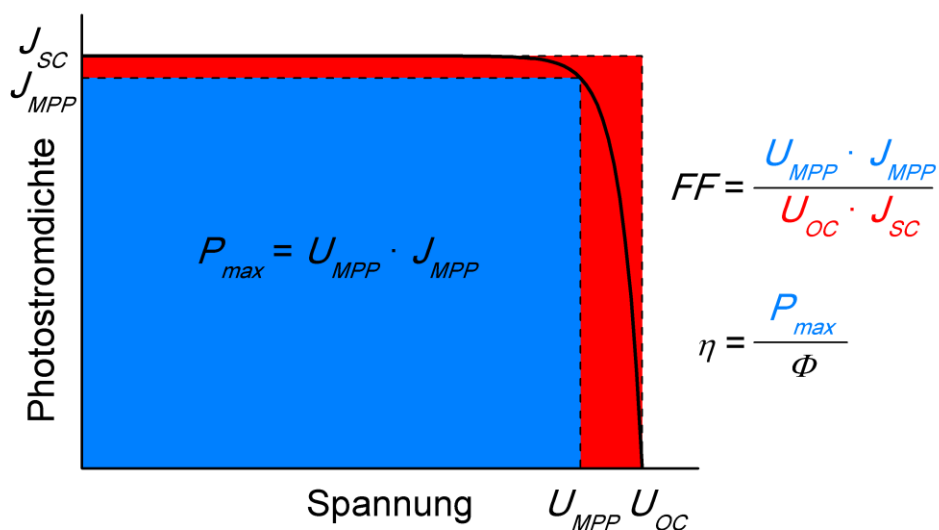


Abbildung 2-4: Strom-Spannungs-Kennlinie mit charakteristischen Kenndaten

Die Berechnung des theoretisch erreichbaren Wirkungsgrades von Solarzellen basiert auf dem Shockley-Queisser-Ansatz, dem thermodynamische Gesetzmäßigkeiten zu Grunde liegen.^[27] Der Wirkungsgrad wird im Wesentlichen begrenzt durch die Transmission von Photonen, deren Energie niedriger ist als die Bandlückenenergie der Absorberschicht, und durch die thermische Relaxation von Ladungsträgern, die von Photonen mit höheren Energien als der Bandlückenenergie erzeugt wurden.^[28] Unter Standardbedingungen kann von einer einzelnen Solarzelle bei einer Bandlückenenergie E_g von 1,38 eV theoretisch ein Wirkungsgrad von 33,8 % erreicht werden. Eine Überschreitung dieses Limits ist durch die Stapelung mehrerer Solarzellen, die in unterschiedlichen Wellenlängenbereichen sensitiv sind, erreichbar. Solche Kombinationen werden als Tandemzellen bezeichnet.^[28-31]

2.2.2.3 Messmethoden für Strom-Spannungs-Kennlinien

Wie in Abschnitt 2.2.1 beschrieben, weicht das Spektrum der Sonnenstrahlung auf der Erde von dem eines idealen schwarzen Körpers ab. Außerdem wandeln Solarzellen die Strahlung nicht über den gesamten nutzbaren Spektralbereich mit der gleichen Effektivität um, sondern weisen eine spektrale Empfindlichkeit auf. Um dem Rechnung zu tragen, wurden Referenzspektren entwickelt, denen Lichtquellen bei der Charakterisierung von Solarzellen möglichst gut entsprechen müssen. Die Verwendung von standardisierten Spektren für die Ermittlung der Kenndaten ermöglicht den Vergleich von Solarzellen untereinander.^[2,31]

Die Benennung von Spektren folgt in diesem Zusammenhang dem Winkel, unter dem das Sonnenlicht auf die Erdoberfläche auftrifft. Der Lichteinfallswinkel ϕ steht in direktem Zusammenhang mit der Strecke, auf der das einfallende Licht die Atmosphäre durchqueren muss. Sie wird durch die sogenannte Luftmasse (engl. air mass, AM) beschrieben, die sich nach

$$AM = \frac{1}{\cos\phi} \quad (2-5)$$

berechnet. Ein kleinerer AM-Wert bedeutet dabei eine kürzere Weglänge des Lichts in der Atmosphäre und damit eine geringere Abschwächung der Lichtintensität. Das Spektrum des Sonnenlichts außerhalb der Atmosphäre (extraterrestrisch) wird als AM 0-Spektrum bezeichnet.^[7]

Für Solarzellmessungen wird standardmäßig das globale AM 1.5-Spektrum (AM 1.5 G) zu Grunde gelegt, für das ein Lichteinfall unter einem Winkel von $48,2^\circ$ auf eine Fläche mit einem Neigungswinkel von 37° angenommen wird. Es ist auf eine Lichtintensität von $1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ bzw. $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ normiert. Neben der direkten Sonneneinstrahlung wird auch das durch atmosphärische Streuung diffus einstrahlende Licht einbezogen.^[2,7]

Ein weiteres verbreitetes Referenzspektrum ist das direkte AM 1.5-Spektrum (AM 1.5 D), in welchem nur die Sonnenstrahlung im eigentlichen Lichtstrahl berück-

sichtigt wird. Es ist auf $900 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ bzw. $90 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ normiert. Es wird hauptsächlich für die Charakterisierung von Konzentratorzellen verwendet, da diese diffuse Strahlung nur zu einem geringen Anteil umsetzen können.^[2,31]

Die Standardbedingungen für Solarzellmessungen sehen weiterhin eine Modultemperatur von $25 \text{ }^\circ\text{C}$ vor.^[31]

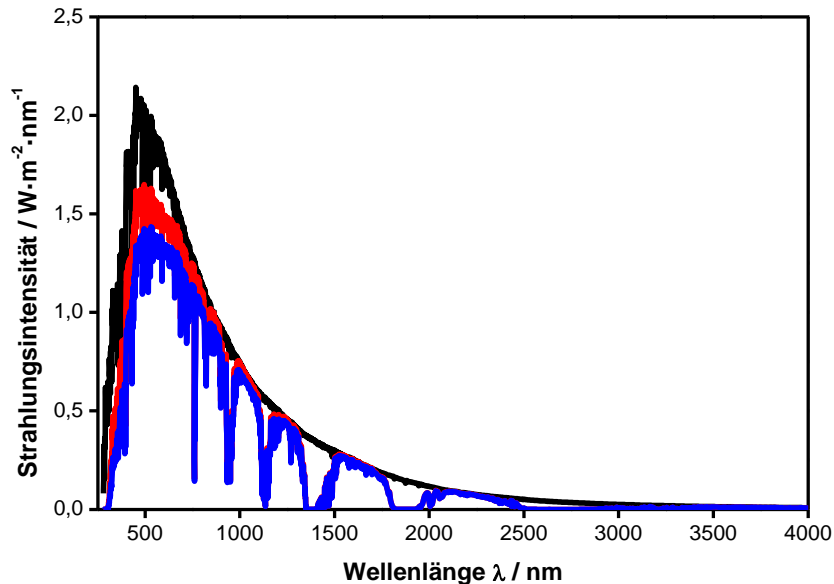


Abbildung 2-5: Referenzspektren nach ASTM G-173: Extraterrestrisches AM 0-Spektrum (—), globales AM 1.5-Spektrum (—) und direktes AM 1.5-Spektrum (—)^[32]

2.2.3 Flexible Solarzelltechnologien

Beim überwiegenden Teil der in Gebrauch befindlichen Solarzellen handelt es sich um stationäre, mit dem Elektrizitätsnetz verbundene Anlagen, die z.B. in Gebäude integriert sind. Um neue Anwendungsbereiche zu erschließen, wird die Herstellung flexibler Solarzellen intensiv erforscht. Flexible Solarzellen zeichnen sich durch ein geringes Gewicht, Bruchempfindlichkeit, Anpassbarkeit an verschiedenste z.B. gebogene Flächen und kurze energetische Amortisationszeiten aus. Mögliche Anwendungsgebiete sind die mobile Stromversorgung durch falt- oder rollbare Solarzellen in Gebieten ohne Elektrizitätsnetz, die teilweise Deckung des Energiebedarfs von Automobilen oder elektronischen Geräten durch Applikation auf deren Oberflächen oder die Integration in Kleidung.^[5,33,34]

Darüber hinaus können flexible Solarzellen grundsätzlich in Rolle-zu-Rolle-Prozessen hergestellt werden. Dies ermöglicht prinzipiell höhere Durchsätze und eine Kostenreduktion im Vergleich zu Chargenprozessen.^[5,33]

Flexible Solarzellen können folglich durch ihre vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten und ihre potentiell niedrigen Kosten einen wichtigen Beitrag zur Erlangung einer

nachhaltigen Energiewirtschaft leisten. Damit stellen flexible Solarzellen auch kommerziell einen lukrativen Zukunftsmarkt dar.

Generell basieren flexible Solarzellen auf Dünnschichttechnologien und verwenden Metall- oder Kunststofffolien als Träger.^[33] Von Bedeutung sind dabei anorganische Dünnschicht solarzellen, organische Solarzellen und farbstoffsensibilisierte Solarzellen.^[5]

Als Dünnschichten können allgemein Schichten verstanden werden, deren Schichtdicke nicht mehr als einige Mikrometer beträgt.

2.2.3.1 Anorganische Dünnschicht solarzellen

Bei den anorganischen Dünnschichttechnologien finden amorphes Silicium, Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid (engl. copper indium gallium diselenide, CIGS), Cadmium-tellurid und Kupfer-Indium-Selenid Anwendung. Das Funktionsprinzip dieser Solarzellen ist angelehnt an das der konventionellen Solarzellen. Insbesondere CIGS-basierte Solarzellen erscheinen mit Wirkungsgraden von bis zu 20,3 % und der Möglichkeit einer druckbasierten und damit kostengünstigen Rolle-zu-Rolle-Herstellung vielversprechend.^[5,25,35] Für flexible CIGS-Solarzellen wurde bereits ein Wirkungsgrad von 18,7 % demonstriert.^[36]

Als problematisch könnte sich die begrenzte Verfügbarkeit von Indium erweisen. Auch die Verwendung toxischer Verbindungen wie z.B. Cadmiumselenid oder Cadmium-tellurid ist als nachteilig einzustufen.^[5]

2.2.3.2 Organische Solarzellen

Organische Solarzellen enthalten ein Donor- und ein Akzeptormaterial. Im Donormaterial, aus kleinen Molekülen oder konjugierten Polymeren bestehend, werden durch Lichtabsorption sogenannte Exzitonen erzeugt. Ein Exziton ist ein Elektronen-Loch-Paar, bei dem die attraktive Wechselwirkung deutlich stärker ausgeprägt ist als bei Elektronen-Loch-Paaren in klassischen anorganischen p-n-Kontakten. Die Exzitonen diffundieren zur Grenzfläche mit dem Akzeptormaterial, welches eine hohe Elektronegativität besitzt. Wenn das Elektron auf das Akzeptormaterial übergeht, während das Loch im Donormaterial verbleibt, besteht weiterhin eine Bindung zwischen Elektron und Loch über die Phasengrenze hinweg. Erst durch ein elektrisches Feld, das auf unterschiedlichen Potentialen der beiden Elektrodenmaterialien beruht, wird die Ladungstrennung erzwungen. Um einen hohen Wirkungsgrad zu erzielen, werden organische Solarzellen in der sogenannten „Bulk Heterojunction“-Struktur hergestellt. Hierbei interpenetrieren Donor- und Akzeptormaterial, um die Diffusionswege der Exzitonen zu minimieren und so vorzeitige Rekombination zu verhindern.^[5]

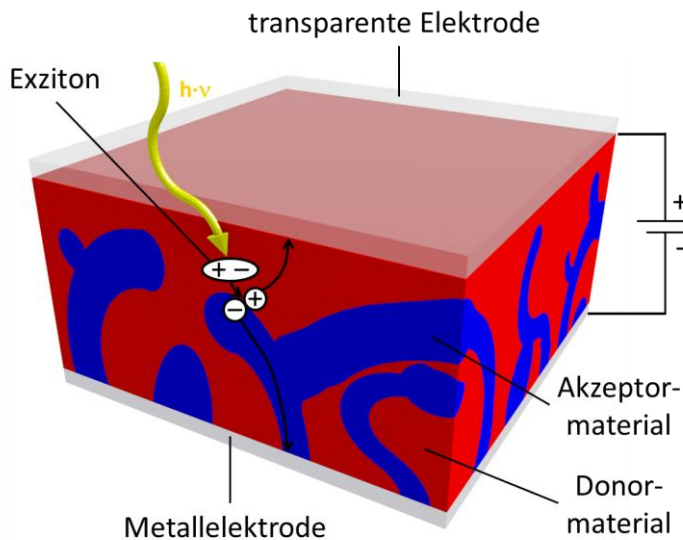


Abbildung 2-6: Schematische Darstellung einer organischen Solarzelle in der „Bulk Heterojunction“-Struktur (Darstellung nach Lit.^[5])

Vorteile organischer Solarzellen sind in erster Linie ihre einfache und kostengünstige Herstellung, da sie kontinuierlich in Rolle-zu-Rolle-Prozessen auf flexible Substrate aufgedruckt werden können. Reinraumtechnik ist hierbei nicht notwendig.^[5] Während die Wirkungsgrade organischer Solarzellen in den Anfangsjahren im Vergleich zu denen konkurrierender Solarzellkonzepte gering waren, konnten hier in der jüngsten Vergangenheit beachtliche Fortschritte erzielt werden. Der aktuelle Rekord liegt bei einem Wirkungsgrad von 10,0 %. Es ist allerdings nicht bekannt, ob es sich hierbei um flexible Solarzellen handelt.^[25,37]

Als problematisch können die nur in geringem Maße vorhandenen Kenntnisse über die Langzeitstabilität organischer Solarzellen angesehen werden.^[38]

2.2.3.3 Farbstoffsensibilisierte Solarzellen

Farbstoffsensibilisierte Solarzellen, oder kurz Farbstoffsolarzellen, sind Kernthema dieser Arbeit. Sie bedienen sich auf elegante Weise eines an die Photosynthese von Pflanzen, die ebenfalls Farbstoffe zur Lichtabsorption nutzen, angelehnten Funktionsprinzips.^[5] Eine detaillierte Beschreibung der Bestandteile und der Funktionsweise von Farbstoffsolarzellen erfolgt in Abschnitt 2.3. Ähnlich wie organische Solarzellen können sie sehr kostengünstig hergestellt werden. Auf starren Substraten werden Wirkungsgrade von maximal 12,3 % erreicht, womit gegenwärtig noch die Wirkungsgrade organischer Solarzellen übertroffen werden.^[8] Vorteile gegenüber anderen Solarzelltechnologien besitzen Farbstoffsolarzellen unter schwierigen Lichtverhältnissen, wie bei geringer Lichtintensität, geringem Lichteinfallswinkel oder diffusem Licht. Unter solchen Bedingungen erzielen sie noch vergleichsweise hohe Wirkungsgrade.^[5] Dadurch eignen sie sich auch für Anwendungen im Inneren von Gebäuden. Als

Besonderheit können Farbstoffsolarzellen semitransparent hergestellt werden, mit flexibler Formgebung und, in Abhängigkeit vom verwendeten Farbstoff, Färbung. Diese Eigenschaft nutzend wird unter anderem die fassadenintegrierte Verwendung von Farbstoffsolarzellen anvisiert.^[5,39]

Eine für kommerzielle Anwendungen ausreichende Langzeitstabilität – in den Anfangsjahren der Entwicklung von Farbstoffsolarzellen noch kritisch – kann mittlerweile auf glasbasierten Substraten beim Einsatz geeigneter Zelldesigns, Halbleitermaterialien, Farbstoffe und Elektrolyte anscheinend erreicht werden.^[5,7,40,41]

Flexible Farbstoffsolarzellen auf Basis von Metallfolien, die damit allerdings nicht transparent sind, erreichen maximal einen Wirkungsgrad von 8,6 %^[42], für semitransparente flexible Solarzellen wurden Wirkungsgrade von bis zu 7,6 %^[43] berichtet. Von dem Unternehmen G24 Innovations werden bereits flexible Farbstoffsolarzellen auf Metallfolienbasis in einem Rolle-zu-Rolle-Prozess serienmäßig hergestellt.^[5,44]

2.3 Farbstoffsensibilisierte Solarzellen

Im Folgenden wird ein Überblick zu farbstoffsensibilisierten Solarzellen gegeben, in dem auf die für diese Arbeit relevanten Themen genauer eingegangen wird. Ein umfassender Übersichtsartikel zu allgemeinen, mechanistischen, präparativen und materialspezifischen Themen wurde von Hagfeldt *et al.* zusammengestellt.^[7] Zu flexiblen Farbstoffsolarzellen haben Toivola *et al.*^[45] sowie Hashmi *et al.*^[46] zusammenfassende Artikel angefertigt.

2.3.1 Historie

Das Konzept der photoelektrochemischen Zelle, in welcher ein Halbleitermaterial in Kontakt mit einem Elektrolyten steht, wurde bereits seit den 1960er Jahren verfolgt. Auch die Anwendung der Farbstoffsensibilisierung von Halbleitern zur Nutzung des sichtbaren Spektralbereichs ist bereits seit längerer Zeit bekannt. Die erhaltenen Photoströme und damit Wirkungsgrade waren allerdings gering.^[6,47,48] Eine gesteigerte Aufmerksamkeit erfuhren photoelektrochemische Zellen erst, als der Wirkungsgrad von Michael Grätzel Anfang der 90er Jahre signifikant gesteigert werden konnte. Der Schlüssel hierzu war die Adsorption eines Ruthenium-Farbstoffs auf einer nanopartikulären TiO₂-Schicht mit einer sehr hohen spezifischen Oberfläche. Dies wird als Beginn der rasanten Ausweitung der Farbstoffsolarzellenforschung gesehen. Als wesentlicher Vorteil wurden und werden die potentiell günstigen Herstellungskosten angesehen, die auf den größtenteils kostengünstigen Bestandteilen und den niedrigen Prozesstemperaturen von maximal 450 °C beruhen.^[6,49]

Nachdem 1991 durch die Grätzel-Arbeitsgruppe bereits ein beachtlicher Wirkungsgrad von 7,12 % berichtet wurde, konnte dieser in den Folgejahren schnell auf über 10 % gesteigert werden.^[48,49] Danach stagnierte der maximal erreichte Wirkungsgrad allerdings für mehrere Jahre bei knapp über 11 %.^[29,50] Erst 2011 konnte der Wirkungsgrad, wiederum unter Beteiligung der Grätzel-Arbeitsgruppe, durch Verwendung neuartiger Farbstoffe und eines neuen Redox-Systems auf über 12 % gesteigert werden.^[8] Da die nun vorgestellten Farbstoffe und Redox-Elektrolyten viele Ansatzpunkte für weitergehende Forschung aufzeigen, ist für die Zukunft mit weiteren Steigerungen des Wirkungsgrads zu rechnen.

2.3.2 Aufbau und Funktionsprinzip

Die grundlegenden Komponenten einer Farbstoffsolarzelle sind die Photoanode, die Gegenelektrode und der Elektrolyt zwischen den beiden Elektroden.^[6,7,51,52] Der schematische Aufbau ist in Abbildung 2-7 dargestellt.

Die Elektroden basieren in der Regel auf Glas- oder auf Kunststofffoliensubstraten, die mit einem transparenten leitfähigen Oxid (z.B. Indiumzinnoxid oder fluordotiertes Zinnoxid) beschichtet sind, oder aber auf Metallfoliensubstraten. Auf der Photoanode ist eine oxidische n-typische Halbleiterdünnschicht mit einer hohen spezifischen Ober-

fläche aufgebracht. Am häufigsten werden hier gesinterte nanopartikuläre TiO_2 -Schichten verwendet. Auf der Halbleiterschicht ist eine Monolage des Sensibilisatorfarbstoffs adsorbiert. Der flüssige Elektrolyt enthält ein Redox-System, meistens aus Iodid/Triiodid. Die Gegenelektrode ist mit einem Katalysatormaterial beschichtet, am gebräuchlichsten ist hier Platin.^[6,7,51,52] Sofern die Photoanode auf einem transparenten Substrat basiert, erfolgt die Beleuchtung der Solarzelle durch die Photoanode.

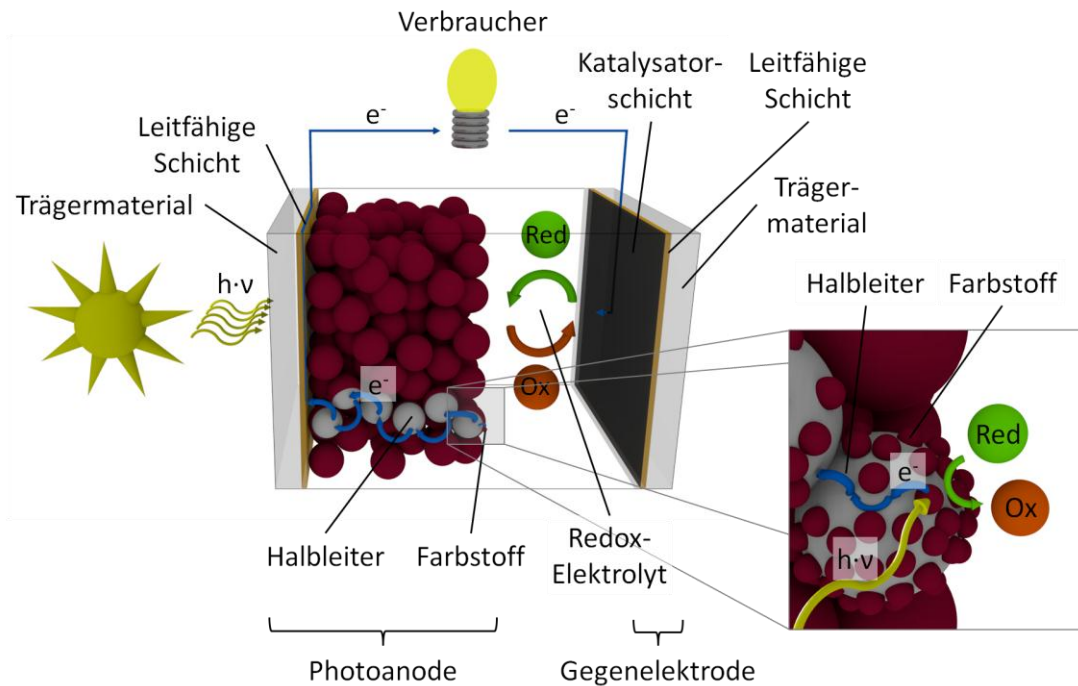


Abbildung 2-7: Schematische Darstellung der Farbstoffsolarzelle

Durch die Absorption einstrahlender Photonen können die Farbstoffmoleküle elektronisch angeregt werden. Aus dem angeregten Zustand erfolgt die Injektion eines Elektrons in das Leitungsband (LB) des Halbleiters. Die Injektion verläuft schnell im Vergleich zur Lebensdauer des angeregten Zustands, was maßgeblich für eine effektive Quantenausbeute ist. Die oxidierten Farbstoffmoleküle werden durch das Redoxsystem im Elektrolyten regeneriert. Die in den Halbleiter injizierten Elektronen bewegen sich durch Diffusion zur leitfähigen Schicht des Photoanodensubstrats. Nach Passage des externen Stromkreises reduzieren die Elektronen an der Gegenelektrode unter Mitwirkung eines Katalysatormaterials die oxidierte Spezies des Redoxsystems. Die oxidierten bzw. reduzierten Redoxspezies bewegen sich durch Diffusion zur Gegenelektrode bzw. Photoanode. Somit entsteht ein regenerativer Kreislauf ohne irreversible chemische Umsetzung einer Komponente.^[6,7]

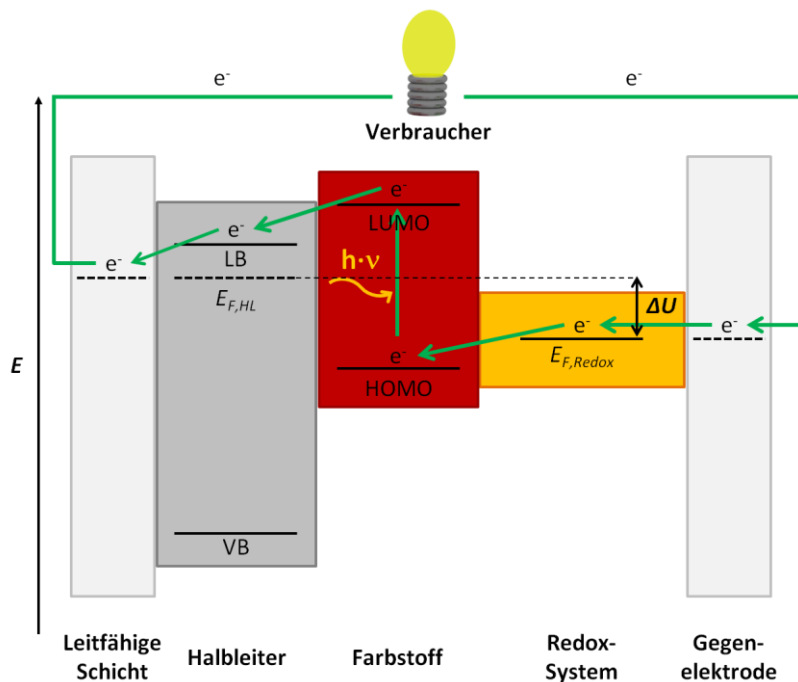


Abbildung 2-8: Vereinfachte Darstellung der Energieniveaus in einer Farbstoffsolarzelle^[6,7]

Wie aus dem Schema der Energieniveaus in Abbildung 2-8 ersichtlich, müssen die relativen Lagen der Energieniveaus der einzelnen Komponenten aufeinander abgestimmt sein. Innerhalb einzelner Phasen können sich Potentialprofile ausbilden, was in dieser Darstellung der Übersichtlichkeit halber nicht berücksichtigt ist.

Das niedrigste unbesetzte Molekülorbital des Farbstoffs (engl. lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) muss energetisch um mindestens 0,3 eV höher positioniert sein als das Leitungsband des Halbleiters, damit eine ausreichende Triebkraft für die Elektroneninjektion aus dem angeregten Zustand des Farbstoffs in das Leitungsband gegeben ist. Das Fermi-Niveau $E_{F,Redox}$ des Redox-Systems muss energetisch zwischen dem Leitungsband des Halbleiters und dem höchsten besetzten Molekülorbital (engl. highest occupied molecular orbital, HOMO) des Farbstoffs liegen, damit der Elektrolyt Elektronen an der Gegenelektrode aufnehmen und an oxidierte Farbstoffmoleküle abgeben kann.^[6,7,24]

Die maximale Spannung, die von der Solarzelle erzeugt werden kann, wenn kein Strom fließt, entspricht der Differenz des Fermi-Niveaus des Halbleiters $E_{F,HL}$ und des Fermi-Niveaus der Redox-Systems $E_{F,Redox}$. Sie wird als Leerlaufspannung U_{OC} (engl. open circuit voltage) bezeichnet. Das Fermi-Niveau des Redox-Systems $E_{F,Redox}$ wird, der Nernst-Gleichung folgend, vom Standardpotential des Redox-Paares, der thermischen Energie und den Konzentrationen der oxidierten und reduzierten Spezies bestimmt. Die Lage des Fermi-Niveaus des Halbleiters $E_{F,HL}$ ist von der Lage der Leitungsbandkante, der thermischen Energie und dem Besetzungsverhältnis der energetischen Zustände des Leitungsbandes mit Elektronen abhängig. Mit steigender Lichtintensität

werden mehr Elektronen in den Halbleiter injiziert, wodurch das Besetzungsverhältnis zunimmt und das Fermi-Niveau $E_{F,HL}$, einem logarithmischen Zusammenhang folgend, energetisch angehoben wird. Damit wird auch die erzeugte Spannung diesem Zusammenhang folgend mit steigender Lichtintensität größer.^[7]

Der Strom, der in einer Farbstoffsolarzelle generiert werden kann, ist abhängig von der Quantenausbeute der relevanten Vorgänge: Entscheidend sind hier die Quantenausbeute der Lichtabsorption durch den Farbstoff η_{LH} , die Ausbeute der Elektroneninjektion in den Halbleiter η_{INJ} und die Sammelrate der erzeugten Ladungsträger η_{COL} . Alle drei Einflussgrößen können wellenlängenabhängig sein.^[53]

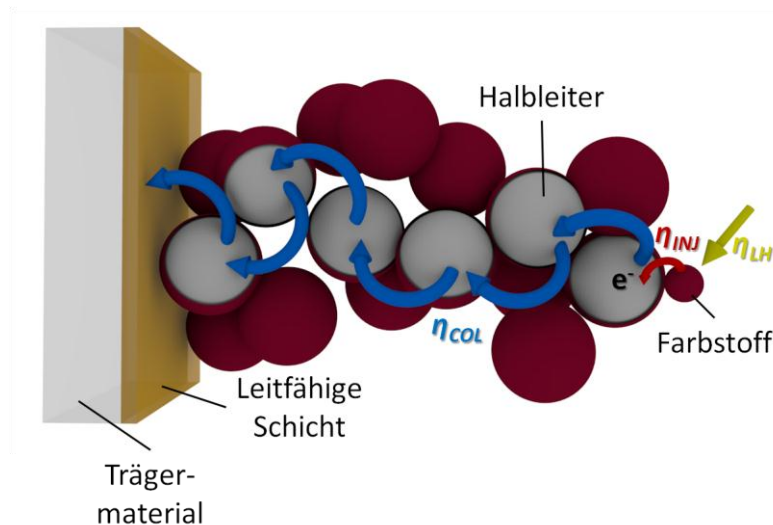


Abbildung 2-9: Relevante Prozesse für die Quantenausbeute (Darstellung nach Lit.^[53])

Die Quantenausbeute der Lichtabsorption η_{LH} ist stark abhängig von den optischen Eigenschaften der verschiedenen Komponenten der Solarzelle, die durchstrahlt werden müssen, bevor es zur Lichtabsorption kommt, sowie in besonderem Maße von den Absorptionseigenschaften der Farbstoffschicht. Hohe Quantenausbeuten können erreicht werden, wenn die Halbleiteroberfläche möglichst vollständig vom Farbstoff in einer Monolage bedeckt wird und der verwendete Farbstoff über einen möglichst breiten Wellenlängenbereich eine hohe Extinktion aufweist und damit in der Lage ist, einen großen Anteil der Sonnenstrahlung zu absorbieren.^[24,53]

Bei der Elektroneninjektion handelt es sich um einen komplexen Vorgang, dessen Effizienz von den Eigenschaften des Farbstoffs, der Oberflächenladung des Halbleiters und der Struktur der Halbleiter/Farbstoff/Elektrolyt-Grenzfläche abhängt. Für eine effektive Injektion ist es entscheidend, dass der Injektionsvorgang um mehrere Größenordnungen schneller abläuft als die konkurrierende Desaktivierung des angeregten Zustands des Farbstoffs.^[53,54]

Die Sammelrate der injizierten Elektronen wird dadurch begrenzt, dass ein Teil der Elektronen durch Rekombination mit dem Redoxsystem des Elektrolyten oder oxidier-

ten Farbstoffmolekülen verloren geht, bevor er zur leitfähigen Schicht diffundiert ist. Je länger sich ein Elektron im Halbleiter aufhält, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit, dass es der Rekombination unterliegt. Die Aufenthaltsdauer eines injizierten Elektrons hängt wesentlich davon ab, in welchem Abstand vom Substrat es erzeugt wird und wie hoch die Konzentration an Elektronenfallen im Halbleiter ist. Wenn die Substratoberfläche in direktem Kontakt zum Elektrolyten steht, können Elektronen hierüber durch Rekombination mit der oxidierten Redoxspezies verloren gehen.^[6,53]

Die genannten Rekombinationswege, durch die der Photostrom reduziert wird, sind in Abbildung 2-10 zusammengefasst.

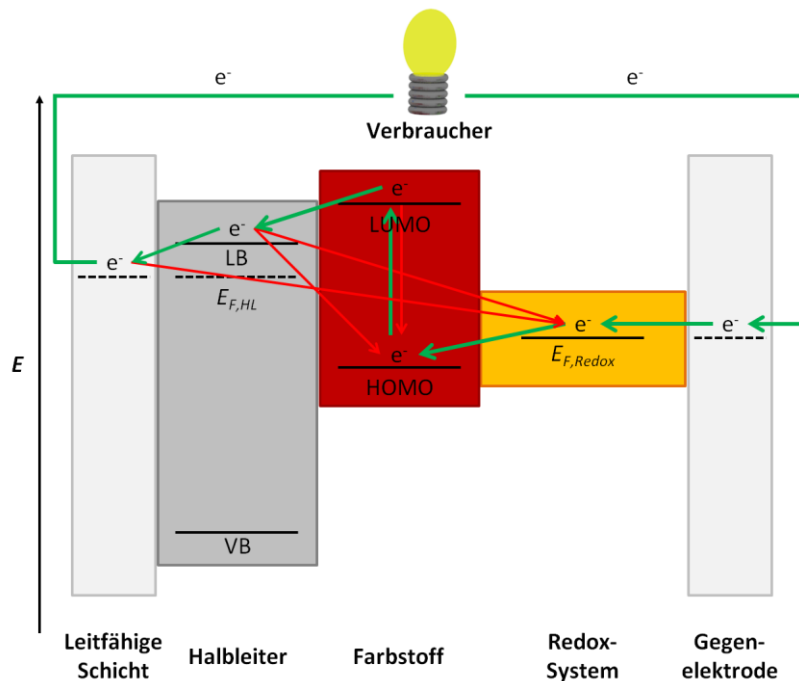


Abbildung 2-10: Ladungstransport (\rightarrow) und Verlustmechanismen (\rightarrow) in einer Farbstoffsolarzelle^[6,7]

2.3.3 Substratmaterialien

Die Substrate einer Farbstoffsolarzelle separieren diese von der Umgebung und dienen als Trägermaterial für die aufgetragenen funktionalen Dünnschichten. Darüber hinaus transportieren sie als Bestandteil der Photoanode photogenerierte Elektronen von der Halbleiterschicht zur äußeren Kontaktierung sowie als Gegenelektrodenbestandteil vom äußeren Kontakt zum Ort der Ladungsübertragung auf den Elektrolyten. Um den Spannungsabfall im Substrat gering zu halten, sollten die verwendeten Substrate einen möglichst geringen Flächenwiderstand aufweisen. ^[55,56] Sie sollten zudem undurchlässig für Sauerstoff und Wasser sein und eine möglichst hohe Stabilität besitzen. Weiterhin sollte das Substrat, durch das der Lichteinfall erfolgt, eine möglichst hohe Transmission aufweisen. Auch die Kosten des Substratmaterials sind

nicht zu vernachlässigen, da diese einen signifikanten Anteil der Materialkosten für Farbstoffsolarzellen ausmachen.^[46]

Um Rekombinationsverluste durch Elektronenübertragung vom Substrat auf den Elektrolyten zu verhindern, werden häufig dünne, aber dichte Halbleiterschichten als Sperrschichten auf das Photoanodensubstrat aufgebracht. Sie werden auch als blockierende Schichten bezeichnet.^[6,7]

2.3.3.1 Leitfähig beschichtete Glassubstrate

Das am häufigsten verwendete Substratmaterial für Farbstoffsolarzellen ist mit fluor-dotiertem Zinnoxid (engl. fluorine-doped tin oxide, FTO) beschichtetes Glas. Ein vergleichsweise niedriger Preis und eine hohe chemische und thermische Beständigkeit zeichnen es aus. Die Transmission von FTO-beschichteten Glassubstraten liegt üblicherweise bei ca. 80 % und es werden Flächenwiderstände unter $10 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ erreicht. Die Beschichtung von Gläsern mit FTO erfolgt in der Regel durch chemische Gasphasenabscheidung. Bei diesem Verfahren werden in einer Reaktionskammer Reaktandgase mit Sauerstoff oder Wasserdampf zusammengeführt, wodurch sich auf dem beheizten Substrat eine homogene Oxidschicht abscheidet.^[46,57]

Alternativen, die flexible Farbstoffsolarzellen mit den in Abschnitt 2.2.3 genannten Vorteilen ermöglichen, stellen Metallfolien und leitfähig beschichtete Kunststofffolien dar.^[46]

2.3.3.2 Metallfolien

Metallfolien besitzen sehr hohe elektrische Leitfähigkeiten, niedrige Permeabilitäten und hohe Temperaturbeständigkeiten. Als chemisch beständig gegenüber dem derzeit vorwiegend verwendeten Iodid/Triiodid-Elektrolyt-System haben sich Titan, Nickel und – mit Einschränkungen – Edelstahl erwiesen. Titan ist allerdings ein vergleichsweise teures Material.^[46]

Da Metallfolien lichtundurchlässig sind, können sie nur entweder als Photoanoden- oder Gegenelektrodenmaterial dienen, während das für die andere Elektrode verwendete Substrat transparent sein muss. Wenn die Beleuchtung bei Verwendung einer Metallfolie als Photoanodensubstrat durch die Gegenelektrode erfolgt, wird dies als rückseitenbelichteter Aufbau bezeichnet. Mit dieser Konfiguration verbunden sind erhöhte optische Verluste, da ein Teil des einstrahlenden Lichts durch Gegenelektrode und Elektrolyt absorbiert wird, bevor das Licht auf die farbstoffsensibilisierte Halbleiterschicht trifft.^[45,46]

Als technisch kompliziert gestaltet sich die Reihenschaltung von metallfolienbasierten Farbstoffsolarzellen, die zum Erreichen von in der Praxis nutzbaren Spannungen benötigt wird (sh. Abschnitt 2.3.9).^[45]

2.3.3.3 Leitfähig beschichtete Kunststofffolien

Leitfähig beschichtete Kunststofffolien basieren in der Regel auf Polyethylenterephthalat(PET)- oder Polyethylennaphtalat(PEN)-Folien, die mit Indiumzinnoxid (engl. indium tin oxide, ITO) beschichtet sind.^[45,46] Die Beschichtung mit ITO erfolgt durch Kathodenzerstäubung.^[58] Das Verfahren wird in Abschnitt 2.6.2 in Zusammenhang mit der Herstellung von Platin-Dünnschichten näher erläutert.

Kunststofffolien besitzen ein besonders niedriges Gewicht und eine für photovoltaische Anwendungen ausreichende Transparenz von ca. 80 %. Durch Beschichtung mit ITO können Flächenwiderstände von minimal $10 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ erreicht werden. Nachteilig sind die geringe Temperaturbeständigkeit von maximal 150 °C von PET bzw. 180 °C von PEN, die geringe mechanische Stabilität, eine verringerte Barrierewirkung gegenüber Wasser und Sauerstoff sowie langfristig die UV-Unbeständigkeit der Folien. Die geringe Temperaturbeständigkeit macht das Sintern von Photoanoden und Gegenelektroden unmöglich. Die keramischen ITO-Schichten sind selbst nicht flexibel, so dass diese bei Verformung der Solarzelle Schaden nehmen können.^[45,46,58]

Trotz der genannten Einschränkungen werden Farbstoffsolarzellen auf Basis von Kunststofffolien Marktchancen eingeräumt. Insbesondere für Innenanwendungen mit geringer klimatischer Belastung der Solarzellen könnten sie sich als geeignet erweisen. Durch hinreichend kostengünstige Produktion könnten verringerte Wirkungsgrade und Lebensdauern ausgeglichen werden.^[45]

2.3.4 Dichtungsmaterialien

Um Farbstoffsolarzellen an den Seiten abzudichten, sind geeignete Dichtungsmaterialien notwendig. Diese dienen gleichzeitig als Abstandshalter zwischen Photoanode und Gegenelektrode. Für glasbasierte Solarzellen werden häufig Glaslote verwendet, die auf die Substrate gedruckt werden können und die bei 600 °C gesintert werden. Für Kunststofffolien werden oft thermoplastische Filme verwendet, die Temperaturen von ca. 120 °C bei der Aufbringung benötigen.^[41,46]

In dieser Arbeit dienen auf synthetischem Kautschuk basierende Haftklebmassen, die bei Raumtemperatur aufgebracht werden können, als Dichtungsmaterialien.

2.3.5 Photoanodenmaterialien

Die nanostrukturierte Halbleiterschicht der Photoanode stellt die zentrale Komponente der Farbstoffsolarzelle dar, deren Eigenschaften entscheidend für den erreichbaren Wirkungsgrad sind. Für eine quantitative Lichtabsorption muss die Halbleiterschicht eine möglichst hohe Oberfläche zur Adsorption des Farbstoffs bereitstellen. Der Halbleiter selbst sollte transparent sein. Ein schneller Ladungstransport in der Schicht - abhängig von verwendetem Halbleiter, Kristallinität und Morphologie - ermöglicht hohe Sammelraten der injizierten Ladungsträger. Die Schichtmorphologie beeinflusst weiterhin die Zugänglichkeit der Halbleiterschicht für den Elektrolyten und damit die

Farbstoffregeneration. Wichtig sind ferner die Herstellungsbedingungen, insbesondere in Hinblick auf flexible Farbstoffsolarzellen.^[7,59]

2.3.5.1 Titandioxid

Seitdem Grätzel *et al.* 1991 mit nanopartikulären Titandioxid-Photoanoden der Durchbruch hin zu relevanten Wirkungsgraden gelang, ist TiO_2 das Photoanodenmaterial, das am häufigsten in Farbstoffsolarzellen verwendet wird und mit dem weiterhin die höchsten Wirkungsgrade erreicht werden.^[7,49]

Von TiO_2 existieren verschiedene Kristallmodifikationen. Die Modifikation Anatas besitzt die für Farbstoffsolarzellen günstigsten Eigenschaften. Im Vergleich zur thermodynamisch stabilen Rutil-Modifikation sind die Bandlücke größer und das Leitungsband energetisch höher positioniert. Die Bandlückenenergie E_g von Anatas beträgt 3,2 eV. Bezogen auf das Vakuumniveau sind Leitungsband- und Valenzbandkante bei Energien von ca. -4,2 eV bzw. -7,4 eV positioniert. Typische Elektronenmobilitäten in nanopartikulären Schichten betragen zwischen 0,1 und $4 \text{ cm}^2 \cdot \text{V} \cdot \text{s}^{-1}$.^[7,48,60]

Die nanopartikulären Schichten werden routinemäßig in Form einer Paste durch Doctor Blading (sh. Abschnitt 3.1.5.3) oder durch Siebdruck auf die Substrate aufgetragen. Durch Calcination bei ca. 450 °C werden wässrige und organische Pastenbestandteile entfernt und die TiO_2 -Partikel durch das Zusammensintern elektrisch miteinander verbunden. Die resultierenden Schichten bestehen üblicherweise aus 20 nm großen Partikeln, bei einer Schichtdicke von ca. 10 μm und einer Porosität von 50-60 %. Die Oberfläche ist dabei um etwa den Faktor 1000 größer als die einer kompakten Schicht. Häufig werden die Substrate mit dichten TiO_2 -Schichten als Sperrschichten beschichtet und Lichtstreuungsschichten mit deutlich größeren TiO_2 -Partikeln auf die Oberfläche der porösen Schichten aufgebracht. Nachträgliche Behandlungen mit TiCl_4 dienen dazu, die gesamte Struktur mit sehr dünnen und ultrareinen TiO_2 -Schichten zu überziehen. Damit können erhöhte Farbstoffbeladungen aufgrund höherer Oberflächenrauigkeiten, höhere Injektionseffizienzen durch Verschiebung der Leitungsbandkante und längere Elektronenlebensdauern in den TiO_2 -Schichten erreicht werden.^[7,61]

Neben nanopartikulären TiO_2 -Schichten wurde auch versucht, geordnete TiO_2 -Strukturen wie Nanostäbchen oder Nanoröhren zu verwenden, die Resultate waren denen nanopartikulärer Schichten allerdings bislang unterlegen.^[7]

Wenn die nanopartikulären TiO_2 -Schichten auf Metallfolien aufgebracht werden, um flexible Farbstoffsolarzellen herzustellen, sind auf Kunststofffolien basierende Gegenelektroden notwendig, um die in Abschnitt 2.3.3 erläuterte rückseitenbelichtete Konfiguration zu erhalten. Trotz der mit dieser Konfiguration einhergehenden optischen Verluste wurden auf diese Weise bereits Solarzellen mit einem Wirkungsgrad von 8,6 % erhalten. Die Photoanoden basierten hier auf Edelstahl.^[42] Mit Titan als Photoanodensubstrat wurden Wirkungsgrade bis zu 7,2 % erreicht.^[62] Die von G24 Innovations angebotenen flexiblen Farbstoffsolarzellen basieren ebenfalls auf Titan-

folien als Photoanodensubstrat. Für Module mit einer Fläche von 112 cm^2 wurde ein Wirkungsgrad von 2,91 % berichtet.^[63]

Um poröse TiO_2 -Schichten bei verringerten Temperaturen herzustellen, bei denen auch kunststofffolienbasierte Substrate eingesetzt werden können, sind im Wesentlichen zwei Verfahren bekannt^[7]: In einem Verfahren wird das Sintern der Partikel durch die Kompression von pulverförmigen TiO_2 -Schichten ersetzt. Yamaguchi *et al.* konnten mit dieser Methode auf ITO-PEN-Foliensubstraten einen Wirkungsgrad von 7,6 % demonstrieren.^[43] Eine Alternative hierzu ist, TiO_2 -Pasten zu verwenden, die bei Temperaturen von max. $150 \text{ }^\circ\text{C}$ vom Dispersionsmedium und von Additiven befreit werden können. Park *et al.* erreichten mit dieser Methode einen Wirkungsgrad von 2,55 %.^[64]

2.3.5.2 Zinkoxid

Nach Titandioxid ist Zinkoxid das zweitwichtigste Halbleitermaterial zur Verwendung in Farbstoffsolarzellen. Die Bandlückenenergie und die Positionen von Valenz- und Leitungsband von ZnO sind nahezu identisch zu denen von Anatas. Darüber hinaus besitzt ZnO mit $205\text{-}1000 \text{ cm}^2\cdot\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ eine deutlich höhere Elektronenmobilität als TiO_2 , wodurch prinzipiell höhere Sammelraten injizierter Elektronen zu erwarten sind. Unterschiedlichste kristalline ZnO -Morphologien sind in verschiedenen Niedrigtemperaturverfahren zugänglich, wodurch ZnO ein attraktives Material für kunststofffolienbasierte Farbstoffsolarzellen darstellt. Nachteilig gegenüber TiO_2 ist die vergleichsweise geringe chemische Stabilität von ZnO , durch die saure und basische Bedingungen verhindert werden müssen. So können Farbstoffe mit mehreren Carboxylgruppen zu einer teilweisen Auflösung von ZnO an der Oberfläche führen. Für rutheniumbasierte Farbstoffe wird außerdem eine langsamere Elektroneninjektion in das Leitungsband von ZnO als in das von TiO_2 berichtet.^[7,60,65,66]

Mit calcinierten nanopartikulären ZnO -Schichten, vergleichbar zu den herkömmlichen TiO_2 -Schichten, wurden auf Glassubstraten Wirkungsgrade bis zu 6,6 % erreicht.^[67]

Von Liu *et al.* wurden bindemittelfreie ZnO -Pasten auf ITO-PET-Foliensubstrate aufgebracht und nach dem Trocknen zur Oberflächenaktivierung mit Ammoniak nachbehandelt. Auf diese Weise konnten flexible Farbstoffsolarzellen mit einem Wirkungsgrad von 3,8 % erreicht werden.^[68]

Durch die elektrochemische Abscheidung von Hybridschichten können unter Zuhilfenahme von Templatsubstanzen quasikristalline ZnO -Schichten mit hoher Porosität hergestellt werden. Die Prozesstemperatur beträgt dabei lediglich $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Der Elektronentransport in diesen Schichten wird dadurch begünstigt, dass es keine interpartikulären Korngrenzen gibt. Auf Glassubstraten wurden Wirkungsgrade von maximal 5,6 % erreicht. Dieses Verfahren, das eine Grundlage dieser Arbeit bildet, wird in Abschnitt 2.5 detailliert erläutert.^[9,10]

Als attraktiv werden auch ZnO-Nanostäbchen und -röhren angesehen, die ebenfalls elektrochemisch hergestellt werden können. Durch ihr gerichtetes Wachstum und ihre hohe Kristallinität ist der Elektronentransport in ihnen sehr schnell. Auch werden solchen Morphologien Vorteile beim Einsatz fester oder gelförmiger Elektrolyte zugesprochen, da die Zugänglichkeit besser ist als bei nanoporösen Systemen. Die Wirkungsgrade von Farbstoffsolarzellen mit solchen ZnO-Morphologien sind bisher aber noch gering.^[7]

Wie im Falle TiO₂-basierter Photoanoden ist auch bei ZnO-basierten Photoanoden der Einsatz von Sperrschichten vorteilhaft, um Rekombination zu verhindern. Dünne und dabei dichte ZnO-Schichten können beispielsweise elektrochemisch oder durch Kathodenzerstäubung auf den Substraten abgeschieden werden.^[69-71]

2.3.6 Sensibilisatorfarbstoffe

Sensibilisatorfarbstoffe dienen dem Einfangen der Sonnenstrahlung und sind daher ein entscheidender Faktor für die Leistungsfähigkeit von Farbstoffsolarzellen. Sie werden durch Adsorption aus Lösungen der Farbstoffe auf die Photoanoden aufgebracht.

In der Regel ist es wünschenswert, nur eine Monolage des Farbstoffs auf der Halbleiteroberfläche zu adsorbieren, weil Farbstoffmoleküle in Farbstoffaggregaten, die nicht in direktem Kontakt zur Oberfläche stehen, keine Elektronen injizieren können. Auch wird dadurch die Regeneration oxidiertes Farbstoffe allgemein behindert. Die Aggregatbildung kann beispielsweise über die Struktur der Farbstoffe oder durch den Einsatz von Additiven in der Adsorptionslösung verhindert werden.^[7]

Neben den in Abschnitt 2.3.2 genannten relativen Lagen von HOMO- und LUMO-Energien müssen Farbstoffe einige weitere Bedingungen erfüllen, um als Sensibilisatoren für Farbstoffsolarzellen geeignet zu sein. Das Absorptionsspektrum des verwendeten Farbstoffs ist entscheidend für die Quantenausbeute der Lichtabsorption η_{LH} in einer Farbstoffsolarzelle. Der Farbstoff sollte, sofern kein besonderer Farbeffekt erzielt werden soll, möglichst vollständig Licht im sichtbaren Spektralbereich und in einem Teil des nahen Infrarotbereichs absorbieren können. Weiterhin muss der Farbstoff Ankergruppen besitzen, um möglichst stark an die Halbleiteroberfläche binden zu können. Zudem muss der Farbstoff photochemisch, elektrochemisch und thermisch stabil sein.^[7]

Die Farbstoffsolarzellenforschung hat in den vergangenen Jahren zahlreiche Farbstoffe aus unterschiedlichen Substanzklassen hervorgebracht. Am häufigsten werden Farbstoffe auf Basis von Ru(II)-Komplexen verwendet. Vielverbreitet und als Referenzfarbstoffe angesehen sind die Farbstoffe mit den Kodierungen N3 und N719, die gute Adsorptions-, Absorptions- sowie Injektionseigenschaften aufweisen und Wirkungsgrade bis über 10 % ermöglichen.^[7]

Als sehr aussichtsreich für die Zukunft werden Porphyrine und Phthalocyanine angesehen, die sehr hohe Absorptionslevel über den gesamten sichtbaren Spektralbereich

aufweisen. Mit dem Zinkporphyrinfarbstoff YD2-*o*-C8 konnte im Jahr 2011 in Verbindung mit einem $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ -Elektrolytsystem der Wirkungsgrad von Farbstoffsolarzellen auf über 12 % gesteigert werden.^[7,8]

Das in den am weitesten verbreiteten Farbstoffen vorkommende Edelmetall Ruthenium stellt für eine mögliche industrielle Fertigung einen hohen Kostenfaktor dar. Rein organische Farbstoffe sind nicht nur potentiell günstiger herstellbar, sondern ermöglichen auch eine größere synthetische Flexibilität hinsichtlich ihrer molekularen Struktur. Eine der zahlreichen untersuchten organischen Farbstoffklassen für Farbstoffsolarzellen sind Indolinfarbstoffe, mit denen mit TiO_2 -basierten Photoanoden Wirkungsgrade bis zu 9,5 % erreicht wurden. Indolinfarbstoffe haben sich auch als besonders geeignet für ZnO -basierte Farbstoffsolarzellen erwiesen. Sie sind weniger sauer als Rutheniumfarbstoffe und tragen damit der geringeren chemischen Stabilität von ZnO Rechnung. Mit dem Indolinfarbstoff D149 wurde so der im Abschnitt 2.3.5 genannte Wirkungsgrad von 5,6 % mit elektrochemisch abgeschiedenen porösen ZnO -Schichten erreicht.^[7,9,10,66]

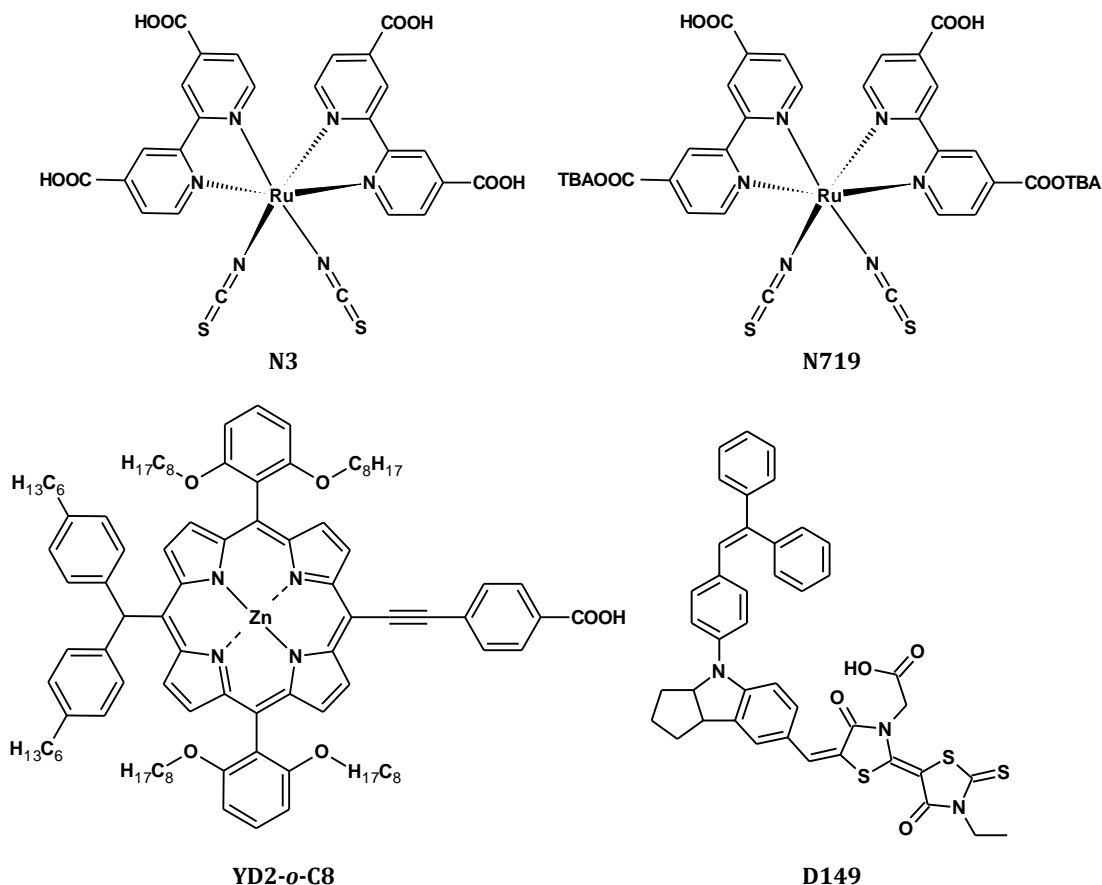


Abbildung 2-11: Strukturformeln von Sensibilisatorfarbstoffen^[7,8,72]

2.3.7 Elektrolyte

Der Elektrolyt in der Farbstoffsolarzelle besitzt die Aufgabe, Ladung zwischen Photoanode und Gegenelektrode zu transferieren, um oxidierte Farbstoffmoleküle zu regenerieren. Seine Eigenschaften bestimmen nicht nur – über die Lage seines Fermi-Niveaus – die Leerlaufspannung, sondern auch das Ausmaß von Rekombinationsverlusten. Darüber hinaus sind die Elektrolyteigenschaften relevant für die Langzeitstabilität und beeinflussen optische Eigenschaften. Damit die Regeneration der Farbstoffmoleküle effektiv stattfinden kann, muss der Ladungstransport im Elektrolyten ausreichend schnell stattfinden, was eine hinreichend niedrige Viskosität erfordert. Der durch die Transportvorgänge im Elektrolyten verursachte Spannungsverlust wird als Stofftransferüberspannung bezeichnet.^[7]

Der Elektrolyt darf den Sensibilisatorfarbstoff nicht von der Halbleiteroberfläche lösen und darf nicht korrosiv auf Abdichtungsmaterialien oder andere Zellkomponenten wirken. Da die verwendeten Farbstoffe häufig nicht feuchtigkeitsstabil sind, müssen die Elektrolyte in der Regel wasserfrei sein.^[7]

Am häufigsten werden Flüssigelektrolyte auf Basis von organischen Lösungsmitteln wie Acetonitril, 3-Methoxypropionitril oder Ethylencarbonat verwendet, die das Iodid/Triiodid-Redoxsystem enthalten. Das Redoxpaar wird durch Lösen eines Iodidsalzes und elementaren Iods im Lösungsmittel gebildet.^[7,73]



Vereinfacht kann die Elektronenübertragung an Photoanode und Gegenelektrode durch folgende Reaktionsgleichung beschrieben werden, wobei die Reaktion von links nach rechts an der Gegenelektrode und die Reaktion von rechts nach links an der Photoanode stattfindet.



Für die Reduktion der oxidierten Farbstoffmoleküle (FS⁺) an der Photoanode wird statt der direkten Elektronenübertragung ein mehrstufiger Prozess unter intermediärer Bildung eines Farbstoff-Iodid-Komplexes und eines Diiodid-Radikals angenommen:^[73]



Das Iodid/Triiodid-Redoxsystem wird bevorzugt verwendet, da es eine schnelle Farbstoffreduktion und eine langsame Rekombination mit Elektronen im Halbleiter ermöglicht. Dem entgegengesetzt sind die hohe Korrosivität gegenüber vielen Metallen,

die Farbigekeit und die damit verbundene Lichtabsorption sowie die nicht optimale Position des Fermi-Niveaus.^[73]

Die Suche nach alternativen Redoxsystemen hat daher das Ziel, Systeme zu finden, die weniger aggressiv sind und die durch negativere Fermi-Niveaus größere Leerlaufspannungen ermöglichen. Untersucht wurden u.a. ferrocen-, nickel-, cobalt- und kupferbasierte Systeme. Dass ein $\text{Co}^{2+/3+}$ -basierter Elektrolyt den jüngsten Wirkungsgradrekord von 12,3 % ermöglichte, zeigt das Potential dieses Forschungszweigs auf.^[7,8,73,74]

Um eine akzeptable Langzeitstabilität von Farbstoffsolarzellen zu erreichen, wird ein Ersatz der leichtflüchtigen Lösungsmittel im Elektrolyten angestrebt. Im Blickpunkt stehen hier ionische Flüssigkeiten, Gel- und Polymerelektrolyte sowie feste p-leitende Materialien. Die Wirkungsgrade lösungsmittelbasierter Farbstoffsolarzellen werden mit diesen alternativen Elektrolytsystemen aufgrund des langsameren Ladungstransports allerdings bislang nicht erreicht.^[7,75,76]

2.3.8 Gegenelektroden

Das Substrat der Gegenelektrode ist mit einem Material beschichtet, das die Elektronenübertragung auf das Redoxsystem des Elektrolyten katalysieren soll. Die elektrokatalytische Aktivität der Gegenelektrode bestimmt den Spannungsverlust, der mit dem Elektronentransfer auf den Elektrolyten einhergeht. Der Spannungsverlust wird als Durchtrittsüberspannung bezeichnet. Als Maß für die elektrokatalytische Aktivität einer Gegenelektrode dient der Durchtrittswiderstand R_{CT} (engl. charge transfer resistance), der mit Hilfe der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (sh. Abschnitt 3.4.2) experimentell bestimmt werden kann. Um den Spannungsverlust auf unter 10 mV zu minimieren, sollte ein Durchtrittswiderstand R_{CT} von unter $0,5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ erreicht werden.^[77,78]

Das effektivste Katalysatormaterial in Kombination mit dem Iodid/Triiodid-Redoxsystem ist Platin. Mit durch thermische Zersetzung von Platinsalzen erzeugten Platin-Nanoclustern können Durchtrittswiderstände R_{CT} von $0,06 \Omega \cdot \text{cm}^2$ erzielt werden. Weitere Herstellungsmethoden sind Spray-Pyrolyse, Gasphasenabscheidung, Kathodenzerstäubung, elektrochemische Abscheidung und chemische Reduktion. Die drei letztgenannten Methoden eignen sich als Niedrigtemperaturverfahren auch zur Beschichtung von Kunststofffoliensubstraten mit Platin.^[7,46,78,79]

Kostengünstigere Alternativen zum Edelmetall Platin stellen Kohlenstoffmaterialien wie Graphit, synthetischer Ruß, Aktivkohle oder Kohlenstoffnanoröhrchen dar. Die erreichten Durchtrittswiderstände R_{CT} sind nicht wesentlich höher als mit Platin. Die Herausforderung besteht bei diesen Materialien darin, gleichzeitig hohe elektrische Leitfähigkeit, hohe katalytische Aktivität und eine gute Substratadhäsion bei einer nicht zu hohen Schichtdicke zu erreichen.^[7,78,80]

Weitere Alternativen, die untersucht wurden, sind leitfähige Polymere wie Poly-3,4-ethylendioxythiophen (PEDOT) oder Cobaltsulfid.^[7,78,81]

2.3.9 Aufskalierung von Farbstoffsolarzellen

Wichtig für eine zukünftige Kommerzialisierung der Farbstoffsolarzellentechnologie ist die erfolgreiche Übertragung aus dem Labormaßstab in anwendungsrelevante Größen, woran bereits intensiv gearbeitet wird.

Im Vergleich zu Farbstoffsolarzellen im Labormaßstab, die selten größer als ca. 1 cm² sind, ist bei aufskalierten Farbstoffsolarzellen häufig eine Verschlechterung des Füllfaktors zu beobachten. Wichtigste Faktoren hierfür sind Elektronenrekombination zwischen Substrat und Elektrolyt sowie der Serienwiderstand der Solarzellen.^[7,46,82]

Der Serienwiderstand wird in erster Linie durch den Flächenwiderstand der Substrate bestimmt. Die durch ihn verursachten Leitungsverluste – die einen Spannungsabfall bewirken – beeinflussen insbesondere den Füllfaktor und damit den Wirkungsgrad einer Solarzelle. Weiterhin treten sogenannte Synchronisationsverluste auf, wenn die Photostrome und Spannungen innerhalb einer Solarzelle lokal stark variieren.^[55,83]

Um den Serienwiderstand zu minimieren, werden die Solarzellen in Form von Modulen mehrerer kleinerer Zellen konstruiert, zwischen denen zum Ladungstransport Leiterbahnen auf den Substraten aufgebracht sind. Hierfür wird zumeist Silber verwendet. Da Silber ebenso wie viele andere Metalle unbeständig gegenüber dem standardmäßig verwendeten Iodid/Triiodid-haltigen Elektrolyten ist, müssen die Leiterbahnen vor dem Elektrolyt geschützt werden. Hierfür dienen die Dichtungsmaterialien, die gleichzeitig als Abstandhalter zwischen den beiden Elektroden und zur Separierung einzelner Zellen innerhalb eines Moduls fungieren. Mit der Einführung von Leiterbahnen und ihrer Isolierung einher geht ein Verlust von aktiver Oberfläche der Solarzellen, der möglichst gering gehalten werden sollte.^[46,84]

Farbstoffsolarzellenmodule können in verschiedenen Konfigurationen konstruiert werden, wovon die wichtigsten in Abbildung 2-12 aufgeführt sind. Die parallele Modulkonfiguration ist die einfachste Konfiguration, die außerdem mit dem geringsten Verlust an aktiver Oberfläche einhergeht. Ein Substrat bildet die Photoanode und eines die Gegenelektrode. Die aktiven Flächen auf den beiden Elektroden werden durch die Leiterbahnen unterteilt und bilden so mehrere Zellen. Da diese einzelnen Zellen elektrisch parallel miteinander verbunden sind, addiert sich in dieser Konfiguration der Photostrom der einzelnen Zellen, während die Spannung gleich bleibt.^[7,46,84]

Da für praktische Anwendungen häufig höhere Spannungen benötigt werden als die von einer Farbstoffsolarzelle maximal erreichbare Spannung von unter 1 V, ist es erstrebenswert, die Zellen eines Moduls nicht parallel, sondern in Reihe zu verschalten. Dadurch wird außerdem der Spannungsabfall in den Leiterbahnen reduziert, da geringere Ströme fließen.^[7,46,85]

In der W-Reihenschaltung wechseln sich auf dem Substrat Photoanoden- und Gegenelektrodenflächen ab. Durch geeignete Substratstrukturierung, die auch eine selektive Entfernung der leitfähigen Schicht beinhaltet, sind jeweils zwei benachbarte Flächen elektrisch miteinander verbunden, wodurch sich eine Reihenschaltung ergibt. Nachteil der Konfiguration ist, dass die Hälfte der Zellen des Moduls durch die Gegenelektrode bestrahlt wird.^[7,46]

Bei der Z-Reihenschaltung befinden sich wie bei der parallelen Modulkonfiguration auf einem Substrat die Photoanodenflächen und auf dem anderen Substrat die Gegenelektrodenflächen. Die auf den Substraten benachbarten aktiven Flächen sind elektrisch voneinander isoliert. Um eine Reihenschaltung der einzelnen Zellen zu erreichen, müssen die beiden Substrate miteinander selektiv elektrisch verbunden werden. Im Vergleich zur W-Reihenschaltung geht ein größerer Anteil an aktiver Fläche verloren, außerdem verursachen die Kontakte zwischen den Substraten größere elektrische Widerstände als die Kontakte in der Substratebene. Dies wird dadurch wettgemacht, dass alle Zellen durch die Photoanode belichtet werden können.^[7,46]

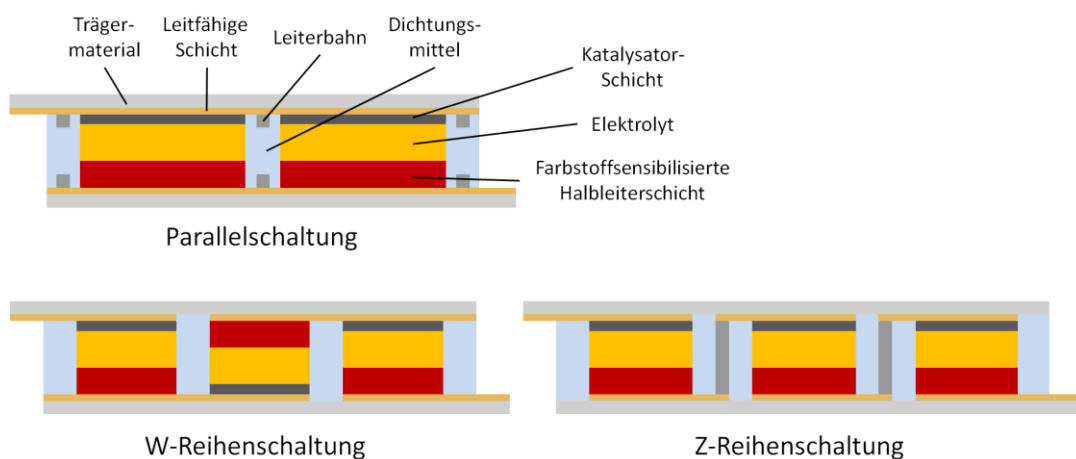


Abbildung 2-12: Modulkonfigurationen^[7,46]

Unabhängig von der verwendeten Modulkonfiguration ist die Ausbalancierung der Minimierung des Serienwiderstands einerseits und der Maximierung der aktiven Oberfläche andererseits notwendig, um den Modulwirkungsgrad zu optimieren.^[55,83]

Weitere wichtige Voraussetzungen für den erfolgreichen Transfer von Farbstoffsolarzellen in kommerzielle Produkte sind Methoden zur Befüllung der Zellen mit Elektrolyt, die zuverlässige Versiegelung der Module sowie die Eignung der Herstellungsprozesse für industrielle Maßstäbe.^[7,46]

2.4 Elektrochemische Abscheidungen

Durch das Anlegen elektrischer Felder in Elektrolytlösungen können thermodynamisch nicht freiwillig ablaufende Reaktionen erzwungen werden, was auch als Elektrolyse bezeichnet wird.^[86,87] Mittels elektrochemischer Verfahren werden beispielsweise Kupfer oder Chlor großtechnisch hergestellt. Gegenüber chemischen Verfahren sind folgende Vorteile elektrochemischer Produktionsverfahren zu nennen: Es werden bessere Energieausbeuten erreicht und in den meisten Fällen ist die Reinheit der Produkte sehr hoch. Die Verfahren finden bei moderaten Temperaturen und Drücken statt, eignen sich für automatisierte Prozesse und sind in der Regel umweltfreundlich. Als nachteilig können sich trotz guter Energieausbeuten hohe Energiekosten erweisen, da elektrische Energie teurer ist als thermische Energie. Des Weiteren sind elektrochemische Produktionsanlagen mit hohen Investitionskosten verbunden.^[87]

Ein Beispiel für die Anwendung elektrochemischer Verfahren bei der Herstellung von Dünnschichtsolarzellen liefert das Unternehmen SoloPower Inc.: Hier werden in einem Rolle-zu-Rolle-Prozess die Vorläufersubstanzen für CIGS-Schichten elektrochemisch auf Edelstahlfolien oder Glassubstraten abgeschieden. Als potentielle Vorteile der Methode werden die geringen Kosten und der hohe Durchsatz sowie die hohe Kontrolle über die Schichtzusammensetzung genannt.^[88]

Bezogen auf die Herstellung von Dünnschichten für flexible Farbstoffsolarzellen besteht der bedeutendste Vorteil elektrochemischer Abscheidungen darin, dass es sich um Niedrigtemperaturverfahren handelt, die somit auch auf Kunststofffolien substraten anwendbar sind.

2.4.1 Elektrochemische Zellen

Grundbestandteile elektrochemischer Zellen sind zwei in eine Lösung eintauchende Elektroden. Unterschieden werden galvanische Elemente und Elektrolysezellen.^[86]

In galvanischen Elementen finden Redox-Reaktionen thermodynamisch freiwillig an den Elektroden statt und erzeugen dadurch einen Stromfluss, wenn die beiden Elektroden miteinander verbunden sind. Wird der Stromfluss unterbunden, stellt sich zwischen den Elektroden die reversible Zellspannung U ein.^[87,89]

Thermodynamisch nicht freiwillig ablaufende Reaktionen können erzwungen werden, indem mit Hilfe einer Spannungsquelle zwischen den Elektroden ein der reversiblen Zellspannung U entgegengesetztes elektrisches Feld erzeugt wird. Hier wird von einer Elektrolysezelle gesprochen. Die mindestens notwendige Zersetzungsspannung U_z muss dabei größer sein als die reversible Zellspannung U . Auf die Ursachen dafür wird im Abschnitt 2.4.5 eingegangen.^[22,87,89]

Abbildung 2-13 gibt einen Überblick über die beiden Arten elektrochemischer Zellen.^[87]

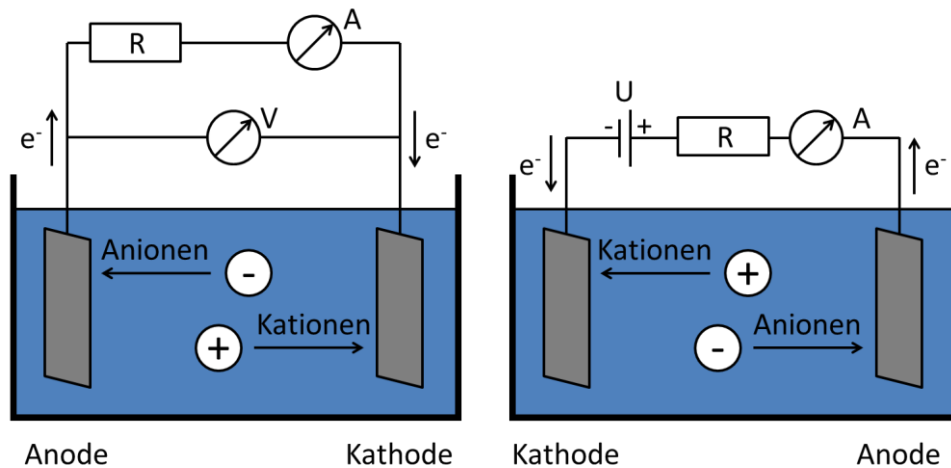
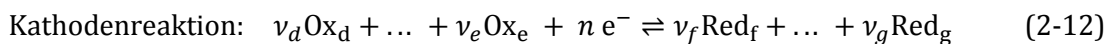
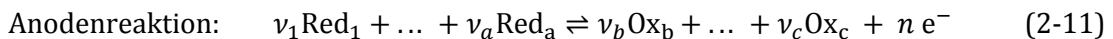


Abbildung 2-13: Schematische Darstellung eines galvanischen Elements (links) und einer Elektrolysezelle (rechts); R: Widerstand, A: Strommessung, V: Spannungsmessung, U: Gleichspannungsquelle^[87]

Sowohl in galvanischen Elementen als auch in Elektrolysezellen wird die Elektrode, an der Elektronen die Reduktion einer Spezies bewirken, als Kathode bezeichnet. Die andere Elektrode, an der die Oxidation einer Spezies stattfindet, wird als Anode bezeichnet. Entsprechend migrieren die negativ geladenen Anionen in der Elektrolytlösung zur Anode, die positiv geladenen Kationen zur Kathode.^[86,87]

Die elektrochemische Reaktion kann formal in zwei Elektrodenreaktionen aufgeteilt werden, die räumlich getrennt voneinander an den beiden Elektroden ablaufen. Allgemein können diese durch



beschrieben und in der Zellreaktion



zusammengefasst werden.^[87]

2.4.2 Elektrodenpotentiale

Die reversible Zellspannung U ist das Resultat der Ausbildung von Elektrodenpotentialen: Sobald eine Elektrode in die Elektrolytlösung eintaucht, bildet sich aufgrund der unterschiedlichen chemischen Potentiale μ eine elektrolytische Doppelschicht, durch die sich die Elektrode gegenüber der Lösung positiv oder negativ auflädt. Damit einhergehend entsteht eine Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Lösung, die als Galvanispannung ϕ bezeichnet wird.^[87,89]

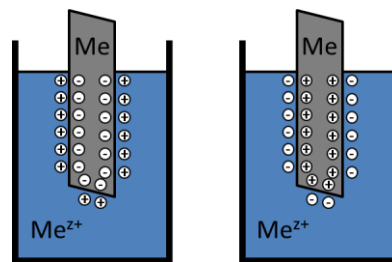


Abbildung 2-14: Aufbau der Galvanispannung zwischen Elektrode und Elektrolyt durch Ausbildung einer elektrolytischen Doppelschicht; links: $\mu(\text{Me}^{2+}, \text{Metall}) > \mu(\text{Me}^{2+}, \text{Lösung})$, rechts: $\mu(\text{Me}^{2+}, \text{Metall}) < \mu(\text{Me}^{2+}, \text{Lösung})$ ^[89]

Galvanispannungen selbst können experimentell nicht bestimmt werden, da bei der Messung von Potentialdifferenzen automatisch mindestens eine zweite Phasengrenze mit zugehöriger Potentialdifferenz $\Delta\phi$ entsteht. Daher kann nur die Potentialdifferenz bzw. Spannung U zwischen zwei Elektroden gemessen werden, die der Differenz zweier Galvanispannungen ϕ entspricht.^[87,89]

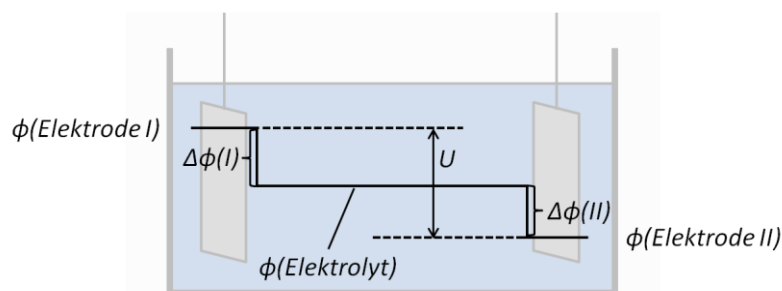


Abbildung 2-15: Zellspannung U als Differenz zweier Galvanispannungen ϕ ^[89]

Um Galvanispannungen verschiedener Halbzellen miteinander vergleichen zu können, werden im Allgemeinen die Zellspannungen, die sich in Kombination mit der Normal-Wasserstoffelektrode (engl. normal hydrogen electrode, NHE) ergeben, als Elektrodenpotentiale ϕ_0 der jeweiligen Halbzelle tabelliert. Das Elektrodenpotential der NHE definiert willkürlich den Nullpunkt der elektrochemischen Potentialskala.^[87,89] Je negativer das Elektrodenpotential ϕ_0 eines Redoxsystems ist, desto leichter lässt sich die reduzierte Form oxidieren und desto schwieriger kann die oxidierte Form reduziert werden.^[22]

2.4.3 Nernst-Gleichung

Die Nernst-Gleichung beschreibt die Abhängigkeit des Elektrodenpotentials ϕ_0 einer Halbzelle von Konzentrationen, Drücken und der Temperatur. Für eine an einer Elektrode stattfindende Redox-Reaktion lautet die allgemeine Nernst-Gleichung:^[87]

$$\phi_0 = \phi_{00} + \frac{RT}{zF} \sum v_i \ln a_i \quad (2-14)$$

Hier sind ϕ_0 das Elektrodenpotential, ϕ_{00} das Elektrodenpotential unter Standard- oder Normalbedingungen, R die allgemeine Gaskonstante ($8,31451 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$), T die absolute Temperatur, z die Zahl der pro Formeleinheit übertragenen Elektronen, F die Faraday-Konstante ($96484,56 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$), ν_i die stöchiometrischen Faktoren und a_i die Aktivitäten der beteiligten Spezies. Die Aktivitäten von festen Phasen sind definitionsgemäß $a_i = 1$. Bei der Beteiligung von gasförmigen Spezies wird deren Aktivität durch den Partialdruck des Gases wiedergegeben.^[87,89]

Die Zellspannung U , die aus den zwei Elektrodenpotentialen einer elektrochemischen Zelle resultiert, ergibt sich aus^[87]

$$U = \phi_0(I) - \phi_0(II) \quad (2-15)$$

2.4.4 Referenzelektroden

Wie bereits erwähnt, werden Elektrodenpotentiale ϕ_0 , um sie sinnvoll miteinander vergleichen zu können, gegen Bezugselektroden gemessen und bezogen auf diese angegeben. Bezugselektroden müssen ein reproduzierbares konstantes Potential liefern. Die NHE besteht aus einem platinieren Platinblech, das in einer wässrigen Lösung mit einer Protonenaktivität von 1 von Wasserstoffgas unter dem Standarddruck von 1013,25 mbar umspült wird.^[87,89]

Aus praktischen Gründen werden als Bezugselektroden meistens Elektroden zweiter Art verwendet. Im Gegensatz zu Gaselektroden wie der NHE, die als Elektroden erster Art bezeichnet werden, wird das Potential von Elektroden zweiter Art durch die Aktivität eines Metall-Kations bestimmt, das außer mit dem Elektrodenmetall im Gleichgewicht mit einer weiteren festen Phase steht. Hierbei handelt es sich um eine schwerlösliche Metallsalzverbindung des Elektrodenmaterials.^[87,89]

Als Beispiel für eine Elektrode zweiter Art sei die Silber-Silberchlorid-Elektrode genannt. Sie zeichnet sich durch eine einfache Handhabung aus. In einer solchen Elektrode steht ein silberchloridüberzogener Silberdraht in Kontakt zu einer chloridhaltigen Lösung.

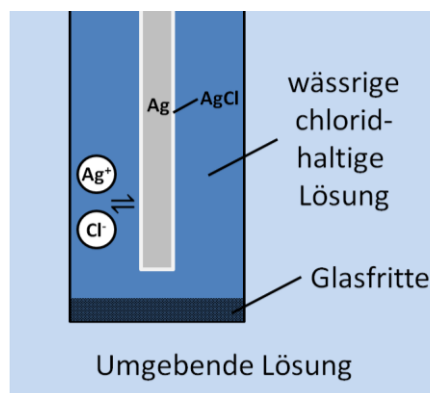


Abbildung 2-16: Schematische Darstellung einer Silber-Silberchlorid-Referenzelektrode^[87]

Potentialbestimmend ist die Elektrodenreaktion



Die Aktivität der Ag^+ -Kationen wird durch das Löslichkeitsprodukt von AgCl bestimmt:

$$K_L(\text{AgCl}) = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} \quad (2-17)$$

Da die Chloridionen in großem Überschuss gegenüber den Silberionen vorliegen, ist die Cl^- -Aktivität näherungsweise konstant.

Das Gleichgewichtspotential der Silber-Silberchlorid-Elektrode lautet damit

$$\phi_0^{\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-} = \phi_{00}^{\text{Ag}/\text{Ag}^+} + \frac{R \cdot T}{F} \ln a_{\text{Ag}^+} = \phi_{00}^{\text{Ag}/\text{Ag}^+} + \frac{R \cdot T}{F} \ln K_L(\text{AgCl}) - \frac{R \cdot T}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (2-18)$$

Das konkrete Potential hängt folglich von der vorgegebenen Chloridionen-Aktivität ab, die häufig $a = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ beträgt.^[87,89]

2.4.5 Zellspannung

Die unter Stromfluss an den Elektroden einer Elektrolysezelle anliegende Gesamtspannung wird als Zersetzungsspannung U_Z bezeichnet. Zur Differenz der Elektrodenpotentiale addieren sich Überspannungsbeiträge η an den Elektroden sowie der ohmsche Spannungsabfall U_{ohm} , der durch die ohmschen Widerstände von Elektroden und Elektrolyt verursacht wird. Der ohmsche Spannungsabfall U_{ohm} ist umso größer, je höher der Stromfluss ist. Außerdem wird er durch Gasblasen im Elektrolyten erhöht.^[86,90]

$$U_Z = U + \eta(I) - \eta(II) + U_{ohm} = \Delta\phi(I) + \Delta\phi(II) + \eta(I) + \eta(II) + U_{ohm} \quad (2-19)$$

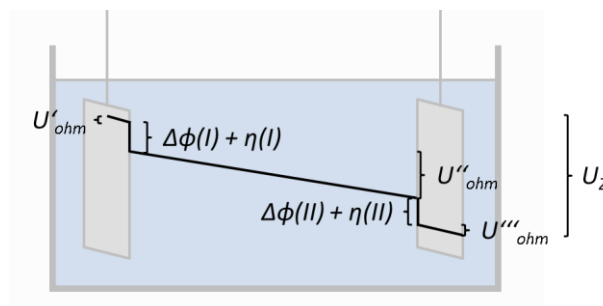


Abbildung 2-17: Beiträge zur Gesamtspannung in einer Elektrolysezelle (Darstellung nach Lit.^[90])

Als Überspannung wird die Abweichung des Elektrodenpotentials unter Stromfluss vom reversiblen Elektrodenpotential unter Gleichgewichtsbedingungen bezeichnet.^[87]

Zur Überspannung können mehrere Effekte additiv beitragen. Sie beeinflussen allesamt die Kinetik der Elektrodenreaktion.

Die Durchtrittsüberspannung beruht auf dem kinetisch limitierten Ladungsdurchtritt durch die Helmholtzschicht an der Elektroden-/Elektrolyt-Grenzfläche. Elektrolyt- und Elektrodeneigenschaften bestimmen das Ausmaß der Durchtrittshemmung. Als Diffusionsüberspannung wird der Beitrag bezeichnet, der durch zu langsamen Stofftransport durch die Nernstsche Diffusionsschicht, die die Helmholtzschicht einer Elektrode umgibt, verursacht wird. Hierdurch ändert sich das Potential der Lösung in Elektrodennähe in Relation zur Bulk-Lösung. Sind langsame chemische Reaktionen involviert, kann sich die Reaktionsüberspannung addieren, die durch die Aktivierungsenergie des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts verursacht wird. Wenn mit der elektrochemischen Reaktion Kristallisationsvorgänge verbunden sind, können diese sich in Form der Kristallisationsüberspannung auswirken. Diese wird dadurch hervorgerufen, dass adsorbierte Ionen auf der Oberfläche zu Wachstumskanten diffundieren müssen, um in das Kristallgitter eingebaut werden zu können.^[86,87,89]

2.4.6 Nebenreaktionen

Unerwünschte Nebenreaktionen können in einer Elektrolysezelle auftreten, wenn mit der anliegenden Spannung die Zersetzungsspannung dieser Nebenreaktionen übertroffen wird. Die am häufigsten auftretenden Nebenreaktionen sind die kathodische Wasserstoffentwicklung sowie die anodische Sauerstoffentwicklung. Beide sind stark vom pH-Wert abhängig.^[86]

2.4.7 Elektrokristallisation

Durch elektrochemische Umsetzungen können Substanzen erzeugt werden, die sich auf der Elektrode, an der die Umsetzung stattfindet, in Form von festen Phasen abscheiden. Die Abscheidungen finden zumeist unter Verwendung von drei Elektroden statt: Arbeits-, Gegen- und Referenzelektrode (sh. auch Abschnitt 2.4.8). Als Arbeitselektrode wird jene Elektrode bezeichnet, die als Substrat für den Niederschlag dient. Kristallisationsvorgänge wurden primär in Zusammenhang mit Metallabscheidungen untersucht, die grundlegenden Prinzipien können allerdings auch auf Abscheidungen anderer Substanzen übertragen werden.^[91]

Wie bei klassischen Kristallisationsvorgängen unterteilt sich die Kristallisation in Keimbildung und Kristallwachstum. Die Bildung von Kristallkeimen ist kinetisch gehemmt. An Fremdpartikeln in der Lösung oder an Oberflächen ist die Aktivierungsenergie für die Keimbildung herabgesetzt, so dass dort eine heterogene Keimbildung ausgelöst werden kann.^[91]

Somit ist auch auf der Substratoberfläche die Keimbildung begünstigt, insbesondere an so genannten aktiven Zentren, wo die Keimbildung durch Oberflächendefekte (Hohlräume, Ecken, Kanten, Stufen) energetisch erleichtert ist. Die Beschaffenheit der Oberfläche hat dabei Einfluss auf Lage und Gestalt der Kristallkeime. An isolierten aktiven Zentren lagern sich einzelne Atome oder Moleküle als nulldimensionale Keime an. Stu-

fen auf der Oberfläche initiieren die Entstehung eindimensionaler Keime. Zweidimensionale Keime bedecken die Oberfläche in einer Schicht, deren Struktur durch das Kristallgitter des Substrats beeinflusst werden kann. Auf dreidimensionale Keime wirkt sich das Kristallgitter des Substrats nicht aus, sie können allerdings durch die Oberflächenmorphologie des Substrats beeinflusst werden. Die Form der dreidimensionalen Keime kann sphärisch, scheiben- oder ellipsoidförmig sein. Für die Bildung kleiner null-dimensionaler Keime ist eine geringere Keimbildungsarbeit erforderlich als für die Bildung größerer z.B. dreidimensionaler Keime. Aufgrund ihres günstigeren Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen sind größere Keime jedoch stabiler und wachsen in der Folge zu Ungunsten kleinerer Keime.^[89,91]

Nachdem der kinetisch gehemmte Vorgang der Keimbildung durchschritten ist, folgt durch Anlagerung weiterer Niederschläge an die Keime das Kristallwachstum. Wie die Keimbildung ist auch das Kristallwachstum an Oberflächendefekten des Substrats energetisch begünstigt. An solchen Punkten ist bei elektrochemischen Abscheidungen auch die Stromdichte besonders groß, was das Kristallwachstum ebenfalls beschleunigen kann.^[91]

Die wichtigsten Einflussgrößen auf die Form des Kristallwachstums sind die Kristallstruktur von Substrat und abgeschiedener Spezies, Fremdatome auf der Oberfläche, die Zusammensetzung des Elektrolyten, der pH-Wert, die Stromdichte und die Temperatur.^[91]

Drei verschiedene Wachstumsmodelle beschreiben das Wachstum von Schichten ausgehend von interatomaren Bindungskräften und Wechselwirkungen zwischen Substrat und Schicht: Das Volmer-Weber-Wachstumsmodell besagt, dass individuelle Kristallite in Form von Inseln dreidimensional auf dem Substrat wachsen, wenn die Wechselwirkungen innerhalb der Schicht stärker sind als zwischen Schicht und Substratoberfläche. Aus solch einem Wachstum resultieren Schichten mit großer Oberfläche. Sind die Bindungskräfte innerhalb der Schicht kleiner als zwischen Schicht und Substrat und sind die Substratome ähnlich groß wie die Atome in der Schicht, so wächst die Schicht sukzessiv in einzelnen Monolagen, die das Substrat bedecken. Dieses Wachstum wird durch das Frank-van-der-Merwe-Wachstumsmodell beschrieben. Das Stranski-Krastanov-Wachstumsmodell beschreibt den Fall, dass die Bindungskräfte innerhalb der Schicht ähnlich groß sind wie innerhalb des reinen Substrats, zwischen der ersten Monolage und dem Substrat aber stärkere Wechselwirkungen bestehen. In Folge dessen wächst auf die erste, das Substrat bedeckende Monolage eine dünne Schicht mit verzerrter Kristallstruktur auf, anschließend folgt dreidimensionales Kristallwachstum.^[91]

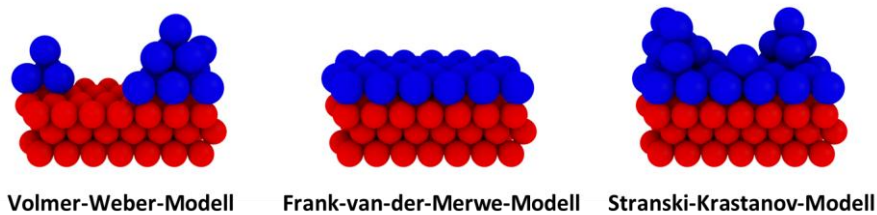


Abbildung 2-18: Kristallwachstumsmodelle

2.4.8 Kontrollmodi von Potentiostaten/Galvanostaten

Bei elektrochemischen Messungen und Abscheidungen werden zwei Betriebsarten der Strom-/Spannungsquelle unterschieden: Im potentiostatischen Betrieb wird durch das Anlegen eines variablen Stroms an die Gegenelektrode das Potential der Arbeitselektrode in Bezug auf eine Referenz konstant gehalten. Unter galvanostatischer Kontrolle wird ein konstanter Strom an die Gegenelektrode angelegt und die resultierende Spannung zwischen Arbeitselektrode und Referenz verfolgt.^[90]

2.4.9 Aufskalierung von elektrochemischen Abscheidungen

Abhängig von den Eigenschaften elektrochemischer Prozesse kommen sehr unterschiedliche Reaktorgeometrien in Bezug auf Elektrodenanordnung, Lösungszuführung und Betriebsweise zum Einsatz. Häufig besitzen diese Analogien zu den Reaktoren in der klassischen chemischen Verfahrenstechnik.^[86]

Mit der Aufskalierung rücken durch die veränderten Dimensionen Effekte in den Vordergrund, die vorher noch vernachlässigbar waren. So variieren Stromlinienverteilungen und Potentialprofile sowie die Strömungscharakteristika in den elektrochemischen Zellen deutlich und können sich sehr inhomogen darstellen. Dies kann Einfluss auf Stromausbeuten, Produktselektivitäten und die Homogenität elektrochemischer Abscheidungen haben.^[90]

Das Abscheidungsverhalten im Reaktor können Ladungs-, Stoff- und Wärmetransport beeinflussen. Der Ladungstransport im Elektrolyten wird u.a. durch die Leitfähigkeit des Elektrolyten, Überspannungen an den Elektroden und die Zellgeometrie bestimmt. Damit verbunden sind die Stromlinienverteilung und die Potentialverteilung in der elektrochemischen Zelle.^[86,90]

Eine ideale elektrochemische Parallelplattenzelle weist beispielsweise über die gesamte Elektrodenfläche eine homogene Stromdichteverteilung und einen konstanten Potentialgradienten auf. Die Abweichung realer Reaktoren von diesen Bedingungen kann beträchtlich sein und ist nur bei genauer Kenntnis einer Reihe von Parametern ermittelbar.^[86]

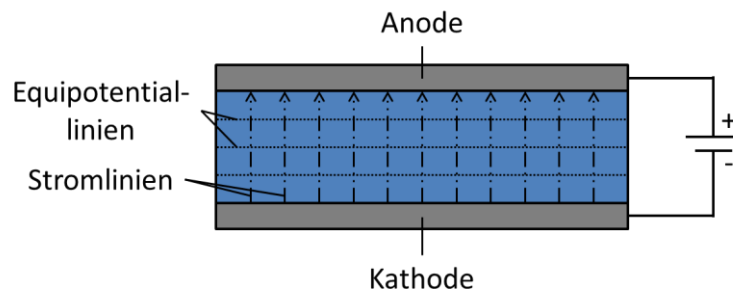


Abbildung 2-19: Stromlinien- und Potentialverteilung in einer Parallelplattenzelle (Darstellung nach Lit.^[86])

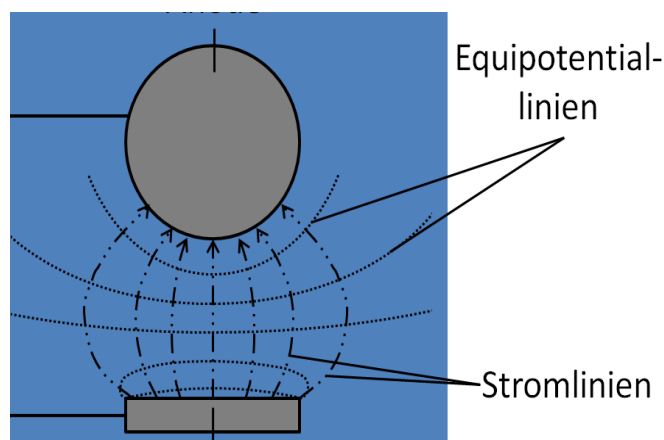


Abbildung 2-20: Beispiel einer inhomogenen Stromlinien- und Potentialverteilung (Darstellung nach Lit.^[86])

Eine inhomogene Stromlinienverteilung zieht ungleichmäßige Abscheidungsschichten und verringerte Stromausbeuten nach sich. Mit lokal erhöhten Stromdichten gehen vergrößerte Überspannungsbeiträge einher, die wiederum eine ausgleichende Wirkung auf die Stromlinienverteilung haben.^[86,90]

Üblicherweise wird davon ausgegangen, dass die Leitfähigkeit der verwendeten Elektrodenmaterialien sehr hoch ist und das Potential der Elektrode selbst daher weitgehend ortsunabhängig ist. Ist diese Voraussetzung allerdings nicht gegeben, hat auch dies einen Einfluss auf die Potentialverteilung von sowohl der Lösung als auch der Elektrode.^[86]

Ein ausreichender Stofftransport ist notwendig, um Reaktanden kontinuierlich und gleichmäßig an die Oberfläche der Arbeitselektrode zu transportieren und Reaktionsprodukte ggf. abzutransportieren. Zum Stofftransport tragen molekulare Diffusion sowie natürliche und erzwungene Konvektion bei. Die natürliche Konvektion wird durch Temperaturunterschiede verursacht und steht somit in Zusammenhang zum Wärmetransport.^[86,90]

Im Falle schneller elektrochemischer Reaktionen kann es zu einer Verarmung der Lösung an der Elektrodenoberfläche kommen, wenn der Stofftransport zur Elektrode unzureichend ist. Damit verbunden treten eine Diffusionsüberspannung (sh. Abschnitt 2.4.5) sowie eine Limitierung der Abscheidungsstromdichte auf. Daher ist in solchen Fällen eine erzwungene Konvektion durch Rühren des Elektrolyten oder durch ein Entlangströmen an der Elektrode angebracht.^[86]

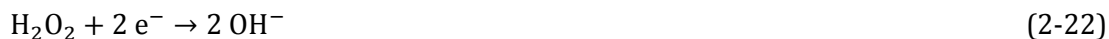
Durch ohmsche Spannungsabfälle wird bei elektrochemischen Abscheidungen die gemessene Spannung zwischen Arbeits- und Referenzelektrode systematisch verfälscht. Bei der Aufskalierung von Abscheidungsprozessen ist dies aufgrund der vergrößerten Elektroden- und Elektrolytwiderstände von besonderer Bedeutung und muss auf geeignete Weise berücksichtigt bzw. korrigiert werden.^[87,90]

2.5 Elektrochemische Herstellung von ZnO-Dünnschichten für Farbstoffsolarzellen

Auf elektrochemischem Wege können ZnO-Schichten in einer Vielzahl von Morphologien synthetisiert werden – z.B. in Form von Nanostäbchen, Nanoröhrchen, sphärischen Partikeln oder in blüten-, blumenkohl- oder schwammartigen Morphologien. Durch die Kontrolle der Abscheidungsparameter wie Abscheidungsspannung, Zusammensetzung des Abscheidungsbad, Temperatur, Substrat usw. können die Eigenschaften der ZnO-Schichten an spezielle Erfordernisse angepasst werden.^[60,92,93]

2.5.1 Elektrochemische Herstellung von kompakten ZnO-Schichten

Die elektrochemische Abscheidung von ZnO kann aus verschiedenen wässrigen Zinksalzlösungen erfolgen. Die Abscheidungsmethoden basieren auf der elektrochemischen Basenerzeugung durch kathodische Reduktion von entweder Nitrationen^[94], gelöstem Sauerstoff^[70,71,95] oder Wasserstoffperoxid^[96]. Durch deren Reduktion werden jeweils Hydroxid-Ionen gebildet.^[9]



Durch die lokale Übersättigung in Elektrodennähe schlagen sich dort Zn^{2+} -Ionen und OH^- -Ionen als $\text{Zn}(\text{OH})_2$ nieder, welches bei Temperaturen über 50°C zu ZnO dehydriert.^[71,95]



In vorliegender Arbeit wird die Methode unter Verwendung von gelöstem Sauerstoff zur Herstellung von kompakten und porösen ZnO-Schichten verwendet, da diese für die Abscheidung von ZnO/Eosin Y-Hybridschichten (sh. Abschnitt 2.5.2) am besten geeignet ist.^[9]

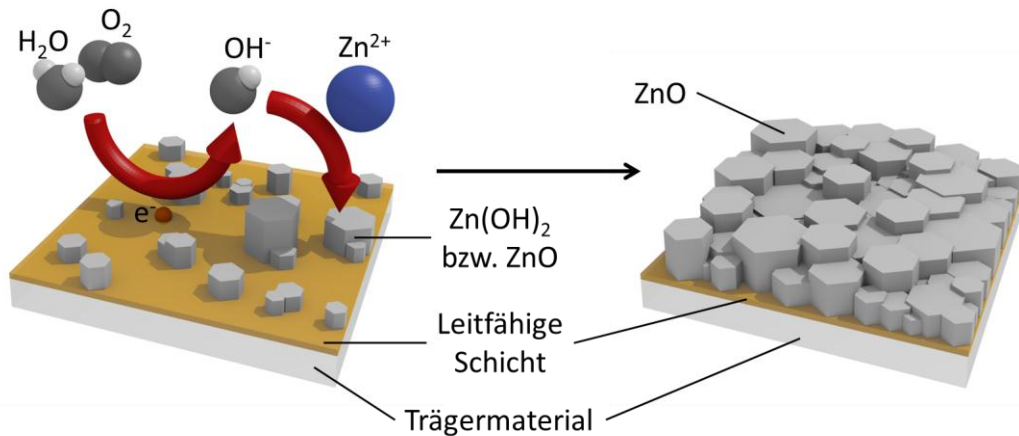


Abbildung 2-21: Schematische Darstellung der elektrochemischen Abscheidung von kompaktem ZnO

Kristallinität und Morphologie von kompakten ZnO-Schichten können über die Zusammensetzung der Abscheidungslösung, Temperatur und Abscheidungsspannung gesteuert werden. Dies ermöglicht auch die Abscheidung von ZnO-Nanostäbchen.^[71,93,95,97] Die Abscheidung ist über einen weiten Spannungsbereich möglich. Erst bei Spannungen negativer als ca. $-1,1\text{ V vs. Ag/AgCl}$ scheidet sich Zink ab. Die ZnO-Schichten wachsen auf kristallinen Substraten epitaktisch, d.h. kristallographisch orientiert. Auf atomarer Ebene wird ein schichtweises Wachstum angenommen, wie es durch das Frank-van-der-Merwe-Wachstumsmodell (sh. Abschnitt 2.4.7) beschrieben werden kann. Es können hochkristalline Schichten mit guter Leitfähigkeit erhalten werden, die aus kompakten hexagonalen ZnO-Partikeln in der Wurtzit-Struktur bestehen.^[9,71,95,98–100] Gegenüber intrinsischem ZnO ($E_g = 3,2\text{--}3,3\text{ eV}$) weist elektrochemisch abgeschiedenes ZnO eine leicht vergrößerte Bandlückenenergie E_g von max. $3,6\text{ eV}$ auf, was auf eine durch Sauerstoffvakanzan verursachte Dotierung des ZnO hindeutet.^[70,95,101]

In Farbstoffsolarzellen dienen dünne, aber dichte kompakte ZnO-Schichten auf dem Substrat als Sperrschichten zur Unterdrückung von unerwünschter Rekombination.^[9,69]

2.5.2 Elektrochemische Herstellung von porösen ZnO-Schichten

Durch den Zusatz von Additiven während der Abscheidung, die als strukturdirigierende Agenzien wirken, kann die ZnO-Morphologie gezielt manipuliert werden. Mit Hilfe des in mikromolarer Konzentration zugesetzten Farbstoffes Eosin Y (EY) als strukturdirigierendem Agens können nanostrukturierte ZnO/EY-Hybridschichten erhalten werden. Die Entfernung des EY aus der Hybridschicht liefert hochporöse ZnO-Schichten, die sich als Photoanodenmaterialien für Farbstoffsolarzellen eignen.^[9,102]

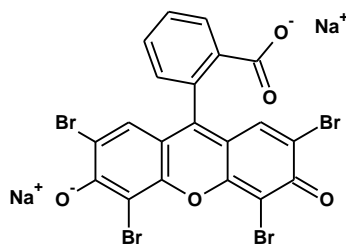


Abbildung 2-22: Strukturformel des Dinatriumsalzes von Eosin Y (Na_2EY)^[103]

An ZnO-Oberflächen kann EY über seine negativ geladene Carboxylgruppe stark adsorbieren. Sowohl die unreduzierte Form EY^{2-} als auch die reduzierte Form EY^{4-} des Eosin-Moleküls können beim ZnO-Schichtwachstum eingebaut werden. Die EY^{2-} -Ionen werden in das Innere der hexagonalen ZnO-Partikel eingeschlossen, ohne deren Morphologie signifikant zu beeinflussen. Die mit der reduzierten Form EY^{4-} gebildeten Komplexe mit Zn^{2+} werden hingegen deutlich effektiver in die Hybridschicht eingebaut, beeinflussen die ZnO-Morphologie und schaffen so die Voraussetzungen für die Bildung einer hochporösen Schicht. Daher wird die Abscheidung von Zn/EY-Hybridschichten bei Spannungen durchgeführt, bei denen EY^{2-} zu EY^{4-} reduziert wird.^[99,104]

Ein weiterer Effekt der Präsenz von EY ist, dass dieses die Reduktion von Sauerstoff katalysiert und damit die Abscheidungsgeschwindigkeit von ZnO erhöht.^[99]

Die Bildung von ZnO erfolgt analog zum Mechanismus bei der Abscheidung von kompakten ZnO-Schichten, siehe Reaktionsgleichungen 2-21 und 2-23. Auf atomarer Ebene erfolgt das Wachstum auch hier schichtweise. Durch die selektive Adsorption von EY^{4-} an bestimmten Kristallflächen der ZnO-Oberfläche (parallel zur c-Achse) wird das ZnO-Wachstum parallel zur Substratebene gehemmt. Infolgedessen ist das ZnO-Kristallwachstum in senkrechter Ausrichtung zum Substrat begünstigt. Dies hat Einfluss auf die im Folgenden beschriebene Morphologie der Hybridschicht. Trotz des wachstumshemmenden Effekts beschleunigt EY durch die oben erwähnte Katalyse der Sauerstoffreduktion insgesamt die ZnO-Abscheidung gegenüber der additivfreien ZnO-Abscheidung.^[9,99,103,105]

Die Morphologie der abgeschiedenen Schicht ändert sich durch den Einbau des EY^{4-} deutlich: Anstatt von hexagonalen ZnO-Partikeln entstehen Partikel mit runder, „blumenkohlartiger“ Oberfläche. Die Einbaurrate von EY in den Film ist proportional zur EY-Konzentration. Damit einhergehend nimmt die Ausprägung der charakteristischen Oberflächenform mit steigender EY-Konzentration in der Abscheidungslösung zu.^[99,103]

In der Hybridschicht sind die EY^{4-} -Ionen als drahtförmige Aggregate eingebaut, die eine eigene Phase in der Hybridschicht bilden. Das EY kann über 50 % des Schichtvolumens einnehmen. Weiterhin finden sich Hohlräume in der Schicht. Das ZnO-Gerüst bildet eine offene astartige Struktur. Auf einkristallinen Substraten wächst die Hybridschicht aus ZnO und EY epitaktisch auf.^[9,103,104,106]

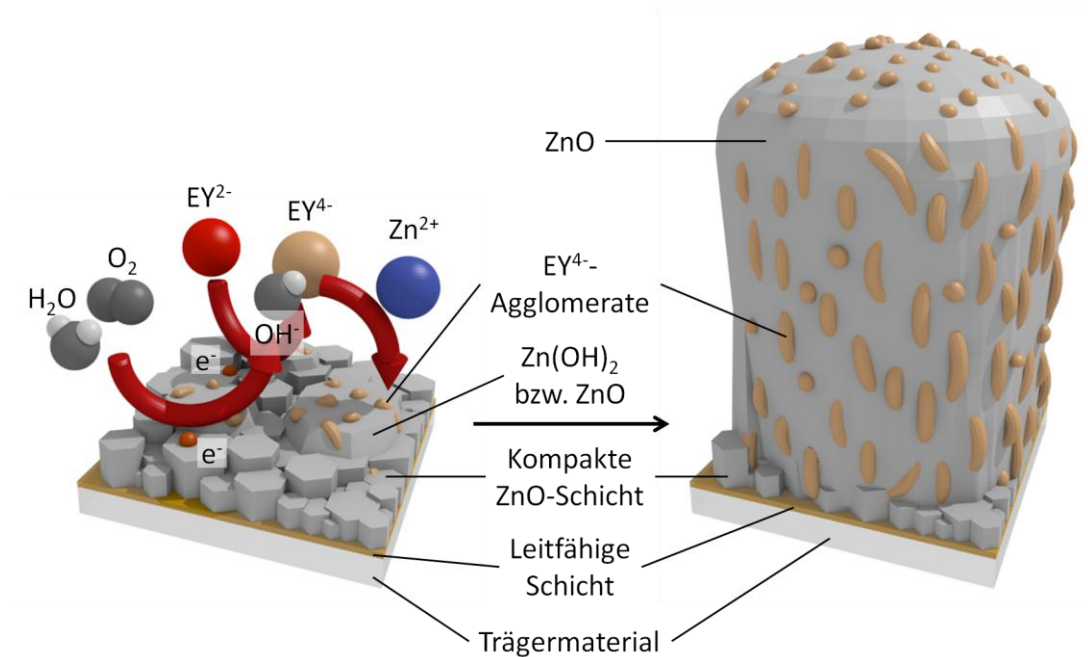
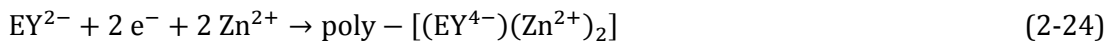


Abbildung 2-23: Schematische Darstellung der elektrochemischen Abscheidung von ZnO/EY-Hybridschichten

Der genaue Bildungsmechanismus der Hybridschicht mit der reduzierten EY-Form ist noch nicht vollständig verstanden.^[9,103] Es wurde postuliert, dass die Komplexe in Lösung polymere Ketten bilden:^[104]



Die Zusammensetzung der resultierenden Hybridschicht kann allgemein durch $\text{Zn}_x\text{O}_y\text{-EY}_z$ beschrieben werden.^[103]

Die Abscheidung von ZnO/EY-Hybridschichten erfolgt üblicherweise bei Spannungen von -0,9 bis -0,95 V vs. Ag/AgCl und Temperaturen von 70 °C. Da die Abscheidung sowohl vom Ladungstransfer an der Elektrode als auch vom Massentransport der involvierten Spezies (in erster Linie von Sauerstoff und EY) in der Lösung beeinflusst wird, ist eine homogene Konvektion der Lösung notwendig, um gleichförmige Hybridschichten zu erhalten. Um dies zu gewährleisten, werden nach aktuellem Stand der Technik rotierende Scheibenelektroden für die Abscheidung verwendet.^[9,106]

Während der Abscheidung ist die Hybridschicht aufgrund der Reduktion des EY^{2-} zu EY^{4-} zunächst nahezu farblos, nach der Abscheidung färbt sie sich jedoch infolge der Reoxidation des EY^{4-} zu EY^{2-} durch Luftsauerstoff in kurzer Zeit orange-rötlich.^[9,106]

Durch sanfte alkalische Behandlung (pH = 10,5) der Hybridschichten kann das EY nahezu vollständig aus der Struktur entfernt werden, ohne dass das ZnO aufgelöst wird. Zurück bleibt eine poröse Struktur, die durch miteinander verbundene Nanostäbchen bestimmt wird. Innerhalb der Schicht formen diese vertikale Poren. Da das ZnO-Gerüst

über die gesamte Schichthöhe Einkristalle bildet, werden den mit dieser Methode erhaltenen Schichten gute elektronenleitende Eigenschaften zugesprochen, da keine Korngrenzen wie bei nanopartikulären Schichten auftreten. Die Porosität der Schichten beträgt bis zu 65 %. Das Verhältnis von Schichtoberfläche zu geometrischer Oberfläche erreicht Werte bis zu 400.^[9,102,103,107]

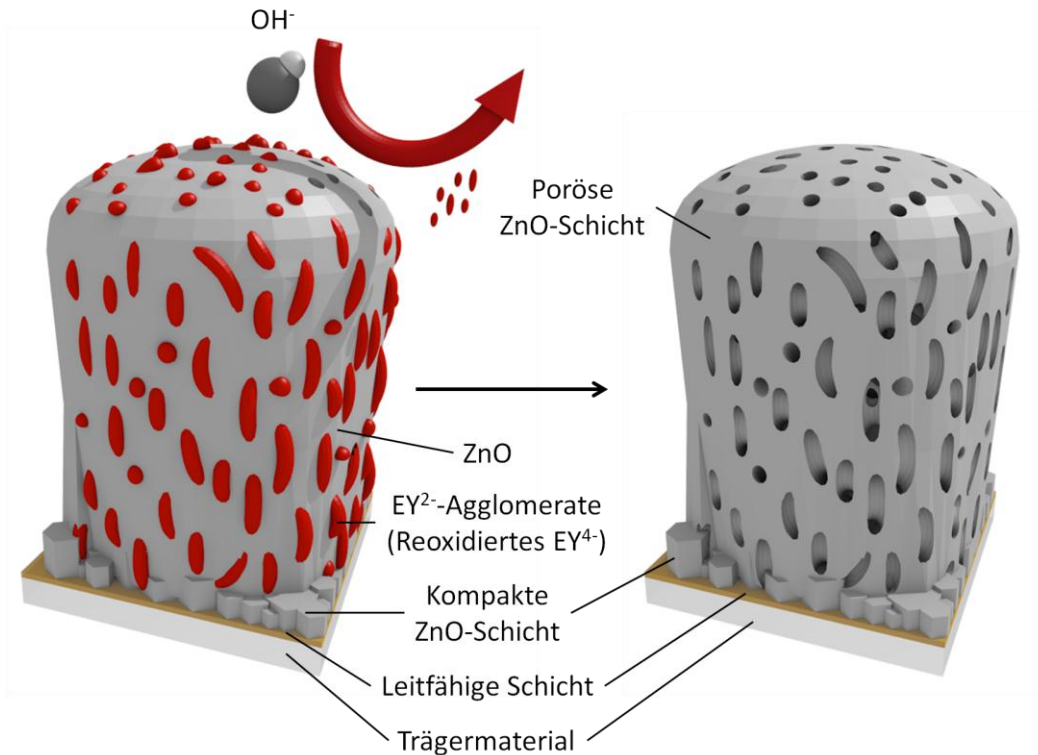


Abbildung 2-24: Schematische Darstellung der Desorption des EY

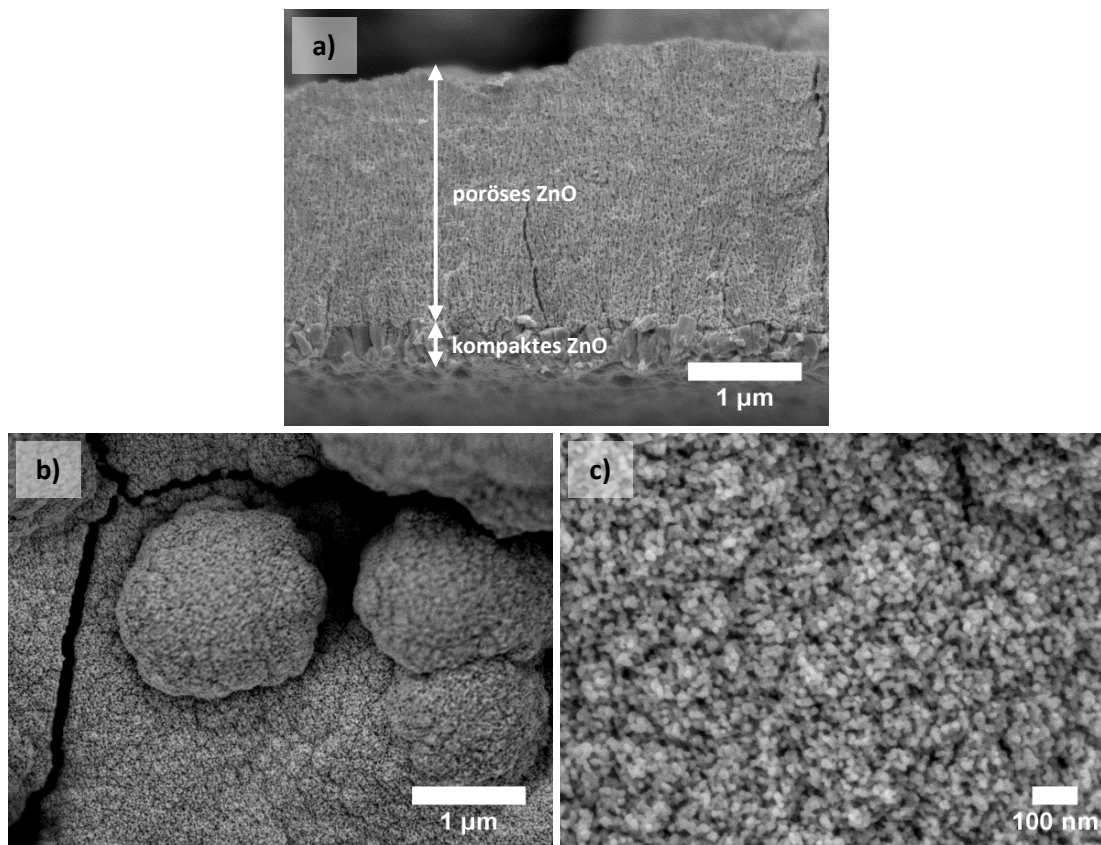


Abbildung 2-25: Struktur der porösen ZnO-Schicht: a) Querschnitt, b) & c) Draufsicht

Ursprünglich zielte die Herstellung dieser Hybridschichten darauf ab, mit dem EY einen Sensibilisatorfarbstoff direkt während der Abscheidung in die ZnO-Schicht einzuführen. Da die EY-Moleküle im Inneren der Schicht jedoch als Aggregate vorliegen, kann nur ein Teil der Farbstoffmoleküle Elektronen in das ZnO injizieren. Des Weiteren sind Farbstoffmoleküle im Inneren der Schicht für den Elektrolyten schlecht zugänglich. Niedrige Photoströme und Wirkungsgrade waren die Folge. Weitaus bessere Ergebnisse wurden erzielt, nachdem der Farbstoff aus der Hybridschicht desorbiert und eine Monolage eines Sensibilisatorfarbstoffs reabsorbiert wurden.^[102,106]

2.6 Herstellung von Platin-Dünnschichten für Farbstoffsolarzellen

2.6.1 Herstellung von Platin-Dünnschichten durch thermische Zersetzung

Die thermische Zersetzung von Platinsalzen ist die gebräuchlichste Methode, um katalytisch hochaktive Platin-Dünnschichten für Farbstoffsolarzellen herzustellen. Dazu werden die Substrate mit Lösungen von z.B. H_2PtCl_6 oder PtCl_4 in iso-Propanol benetzt. Durch Behandlung bei Temperaturen von ca. $385\text{ }^\circ\text{C}$ verflüchtigt sich das Lösungsmittel und die Platinsalze zersetzen sich zu nanokristallinen Platin-Clustern.^[77]

Aufgrund der hohen Temperaturen, die zur thermischen Zersetzung notwendig sind, kann das Verfahren nicht auf Kunststofffolien angewandt werden. Daher wird es im Rahmen dieser Arbeit nicht verwendet.

2.6.2 Herstellung von Platin-Dünnschichten durch Kathodenzerstäubung

Bei der Kathodenzerstäubung – auch Sputtern genannt – werden in einem Plasma erzeugte positiv geladene Edelgasionen durch ein elektrisches Feld zu einer Kathode hin beschleunigt. Die Kathodenoberfläche wird auch als Target bezeichnet und besteht aus dem Material, mit dem das Substrat beschichtet werden soll – beispielsweise aus Platin. Beim Auftreffen auf die Oberfläche schlagen die Edelgasionen Teilchen des Targetmaterials aus dieser heraus. Die Teilchen des Targetmaterials treffen auf die auf der Anode befindlichen Substrate und bilden dort eine Schicht. Durch die vergleichsweise hohe Energie, mit der die Teilchen auf die Substratoberfläche auftreffen, wird eine gute Haftung der Schichten erreicht. Außerdem werden sehr homogene Schichten erreicht.^[108]

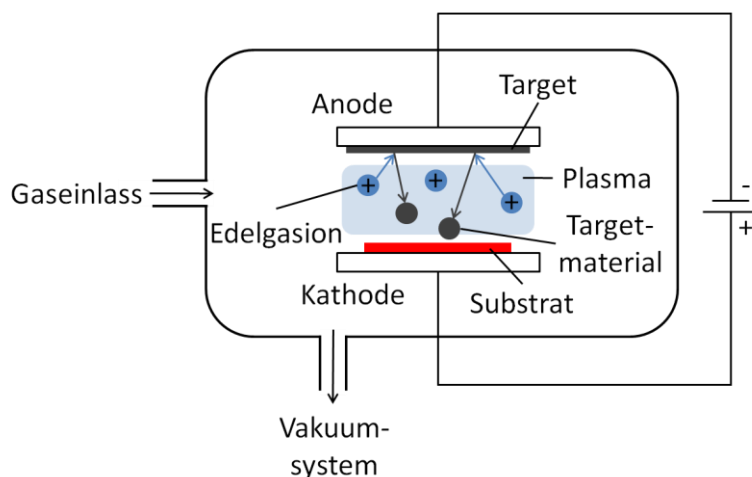


Abbildung 2-26: Schematische Darstellung eines Aufbaus zur Kathodenzerstäubung^[108]

Als Plasmagas wird wegen seiner großen Atommasse in der Regel Argon verwendet. Pro auf dem Target auftreffendem Argonion werden zwischen 0,1 und 3 Atome des Targetmaterials herausgeschlagen. Dieses Verhältnis wird als Sputterausbeute bezeichnet.^[108]

In glasbasierten Farbstoffsolarzellen konnten mit Gegenelektroden, die durch Kathodenzerstäubung platinieren wurden, Durchtrittswiderstände R_{CT} von $0,45 \Omega \cdot \text{cm}^2$ und Wirkungsgrade von bis zu 7,3 % demonstriert werden.^[109]

Als besonders vorteilhaft ist die gute Adhäsion der Platinschicht auf dem Substrat anzusehen, die bei der Kathodenzerstäubung erreicht wird. Bei schlechter Adhäsion können Platinpartikel nach Übergang in den Elektrolyten auf der Photoanode adsorbieren und dort die Rekombination katalysieren.^[110]

2.6.3 Herstellung von Platin-Dünnschichten durch elektrochemische Abscheidung

Die elektrochemische Abscheidung von Platin stellt eine kostengünstige und technisch relativ simple Herstellungsmethode für flexible Gegenelektroden dar.^[111,112]

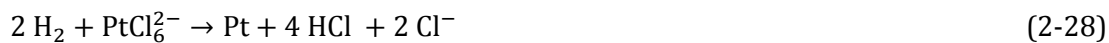
Von Kim *et al.* wurden vielversprechende Ergebnisse sowohl auf Glassubstraten als auch auf flexiblen Substraten durch eine gepulste elektrochemische Platinabscheidung berichtet. Bei dieser Abscheidungsmethode alternieren Strompulse und Pausen ohne Stromfluss. Während der Pulse finden Keimbildung und Kristallwachstum auf dem Substrat statt. In den Pulspausen kommt es zum Konzentrationsausgleich in der Lösung nahe dem Substrat, die während der Abscheidungspulse an Ionen verarmt, und zur Adsorption von Ionen auf der Substratoberfläche.^[111,113]

Dies ermöglicht im Vergleich zu Abscheidungen unter kontinuierlichem Stromfluss eine höhere Kontrolle der Partikelgröße, insbesondere um sehr kleine Partikel zu erzeugen. Über die Parameter Stromdichte, Pulsdauer und Pausendauer können die Partikelgröße und -dichte gesteuert werden.^[111]

Die Abscheidung basiert auf der kathodischen Reduktion von Hexachloroplatinat-Anionen in wässriger Lösung. Zwei Mechanismen können zur Abscheidung von Platin beitragen. Zum einen kann Platin in einem zweistufigen elektrochemischen Mechanismus gebildet werden:^[113-115]



Zum anderen können an der Kathode – durch Platin katalysiert – Protonen zu Wasserstoff reduziert werden, welcher wiederum Hexachloroplatinat-Anionen zu Platin reduziert:^[114,115]



Kim *et al.* erhielten mittels gepulster Abscheidung Platin-Nanocluster mit Größen von ca. 40 nm, die ihrerseits aus Nanopartikeln von ca. 3 nm bestanden und somit eine hohe aktive Oberfläche zur Verfügung stellten. Mit diesen Schichten erreichten sie in glasbasierten Farbstoffsolarzellen mit TiO₂-Photoanoden einen Wirkungsgrad von $\eta = 5,03 \%$ und in flexiblen Farbstoffsolarzellen einen Wirkungsgrad von $\eta = 0,86 \%$.^[111]

Ein Nachteil gegenüber anderen Präparationsmethoden ist die vergleichsweise geringe chemische Stabilität von elektrochemisch abgeschiedenem Platin in Kontakt mit iodidhaltigen Elektrolyten.^[78]

2.6.4 Herstellung von Platin-Dünnschichten durch chemische Reduktion

Eine weitere Methode zur Herstellung von platinbeschichteten Elektroden bei niedrigen Temperaturen stellt die chemische Reduktion dar. Hier werden, ähnlich wie bei den Vorbereitungen zur thermischen Zersetzung, Substrate mit Lösungen oder Pasten von Platinsalzen benetzt. Anschließend erfolgt die Reduktion des Platinsalzes in einer Lösung eines Reduktionsmittels wie z.B. NaBH₄.^[42,79]

Bei der von Chen *et al.* verwendeten Methode wird eine Paste von H₂PtCl₆ in Terpeneol verwendet. Das Terpeneol dient als Matrix während des Reduktionsprozesses, um die entstehenden Platin-Nanocluster zu stabilisieren. Das Terpeneol wird im Anschluss hydrothermal entfernt. Dadurch konnten Durchtrittswiderstände R_{CT} von $0,3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ und Wirkungsgrade von bis zu $5,41 \%$ für flexible Farbstoffsolarzellen, deren Photoanoden auf nanopartikulären TiO₂-Schichten auf Titanfolien basieren, demonstriert werden.^[79]

3 Experimenteller Teil

3.1 Herstellung von Dünnschichten

3.1.1 Verwendete Substratmaterialien

Als glasbasiertes leitfähiges Substrat wurde ein mit fluordotiertem Zinnoxid (engl. fluorine-doped tin oxide, FTO) beschichtetes Glas (Pilkington TEC A8) mit einer Stärke von 3,2 mm verwendet. Der Flächenwiderstand und die Transmission sind mit $7 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ und 80 % spezifiziert. Zur Reinigung wurde das Glas für 1 h in ein mildalkalisches Reinigungsagens (1 %-ige Lösung von deconex® 12 BASIC, Borer Chemie AG) eingelegt^[116] und anschließend mit destilliertem Wasser und Aceton gespült. Die Substrate werden in der Folge als FTO-Glassubstrate bezeichnet.

Es kamen drei verschiedene mit Indiumzinnoxid (engl. indium tin oxide, ITO) beschichtete Polyethylenterephthalat(PET)-Foliensubstrate zum Einsatz:

Das Substrat KTO-60 der Kintec Company hat eine Stärke von 0,175 mm. Der Flächenwiderstand und die Transmission sind mit $\leq 60 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ und $\geq 76 \%$ spezifiziert.

Die Substrate OCTM50 und LR15 werden vom Hersteller CPFilms Inc. angeboten. Für den Folientyp OCTM50 werden ein Flächenwiderstand von $50 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ und eine Transmission von 85 % angegeben. Bei dem Folientyp LR15 betragen der Flächenwiderstand $15 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ und die Transmission 82 %.

Diese Substrate werden in der Folge als ITO-PET-Foliensubstrate KTO-60, OCTM50 und LR15 bezeichnet.

3.1.2 Elektrochemische Abscheidung von kleinformatischen ZnO/EY-Hybridschichten

Für die elektrochemische Herstellung von kleinformatischen porösen ZnO-Schichten wurde die Methode von Yoshida *et al.* an einer rotierenden Scheibenelektrode (Metrohm Autolab RDE-2) genutzt.^[9,11]

Der verwendete Aufbau ist in Abbildung 3-1 dargestellt. Ein doppelwandiger Glasreaktor mit einem Deckel aus Polymethylmethacrylat (PMMA) diente als Abscheidungsgefäß. Der Deckel enthält mehrere konische Öffnungen, um die Elektroden und die Gaszufuhr aufzunehmen. Die Lösung wurde über den wasserdurchströmten Mantel auf 70 °C temperiert. Über eine Glasfritte wurde Sauerstoff in das Gefäß eingeleitet, um eine Sättigung der Lösung zu erreichen.

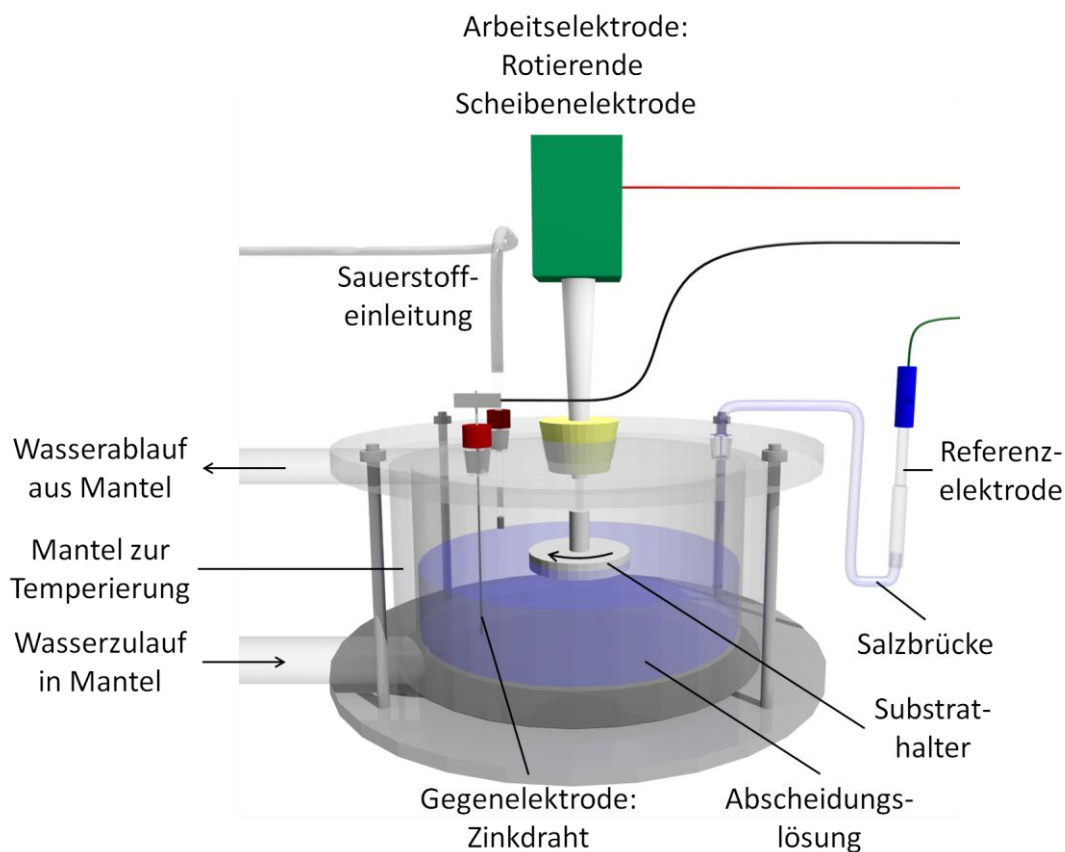


Abbildung 3-1: Schematische Darstellung des Abscheidungsbaus mit rotierender Scheibenelektrode

Die Abscheidungen erfolgten in einem 3-Elektrodenaufbau an einem Potentiostaten vom Typ Bank Elektronik Wenking M Lab 200 mit der Steuerungssoftware Bank Elektronik M Lab SCI. Als Elektroden wurden die rotierende Scheibenelektrode (engl. rotating disc electrode, RDE) als Arbeits- und Rotierende Scheibenelektrode, ein Zinkdraht (Alfa Aesar, $\geq 99,95\%$, $d = 1\text{ mm}$) als Gegenelektrode und eine Silber/Silberchlorid-Referenzelektrode (Radiometer analytical XR300) verwendet. Die Referenzelektrode wurde über eine mit Kaliumchlorid-Lösung ($c = 0,1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, Carl Roth, $\geq 99,5\%$) gefüllte Salzbrücke mit der Abscheidungslösung verbunden. Alle in dieser Arbeit verwendeten Lösungen wurden mit Reinstwasser in 18,25 MOhm-Qualität hergestellt.

Die FTO-Glassubstrate ($25 \times 25\text{ mm}$) wurden so an der RDE befestigt, dass sie mit der leitfähigen Seite in die Lösung eintauchten. Über leitfähige Kupferklebebänder erfolgte die Kontaktierung zum Substrathalter, der mit dem Gewinde der RDE verschraubt wurde. Die Abscheidungsfläche wurde auf $1,54\text{ cm}^2$ festgelegt. Dies erfolgte durch eine entsprechende Maskierung des Substrats durch ein kreisrund ausgestanztes Klebeband (Nitto Denko Masking Tape N-300). Während der Abscheidungen rotierte die Elektrode mit 300 Umdrehungen pro Minute und stellte so eine homogene Anströmung des Substrats sicher.

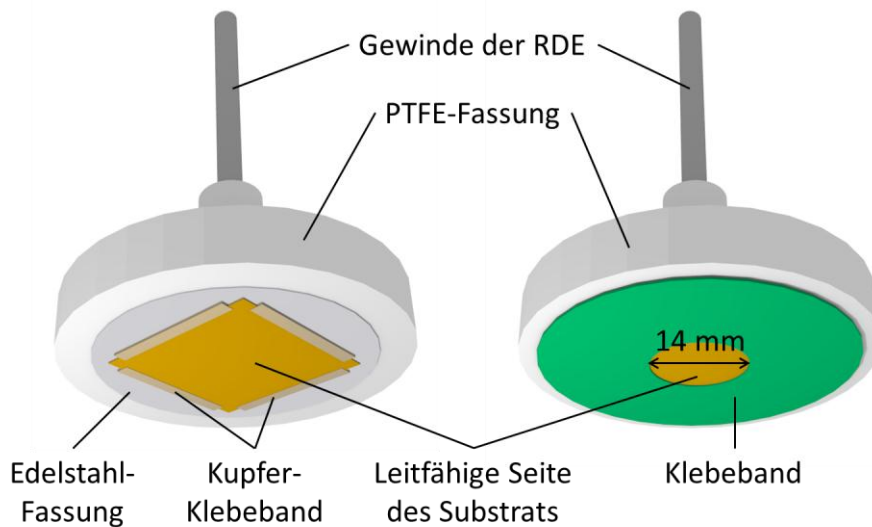


Abbildung 3-2: Befestigung und Maskierung des Substrats im Substrathalter der RDE

Vor Beginn der Abscheidungen wurde die Lösung für mindestens 10 min mit Sauerstoff gesättigt. Während der Abscheidungen wurde der Sauerstoffstrom über die Lösung geleitet, um Gasblasen unter dem Substrat zu vermeiden. Im ersten Schritt wurde aus einer wässrigen Lösung ($V = 180 \text{ mL}$) von Kaliumchlorid ($c = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, Carl Roth, $\geq 99,5 \%$) als Leitsalz und Zinkchlorid ($c = 5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, ABCR, $\geq 98 \%$) durch Anlegen einer Spannung von $-0,91 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ für 10 min eine kompakte ZnO -Schicht potentiostatisch abgeschieden. Im zweiten Schritt wurde die entsprechende Menge Eosin Y (EY) (Acros Organics, $\geq 80 \%$) der Lösung zugesetzt, um eine Konzentration von $c = 80 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ zu erreichen. Die Abscheidung der Hybridschichten erfolgte für 45 min bei einer Spannung von wiederum $-0,91 \text{ V vs. Ag/AgCl}$.

Kompakte ZnO -Schichten, auf denen keine Abscheidung von weiteren Schichten erfolgte, wurden nach der Abscheidung mit Wasser ab gespült und an der Luft getrocknet.

ZnO/EY -Hybridschichten auf kompakten ZnO -Schichten wurden zur Desorption des EY für 24 h in eine Kaliumhydroxid-Lösung ($V = 500 \text{ mL}$, $\text{pH} = 10,5$, Applichem, $\geq 85 \%$) eingelegt und schließlich an der Luft getrocknet.

3.1.3 Behandlung von ZnO -Siebdruckschichten

Von der Pröll KG wurden Siebdruck- ZnO -Schichten auf ITO-PET-Foliensubstraten KTO-60 und auf FTO-Glassubstraten vom Typ TEC A8 zur Verfügung gestellt. Die Abmessungen der ZnO -Schichten betragen jeweils $90 \times 125 \text{ cm}^2$. Es wurden zwei verschiedene Siebdruckpasten auf Basis eines Polyesterharzes verwendet, die mit einem Gewebe vom Typ PET 120-34 Y gedruckt wurden. Die eine Paste enthielt ZnO -Partikel mit einer spezifizierten Partikelgröße von 90-210 nm, während die zweite Paste ZnO -Partikel mit einer Größen-Spezifikation von 20 nm enthielt. Die Paste mit den größeren

ZnO-Partikeln wurde stets im Einfachdruck appliziert, die Paste mit den kleineren Partikeln wurde im Einfach-, Doppel- und Dreifachdruck auf die Substrate aufgebracht.

Die auf Foliensubstraten aufgetragenen ZnO-Schichten wurden für 4 h bei 135 °C im Trockenschrank gelagert. Die ZnO-Schichten auf FTO-Glassubstraten wurden bei einer Aufheizrate von 2 °C·min⁻¹ für 1 h bei 400 °C calciniert (Linn Elektro Therm LK 312.26). Vor der Temperaturbehandlung wurden die für den Solarzellbau vorgesehenen Schichten mit einer Maske und Aceton auf eine kreisrunde Fläche mit einem Durchmesser von 1,54 cm² eingegrenzt.

3.1.4 Miniplant-Anlage zur elektrochemischen Abscheidung von ZnO/EY-Hybridschichten

Die auf der rotierenden Scheibenelektrode basierende Abscheidungstechnik beschränkt die Abscheidungsfläche auf wenige cm² und ist für die Aufskalierung des Abscheidungsprozesses wenig geeignet. Daher wurde ein technisch vereinfachter Aufbau für die aufskalierte ZnO-Abscheidung entwickelt, der im Folgenden beschrieben wird. Da dieser Aufbau in Hinblick auf die weitere Aufskalierungs-Fähigkeit des Prozesses entwickelt wurde und im Maßstab zwischen Labor und Technikum angesiedelt werden kann, wird er im Folgenden als Miniplant-Anlage bezeichnet.^[117]

Der Aufbau ist schematisch in Abbildung 3-3 dargestellt. Er besteht aus einem Abscheidungsbecken (1) mit Substrathalter und einem motorgetriebenen Paddel, einem Heizbecken (2), einer Membran-Flüssigkeitspumpe (3) und einem Potentiostaten (4). Der Anschluss der Elektroden an den Potentiostaten (Amel Instruments Mod. 7050) erfolgt im 3-Elektroden-Aufbau. Das Abscheidungsbecken, das Heizbecken und die Pumpe sind über Polyethylenschläuche (12x2 mm) miteinander verbunden. Durch eine Pumpe (Liquiport NF300KT.18S) wird die Abscheidungslösung vom Heizbecken zum Abscheidungsbecken befördert, von wo sie zurück in das Heizbecken fließt. Die Pumpe wurde mit der Einstellung „4“ betrieben, bei der ein Durchfluss von 2,21 L·min⁻¹ ermittelt wurde. Dies stellte die höchstmögliche Einstellung mit vertretbaren Vibrationen der Pumpe dar. Um den Rückfluss der Lösung zu ermöglichen, ist das Abscheidungsbecken 200 mm höher positioniert als das Heizbecken. Für die Abscheidung ist ein Lösungsvolumen von ca. 6,5 L notwendig.

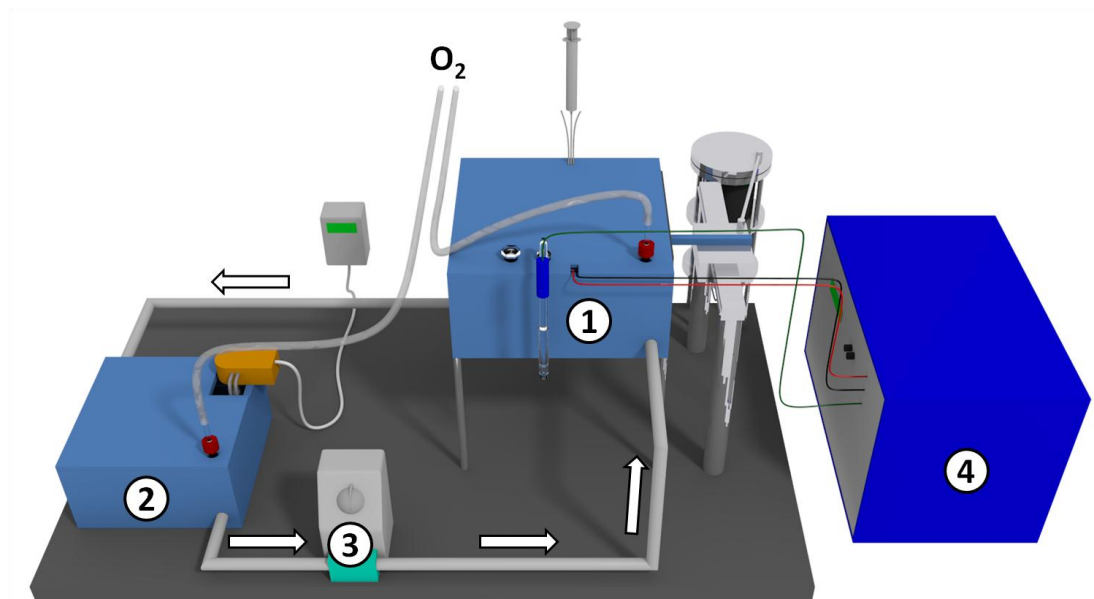


Abbildung 3-3: Schematische Darstellung der Miniplant-Anlage zur aufskalierten ZnO-Abscheidung

3.1.4.1 Heizbecken

Das Heizbecken (Abbildung 3-4) ist aus Polypropylen (PP) gefertigt. Die Innenabmessungen betragen 200 x 200 x 100 mm. Die Abscheidungslösung fließt über den Einlass (5) in das Heizbecken und wird von der Pumpe durch den Auslass (6) abgepumpt. Um die Lösung zu erhitzen, beinhaltet das Bad einen gebogenen, PTFE-ummantelten Heizstab (7) (Nüga PTFE-Heizstab, Durchmesser 13 mm, Länge 1300 mm, 800 W). Ein mit einem Trockenheizschutzfühler kombinierter Temperaturfühler (8) (Nüga, PTFE/Graphit) taucht in die Lösung ein. Der Heizstab und der Fühler sind an einen Temperaturregler (Nüga EDIG 230 V Ws) angeschlossen, um die Temperatur zu regulieren und den Aufbau vor dem Trockenlaufen zu schützen. Der Deckel des Heizbeckens enthält eine konische Öffnung, durch den eine Glasfritte zur Sauerstoffeinleitung eingesetzt wird (9).

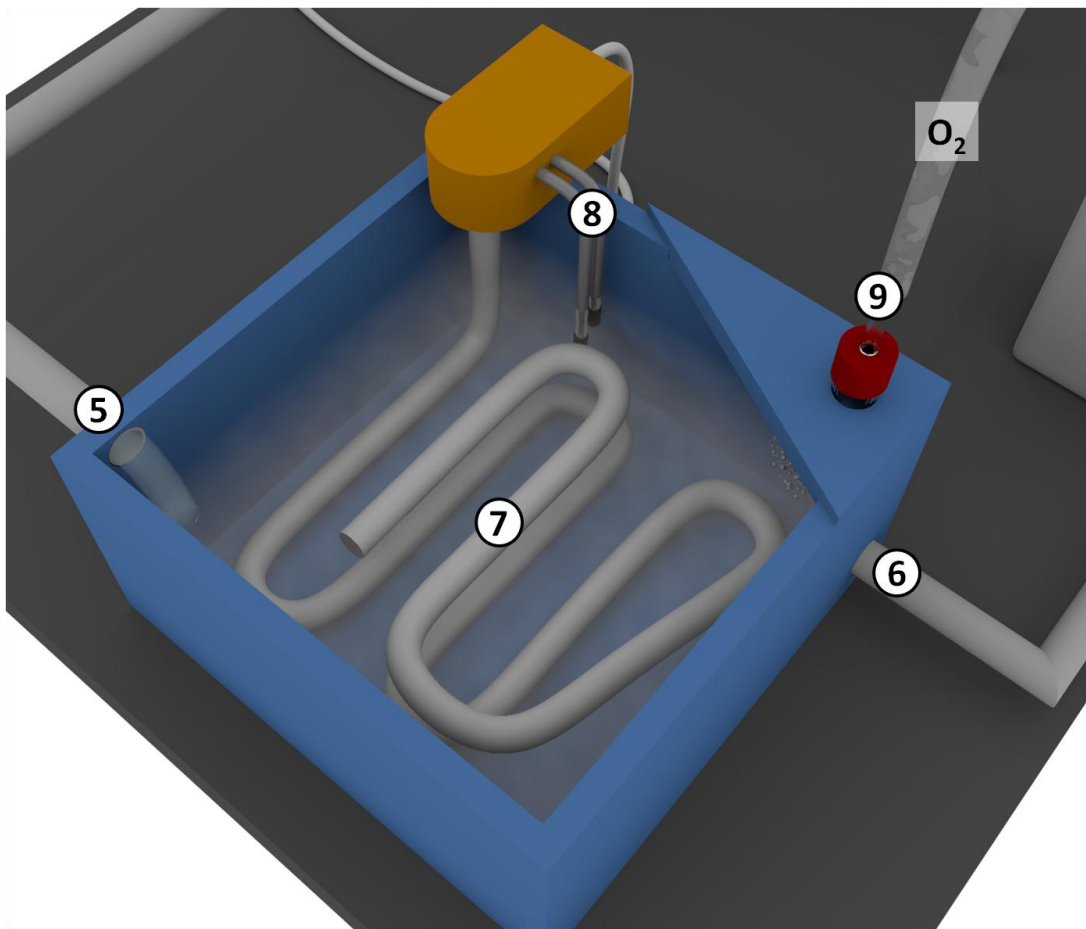


Abbildung 3-4: Schematische Darstellung des Heizbeckens der Miniplant-Anlage (Deckel nur teilweise dargestellt)

3.1.4.2 Abscheidungsbecken

Abbildung 3-5 zeigt das Abscheidungsbecken, welches ebenfalls aus PP gefertigt ist. Die Abscheidungslösung wird durch den Einlass (10) in das Becken gepumpt und fließt über den Überlauf (11) zurück in das Heizbecken. Der Überlauf wird benötigt, um den Flüssigkeitsstand im Abscheidungsbecken konstant zu halten. Die Lösung nimmt im Becken ein Volumen von ca. 260 x 215 x 70 mm ein.

Der Substrathalter (12) wird von U-förmigen Haltern an den Wänden des Abscheidungsbeckens getragen. Das Substrat selbst, das während der Abscheidung als Arbeitselektrode fungiert, taucht mit der leitfähigen Seite nach unten in die Abscheidungslösung ein. Der genaue Aufbau des Substrathalters wird im Abschnitt 3.1.4.3 beschrieben.

Um eine möglichst homogene Konvektion der Lösung zu erreichen, wird ein Paddel (13) unterhalb des Substrats vor- und zurückgeführt. Dazu ist das Paddel an einem Wellenschlitten (14) (Isel WS 1/70) auf einer Linearführung (15) (Isel LFS-8-1) befestigt. Die Fläche des Paddels in der Lösung beträgt ca. 15,5 x 2,5 mm. Der Schlitten

wird auf der Führung von einem Elektromotor mit Planetengetriebe (KAG M42x20/I + P42I) über eine Kurbelscheibe bewegt. Der Elektromotor wird über ein Labornetzgerät (Votcraft PS-1302 D) mit einer Gleichspannung von 24 V betrieben, wodurch die Maximalleistung des Motors abgerufen wird. Das Paddel bewegt sich bei dieser Einstellung 42,5 Mal pro Minute vor und zurück.

Der Deckel des Abscheidungsbeckens enthält drei konische Öffnungen. Während eine der Öffnungen (16) die Zugabe von Chemikalien ermöglicht, dienen die beiden anderen Öffnungen der Aufnahme einer mit Kaliumchlorid-Lösung ($c = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) gefüllten Salzbrücke (17), um die Ag/AgCl-Referenzelektrode (Radiometer analytical XR300) in Kontakt mit der Abscheidungslösung zu bringen sowie einer Glasfritte (18) zur Sauerstoffeinleitung.

Als Gegenelektrode dient eine Zinkfolie (19) (ABCR, $\geq 99,9\%$, Stärke 0,62 mm) von 150 x 100 mm, die sich auf dem Boden des Abscheidungsbeckens befindet. Sie ist über ein Polytetrafluorethylen(PTFE)-ummanteltes Kabel mit dem Potentiostaten (4) verbunden. Die Lötstelle wird durch einen hitze- und chemikalienresistenten 2-Komponenten-Klebstoff (Bindulin Glas- & Porzellankleber) geschützt.

Die Anordnung von Arbeits- und Gegenelektrode entspricht der einer Parallelplattenzelle (sh. Abschnitt 2.4.8).

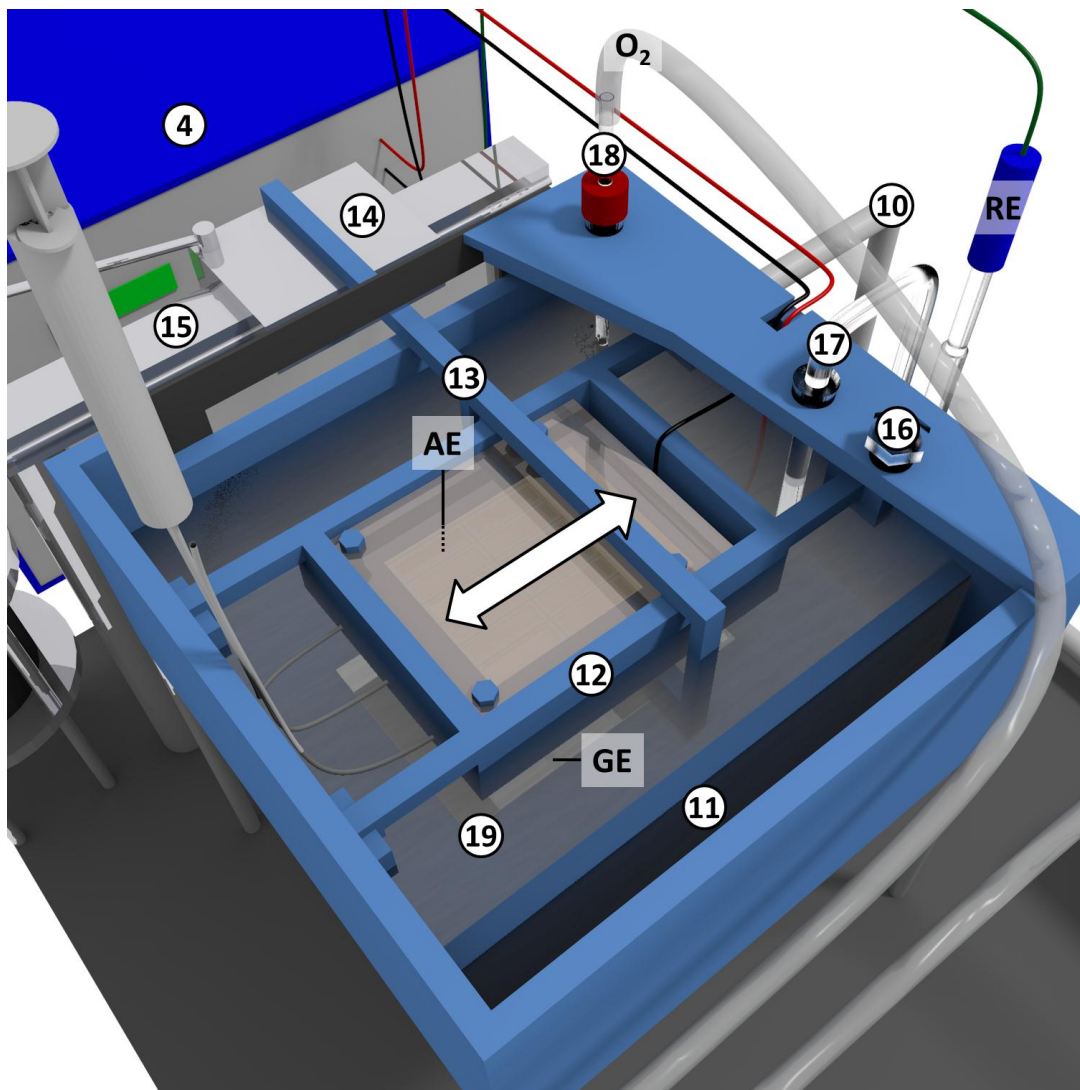


Abbildung 3-5: Schematische Darstellung des Abscheidungsbeckens der Miniplant-Anlage (AE: Arbeits-elektrode, GE: Gegenelektrode, RE: Referenzelektrode) (Deckel nur teilweise dargestellt)

3.1.4.3 Substrathalter

Der Rahmen des Substrathalters (Abbildung 3-6) besteht aus PP. Während der Abscheidung befindet sich die Grundplatte des Substrathalters unterhalb des Flüssigkeitsspiegels. Sie verfügt über eine Aussparung von 75 x 75 mm, damit das Substrat in die Abscheidungslösung eintauchen kann.

Das Substrat (20) wird über eine Andruckplatte (21) aus PMMA, die über vier M 6-Gewinde in der Grundplatte festgeschraubt wird, auf die Grundplatte gedrückt. Die leitfähige Seite des Substrats ist dabei nach unten gerichtet. Oberhalb und unterhalb des Substrats sorgen entsprechend zugeschnittene Dichtungsmatten (22) (Eriks EPDM-65, Stärke 1,5 mm) für einen dichten Abschluss. Über den äußeren Teil des Substrats, der im Falle der flexiblen Substrate über eine dedizierte Silberdruckfläche

verfügt (siehe Abschnitt 3.1.4.5), erfolgt der Anschluss (23) als Arbeitselektrode an den Potentiostaten. Um Gasblasen unterhalb des Substrats zu entfernen, liegt der Substrathalter mit einer Neigung von $1,12^\circ$ im Abscheidungsbecken. Gasblasen werden so auf einer Seite der Aussparung gesammelt und können über 3 PTFE-Schläuche (24) ($2 \times 0,5 \text{ mm}$), die in den Substrathalter eingearbeitet sind, abgesaugt werden.

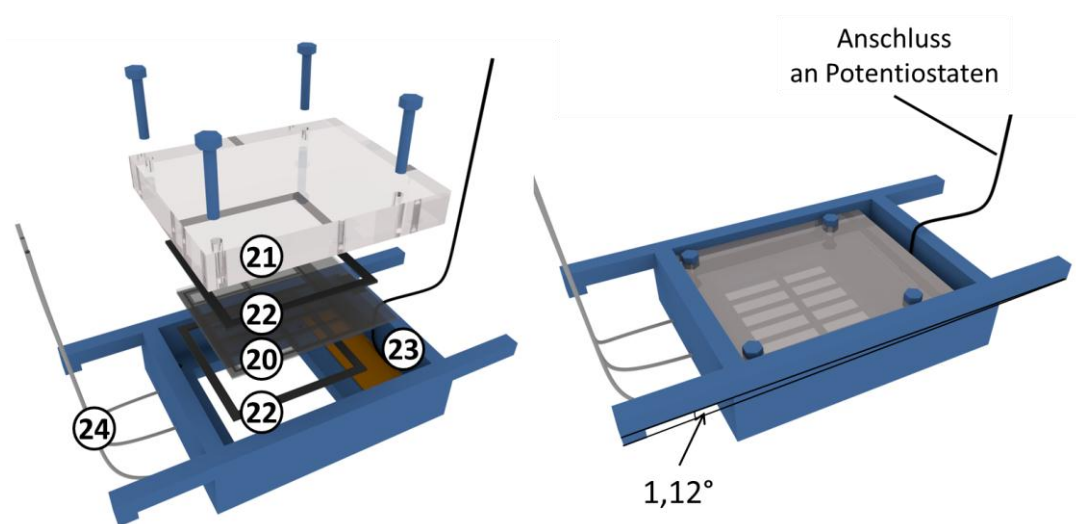


Abbildung 3-6: Schematische Darstellung des Substrathalters der Miniplant-Anlage

Fotografien, durch die die Miniplant-Anlage weitergehend dokumentiert wird, sind im Anhang 7.1 zu finden.

3.1.4.4 Charakterisierung der Miniplant-Anlage

Zur Charakterisierung der Miniplant-Anlage wurden der durch die Pumpe erzeugte Durchfluss der Abscheidungslösung, die Frequenz des Paddelvorgangs sowie der Sauerstoffgehalt in der Abscheidungslösung bestimmt.

Der Durchfluss durch die Anlage wurde bestimmt, indem am Auslass des Überlaufs ((11) in Abbildung 3-5) 10 L Flüssigkeit aufgefangen wurden und die Zeitspanne gemessen wurde, in der jeweils 1 L aus der Anlage floss.

Die Frequenz des Paddelvorgangs wurde bei der Maximalleistung des Elektromotors, die auch während der Abscheidungen verwendet wurde, über einen Zeitraum von 10 min bestimmt.

Zur Visualisierung des Durchmischungsvorgangs wurde während des kontinuierlichen Pump- und Paddelbetriebs mit Wasser ein kleines Volumen konzentrierter EY-Lösung am Auslass (6) des Heizbeckens (sh. Abbildung 3-4) als Tracer in die Flüssigkeit gegeben. Die Verteilung des Farbstoffs in der Lösung wurde mit einer Digitalkamera als Video (30 Bilder pro Sekunde) aufgezeichnet.

Der Sauerstoffgehalt wurde mit einem Testbesteck zur kolorimetrischen Bestimmung von gelöstem Sauerstoff (Macherey-Nagel VISOCOLOR® ECO Sauerstoff) untersucht. Es

basiert auf der Oxidation von Mangan(II)-Ionen durch gelösten Sauerstoff. Die Probenahme (20 ml) erfolgte aus der kaliumchlorid- und zinkchloridhaltigen Lösung im Abscheidungsbecken direkt vor dem Beginn der Abscheidung von kompakten ZnO-Schichten. Auf die Probenahme aus EY-haltigen Lösungen wurde verzichtet, da organische Stoffe die Bestimmung stören.

Die Löslichkeit von Gasen in wässrigen Medien sinkt mit steigender Temperatur, mit steigendem Salzgehalt steigt sie. Für die Berechnung der Löslichkeit von Gasen in Meerwasser wurde von R.F. Weiss die Gleichung

$$\ln C^* = A_1 + A_2 \left(\frac{100}{T} \right) + A_3 \ln \left(\frac{T}{100} \right) + A_4 \left(\frac{T}{100} \right) + S \left[B_1 + B_2 \left(\frac{T}{100} \right) + B_3 \left(\frac{T}{100} \right)^2 \right] \quad (3-1)$$

entwickelt. C^* gibt die Gaslöslichkeit in $\text{mL} \cdot \text{L}^{-1}$ an. A_n und B_n sind Konstanten, die vom betrachteten Gas abhängen. Über T und S gehen die absolute Temperatur und der Salzgehalt (in $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) in die Gleichung ein.^[118]

Unter der Annahme, dass die Gleichung 3-1 auch für die verwendete kaliumchlorid- und zinkchloridhaltige Elektrolytlösung gültig ist, kann für eine Temperatur von 70 °C bzw. 343,15 K und einen Salzgehalt von 8,14 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ eine Sauerstofflöslichkeit C^* von 2,87 $\text{mL} \cdot \text{L}^{-1}$ bzw. 4,11 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ berechnet werden.

3.1.4.5 Substratlayouts

In Vorbereitung auf die Abscheidungen wurden die Substrate mit Silberleitbahnen und Haftklebemassen versehen. Die Silberleitbahnen dienen der Verringerung des elektrischen Widerstands der Substrate sowohl während der Abscheidung als auch in der zusammengesetzten Solarzelle. Während der Abscheidung dient die Haftklebemasse zunächst nur der Maskierung der Silberleitbahnen. Auf frei liegenden Silberleitbahnen würde bei der Abscheidung verstärkt Zinkoxid entstehen und in der zusammengefügte Solarzelle würde das Silber durch den Elektrolyten korrodieren. Weiterhin separiert die Haftklebemasse gemeinsam mit den Substraten in der zusammengefügte Solarzelle die inneren Komponenten wie Elektrolyt und ZnO-Schicht von der Umgebung. Um die Hafteigenschaft der Klebemasse während der Abscheidung zu bewahren, ist diese durch eine Schutzfolie, genannt Liner, bedeckt.

Es wurden Haftklebemassen vom Typ tesa® 61562 des Unternehmens tesa SE verwendet. Sie basieren auf synthetischem Kautschuk und zeichnen sich durch eine hohe Barrierewirkung gegenüber Sauerstoff und Wasserdampf sowie eine Temperaturtoleranz bis zu 190 °C aus. Die Haftklebemassen besitzen eine Stärke von 25 μm . Haftklebemassen mit einer Stärke von 50 μm wurden von tesa SE durch Lamination von zwei Schichten der Haftklebemasse hergestellt.

Die Strukturierung der Haftklebemassen wurde von tesa SE mittels eines CO₂-Lasers (Universal Laser Systems VERSALASER VLS 2.30) vorgenommen.

Auf FTO-Glassubstraten wurden die Silberleitbahnen manuell mit Silberleitlack (Acheson Silver DAG 1415) aufgetragen.

Die ITO-PET-Foliensubstrate wurden durch das Unternehmen tesa SE mittels Siebdruck mit den Silberleitbahnen versehen. Es wurden dafür ein Siebdruckgewebe vom Typ PET 120-34 Y sowie die leitfähige Silberdruckpaste TEC-PA-040 von InkTec Co., Ltd. verwendet. Nach dem Trocknen der Silberdruckpaste soll diese einen Flächenwiderstand von $0,06-0,1 \text{ m}\Omega\cdot\text{sq}^{-1}$ besitzen. Die Schichtdicke der Silberleitbahnen beträgt ca. $10 \mu\text{m}$.

Für Abscheidungen auf den FTO-Glassubstraten und auf ITO-PET-Foliensubstraten KTO-60 wurde ein Layout verwendet, das 3 Abscheidungsflächen vorsieht. Die durch Siebdruck hergestellten Silberleitbahnen haben eine Linienbreite von $1,5 \text{ mm}$. Der Abstand der Silberleitbahnen zu den Abscheidungsflächen beträgt ca. $2,5 \text{ mm}$. Die Abmessungen der einzelnen Abscheidungssegmente betragen $18 \times 72 \text{ mm}^2$, woraus eine Gesamtabscheidungsfläche von 3888 mm^2 bzw. $38,88 \text{ cm}^2$ resultiert.

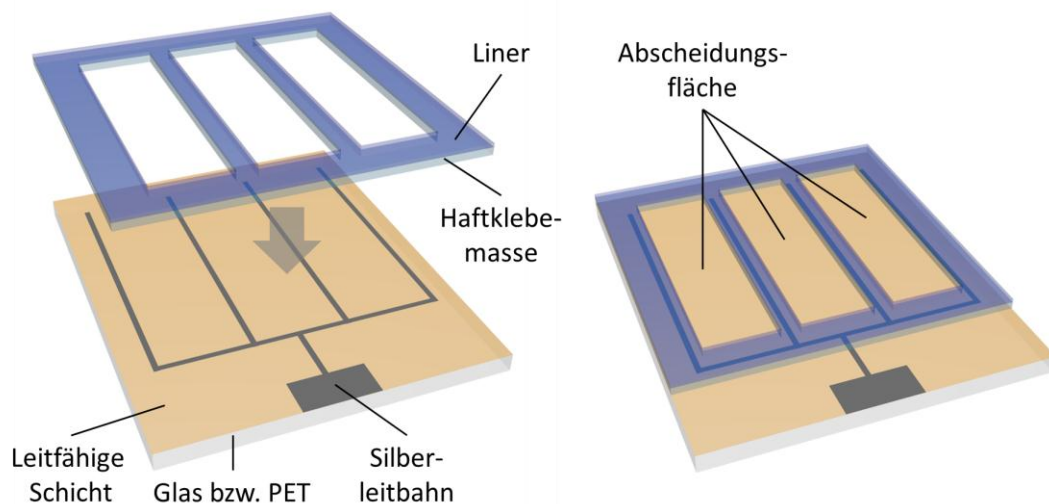


Abbildung 3-7: Substratlayout mit 3 Abscheidungsflächen

Abscheidungen auf den ITO-PET-Foliensubstraten OCTM50 und LR15 wurden auf einem Layout mit 12 Abscheidungsflächen durchgeführt, um den Spannungsabfall über die Substratfläche zu verringern (sh. Abschnitt 4.1.4.3). Die Linienbreite der äußeren Silberleitbahnen beträgt $1,5 \text{ mm}$, die der inneren Bahnen $0,75 \text{ mm}$. In diesem Layout wurde der Abstand der Silberleitbahnen zur Abscheidungsfläche auf ca. $1,5 \text{ mm}$ reduziert. Die Abmessungen der einzelnen Abscheidungssegmente belaufen sich auf $9 \times 32 \text{ mm}^2$ und die Gesamtabscheidungsfläche auf 3456 mm^2 bzw. $34,56 \text{ cm}^2$. Die Abmessungen wurden von Simulationsergebnissen von Zhang *et al.* adaptiert.^[83]

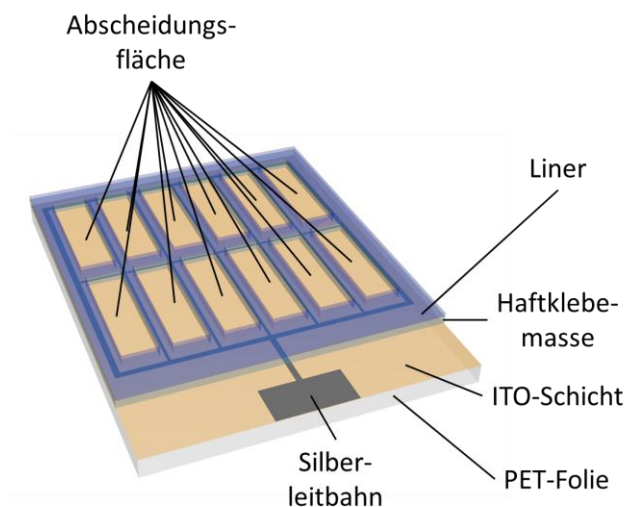


Abbildung 3-8: Substratlayout mit 12 Abscheidungsflächen

3.1.4.6 Vorgehensweise bei elektrochemischen ZnO-Abscheidungen in der Miniplant-Anlage

Nach dem Ansetzen der Abscheidungslösung (6,5 L) in der Miniplant-Anlage wurde mit dem Temperieren und der Einleitung von Sauerstoff in die Lösung begonnen. Die Flüssigkeitspumpe war während der gesamten Versuchszeit in Betrieb. Es wurden, abhängig von der abzuscheidenden Schichtart, die gleichen Zusammensetzungen der Abscheidungslösung verwendet wie bei Abscheidungen im RDE-Aufbau (sh. Abschnitt 3.1.2).

Nach Erreichen einer Lösungstemperatur von 70 °C wurde der Substrathalter mit dem Substrat in das Abscheidungsbecken eingesetzt. Über die PTFE-Schläuche wurden Gasblasen unter dem Substrat weitestmöglich entfernt. Einzelne verbleibende Gasblasen wurden mit einer gebogenen Kanüle aufgenommen.

Die Wahl der Vorbehandlungsmethoden, die der Substrataktivierung vor der Abscheidung dienten, erfolgte substratspezifisch basierend auf Erfahrungswerten.

ITO-PET-Foliensubstrate KTO-60 wurden vor der Abscheidung teilweise vorbehandelt, entweder durch 10-minütige galvanostatische Vorelektrolyse bei $0,19 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ im zinkchloridfreien Abscheidungsbad oder durch einminütige alkalische Vorbehandlung in einer Kaliumhydroxid-Lösung ($c = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, Applichem, $\geq 85 \%$).

ITO-PET-Foliensubstrate LR15 wurden vor dem Einsetzen in den Substrathalter für 10 min in einem mildalkalischen Reinigungsagens (1 %-ige Lösung von deconex® 12 BASIC, Borer Chemie AG) vorbehandelt.

Nach dem Einsetzen des Substrathalters wurde bei geschlossenem Deckel und unter Durchmischung der Lösung eine Zeitspanne von 15 min abgewartet, bevor mit der Vor-

elektrolyse oder der Abscheidung begonnen wurde. Dies hatte den Zweck, nach dem kurzzeitigen Öffnen des Deckels die Sauerstoffsättigung der Lösung sicherzustellen.

Die elektrochemischen Abscheidungen wurden in der Regel potentiostatisch bezogen auf die Leerlaufspannung U_{oc} durchgeführt. Die Leerlaufspannung wurde dafür direkt vor der Abscheidung über einen Zeitraum von 5 s bestimmt.

Überschritt die Abscheidungsdauer 20 min, so wurden auch während der Abscheidung in regelmäßigen Abständen über die PTFE-Schläuche Gasblasen unter dem Substrat abgesaugt.

Kompakte ZnO-Schichten wurden nach der Abscheidung mit Wasser abgespült und an der Luft getrocknet.

ZnO/EY-Hybridschichten wurden direkt nach der Abscheidung im Substrathalter in ein Wasserbad gelegt, um ein Austrocknen der Schichten während dem Herausmontieren aus dem Substrathalter zu verhindern. Anschließend wurde das EY in einer Kaliumhydroxid-Lösung ($V = 3$ L, $\text{pH} = 11$, Applichem, $\geq 85\%$) für 24 h aus den Hybridschichten desorbiert. Die Lösung wurde dabei mit einem Magnetrührer bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 150 min^{-1} durchmischt. Anschließend wurden die Schichten mit Wasser abgespült und an der Luft getrocknet.

3.1.5 Herstellung von platinbeschichteten Gegenelektroden

Zur Herstellung von Platin-Dünnschichten auf FTO-Glassubstraten und auf ITO-PET-Foliensubstraten LR15 wurden drei Niedrigtemperaturverfahren angewendet, die im Folgenden beschrieben werden.

3.1.5.1 Herstellung von Platin-Dünnschichten durch Kathodenzerstäubung

Bei der in dieser Arbeit verwendeten Variante der Kathodenzerstäubung wird das Plasma unter Hochvakuumbedingungen durch das Anlegen einer Gleichspannung zwischen Kathode und Anode erzeugt, Argon dient als Plasmagas.

FTO-Glassubstrate und ITO-PET-Foliensubstrate wurden mit einem Sputtercoater (Cressington Scientific Instruments Inc. sputter coater 108auto) für 120 s bei einem Strom von 30 mA und einem Argon-Druck von 0,1 mbar mit Platin beschichtet. Das verwendete Platintarget hatte einen Durchmesser von 57 mm. Großflächige Substrate des Folientyps LR15 wurden zweimal in unterschiedlicher Orientierung für 120 s beschichtet, um die Inhomogenität der Beschichtung zu vermindern, die durch die für diese Substrate zu kleine Targetfläche bedingt ist.

3.1.5.2 Elektrochemische Abscheidung von Platin-Dünnschichten

Das verwendete Verfahren zur elektrochemischen Abscheidung von Platinschichten basiert auf einer Veröffentlichung von Kim *et al.*^[111] und auf den Ergebnissen eines im

Institut durchgeführten Forschungspraktikums, in dem geeignete Parameter für eine reproduzierbare Abscheidung ermittelt wurden.

Die Abscheidungen wurden bei Raumtemperatur in einem statischen 3-Elektrodenaufbau durchgeführt, wie er in Abbildung 3-9 dargestellt ist. In die Abscheidungslösung tauchen das zu beschichtende Substrat, eine mit Kaliumchlorid-Lösung ($c = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, Carl Roth, $\geq 99,5 \%$) gefüllte Salzbrücke und ein in Königswasser gereinigter Platindraht als Gegenelektrode ein. Über die Salzbrücke wird eine Silber/Silberchlorid-Referenzelektrode (Radiometer analytical XR300) mit der Abscheidungslösung in Kontakt gebracht. Das Substrat wird als Arbeitselektrode an den Potentiostaten angeschlossen.

Die Abscheidungen erfolgten auf ITO-PET-Foliensubstraten LR15 auf einer Fläche von ca. 4 cm^2 . Dies geschah aus einer wässrigen Abscheidungslösung ($V = 70 \text{ mL}$) mit Kaliumchlorid ($c = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, Carl Roth, $\geq 99,5 \%$) als Leitsalz und Hexachloroplatin-säure ($c = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, ABCR, $\geq 99,9 \%$) als Platinquelle. Als Galvanostat diente ein Amel Instruments Mod. 7050, durch den gepulst mit einer Stromdichte von $-1,5$ bzw. $-2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ abgeschieden wurde. Bei einer Anzahl von 1350 Zyklen betragen die Pulsdauer 100 ms und die Pausendauer 300 ms.

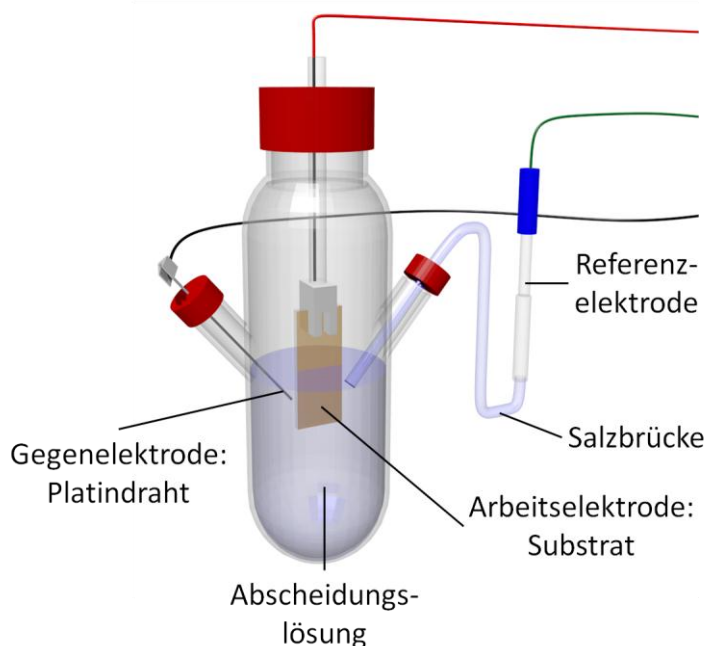


Abbildung 3-9: Schematische Darstellung des Abscheidungsaufbaus mit statischer Elektrode

3.1.5.3 Herstellung von Platin-Dünnschichten durch chemische Reduktion

Die Herstellung von Platinschichten mittels chemischer Reduktion basiert auf einer von Chen *et al.*^[79] entwickelten Methode. Hierzu wurde eine Lösung von Hexachloroplatin-säure ($\omega = 0,6 \text{ Gew.}\%$, ABCR, $\geq 99,9 \%$) in Terpeneol (Sigma-Aldrich, Isomerengemisch)

hergestellt und mittels der Doctor Blading-Technik auf ITO-PET-Foliensubstrate LR15 aufgebracht.

Mit Hilfe der Doctor Blading-Technik können mit einfachen Mitteln gleichmäßige kleinformatige Schichten hergestellt werden. Dabei wird mit einer Rakel eine Paste auf einem Substrat verstrichen und überschüssiges Pastenmaterial entfernt. Als Rakel wird im Labor häufig ein Glasstab verwendet.

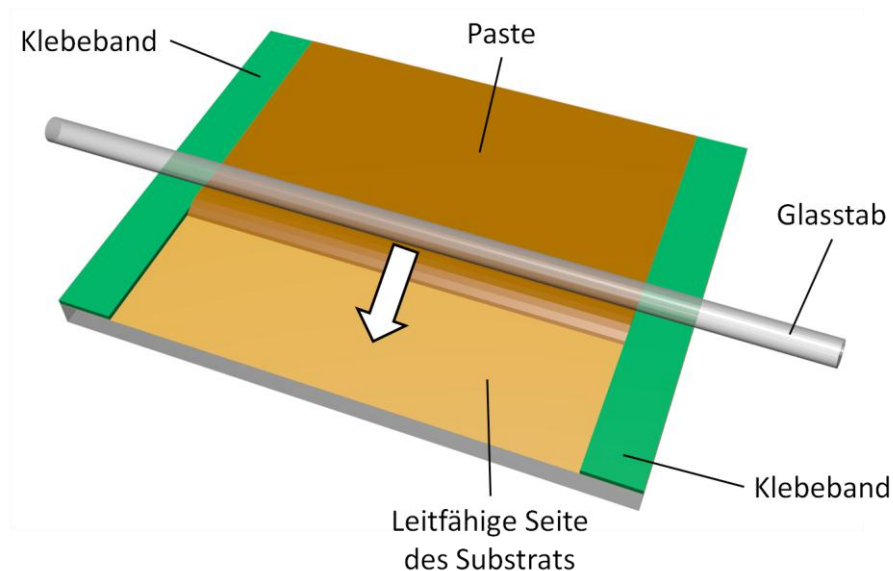


Abbildung 3-10: Prinzip der Doctor Blading-Technik

Zwei Lagen von Klebeband (Nitto Denko Masking Tape N-300), die zusammen eine Schichtdicke von ca. 200 μm ergeben, dienen als Abstandshalter zwischen Glasstab und Substrat.

Nach dem Doctor Blading wurden die Schichten für 2 h bei 80 $^{\circ}\text{C}$ getrocknet. Anschließend erfolgte die Reduktion der Platinsäure in einer wässrigen Lösung von Natriumborhydrid ($c = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, Carl Roth, $\geq 97 \%$) bei einer Temperatur von 40 $^{\circ}\text{C}$. Zur Entfernung der Terpeneol-Matrix wurden die Schichten für 4 h hydrothermal bei 100 $^{\circ}\text{C}$ behandelt, anschließend wurden sie an der Luft getrocknet.

3.2 Charakterisierung von Dünnschichten

3.2.1 Profilometrie

Profilometer werden eingesetzt, um Schichtdicken oder Oberflächentopographien von Materialien zu erfassen. Im verwendeten Gerätetyp wird dies erreicht, indem die zu untersuchende Oberfläche durch eine dünne Diamant-Nadel abgetastet wird. Durch Höhenunterschiede auf der Oberfläche wird die Nadel dabei in ihrer vertikalen Auslenkung beeinflusst. Über einen Differentialtransformator wird die Translation der Nadel in ein Messsignal umgewandelt, das mit der vertikalen Position der Nadel auf der Oberfläche korreliert. Durch Festlegen einer Referenzoberfläche können Höhenunterschiede bestimmt werden.^[119]

Mit Hilfe eines Profilometers des Typs Dektak 6M Stylus Profiler des Herstellers Veeco Instruments wurden die Schichtdicken von ZnO-Schichten auf FTO-Glassubstraten ermittelt. Die verwendete Messnadel besitzt einen Durchmesser von 12,5 μm . Um die Höhendifferenz zwischen Substrat und Schichtoberfläche zu bestimmen, wurden entweder Spuren in die Schichten eingeritzt und im rechten Winkel dazu abgetastet, oder es wurden Messungen über die äußeren Ränder der Schichten durchgeführt. Für den verwendeten Messbereich wird eine vertikale Auflösung von 1 nm angegeben. Die maximal erreichbare horizontale Auflösung ist mit 67 nm pro Datenpunkt deutlich geringer.^[119]

ZnO-Schichten auf Foliensubstraten wurden nicht profilometrisch untersucht, da das Einritzen der Schichten nicht ohne Beschädigung der Substrate möglich war und durch die aufgebrachten Haftklebmassen auch keine geeigneten Schichtränder zur Verfügung standen.

3.2.2 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) erlaubt die topographische Abbildung von Oberflächen mit einem Auflösungsvermögen und einer Schärfentiefe, die der klassischen Lichtmikroskopie weit überlegen sind. Zur Bilderzeugung wird ein fokussierter Elektronenstrahl zeilenweise über die Oberfläche geführt. Die in der Folge von der Oberfläche ausgehenden rückgestreuten Elektronen und Sekundärelektronen werden detektiert. Es können Auflösungen bis unter 1 nm erreicht werden.^[120,121]

Die durch die Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit dem Probenmaterial entstehende Röntgenstrahlung kann außerdem zur elementspezifischen Analyse der Probe genutzt werden. Dieses Verfahren wird als Röntgenmikroanalyse bezeichnet. Bei der Verwendung sogenannter energiedispersiver Detektoren wird die Methode als energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. energy dispersive X-ray spectroscopy, EDXS) bezeichnet. Sie erlaubt den qualitativen Nachweis und – abhängig von der Probenbeschaffenheit – die quantitative oder semiquantitative Bestimmung von

Elementen. Die Kombination von SEM und EDXS erlaubt weiterhin, die räumliche Verteilung von Elementen in einer Probe darzustellen.^[121]

Details zu Aufbau und Funktionsweise von Rasterelektronenmikroskopen und Röntgenmikroanalyse-Einheiten werden in einschlägigen Lehrbüchern beschrieben.^[120,121]

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop JSM 6700F des Herstellers JEOL Ltd. verwendet. Die Aufnahmen wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 2 kV und einem Arbeitsabstand von 8 mm bzw. für Hochauflösungsaufnahmen von 3 mm angefertigt. Für Röntgenmikroanalysen wurde ein in das Elektronenmikroskop integriertes energiedispersives Röntgenspektrometer INCA 300 des Herstellers Oxford Instruments eingesetzt.

Die Proben wurden mit Hilfe von Kohlenstoffpads auf Messingprobenträgern fixiert. Zur besseren elektrischen Ableitung wurde die Probenoberfläche durch Silberleitlack (Acheson Silver DAG 1415) mit dem Probenträger kontaktiert.

3.2.3 UV-VIS-Absorptionsspektroskopie

Allgemein wird in der optischen Absorptionsspektroskopie die Wechselwirkung zwischen Licht und Materie untersucht, indem die Lichtdurchlässigkeit einer Probe wellenlängenabhängig bestimmt wird.^[122]

Grundsätzliche Bestandteile eines Absorptionsspektrophotometers sind eine Lichtquelle, ein Monochromator, die zu vermessende Probe und ein Detektor.^[122]

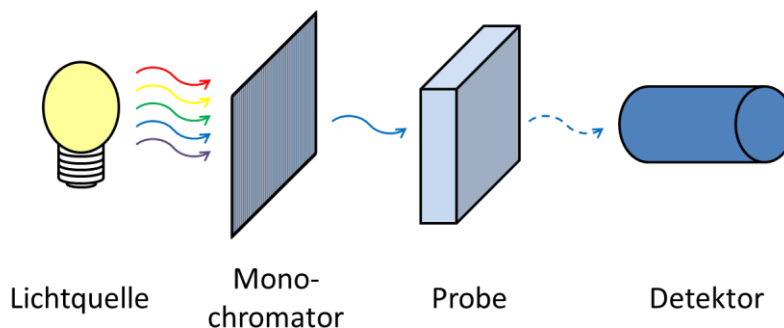


Abbildung 3-11: Schematischer Aufbau eines Absorptionsspektrophotometers^[122]

Wichtige Messgrößen sind in der Absorptionsspektroskopie die Extinktion und die damit in Zusammenhang stehende Transmission.

$$E_{\lambda} = -\lg\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\lg(T_{\lambda}) \quad (3-2)$$

E_{λ} ist die Extinktion oder auch Absorption der Probe bei der betrachteten Wellenlänge λ . I_0 und I bezeichnen die Intensitäten des einfallenden Lichts und des abgeschwächten Lichts an der Stelle x im Medium. Als Transmission T_{λ} wird der Anteil des Lichts einer bestimmten Wellenlänge bezeichnet, für den eine Probe durchlässig ist.^[122]

Über das Lambert-Beer-Gesetz kann unter bestimmten Bedingungen – in erster Linie bei der Messung verdünnter Lösungen – die Abschwächung des Lichts mit der Konzentration c der absorbierenden Spezies korreliert werden.^[122]

Wertvoll ist die Absorptionsspektroskopie auch, um die optischen Eigenschaften von Gläsern und Folien anhand ihrer Transmission zu charakterisieren. Hier ist insbesondere der sichtbare Spektralbereich von ca. 380-780 nm relevant. Um einen möglichst geringen Anteil des einfallenden Lichts durch Absorption zu verlieren, sollten die Substrate für Farbstoffsolarzellen eine über den gesamten sichtbaren Spektralbereich hohe Transmission besitzen.

Für weitere Details zur UV-VIS-Absorptionsspektroskopie sei wiederum auf Lehrbücher verwiesen.^[122]

Die Aufnahme von Transmissionsspektren von unbeschichteten und platinbeschichteten leitfähigen Substraten erfolgte an einem UV-VIS-Spektrophotometer Cary 4000 des Herstellers Varian Inc.. Die Spektren umfassen den Wellenlängenbereich von 200-800 nm.

3.3 Zusammenbau von Messzellen

3.3.1 Zusammenbau von symmetrischen Pt-Pt-Messzellen

Symmetrische Zellen bestanden aus jeweils zwei platinbeschichteten leitfähigen Substraten mit einer Größe von 25 x 16 mm, die beide nach der gleichen Methode hergestellt wurden und für die näherungsweise identische Eigenschaften angenommen werden konnten. Vor dem Zusammenbau der symmetrischen Zellen wurden die Pt-Schichten für 1 h bei 120 °C getrocknet. Mit Hilfe einer Haftklebemasse (tesa® 61562, Stärke 25 µm) als Abstandshalter wurden die Substrate in einer Sandwich-Konfiguration zusammen gefügt. Über einen kreisrunden Ausschnitt der Haftklebemasse wurde die aktive Fläche auf 1,33 cm² festgelegt. Als Elektrolyt wurde eine Lösung von Tetrapropylammoniumiodid ($c = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, Sigma-Aldrich, $\geq 98 \%$) und Iod ($c = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, Sigma-Aldrich, $\geq 99,999 \%$) in einem 1:4-Gemisch von Acetonitril (Carl Roth, $\geq 99,9 \%$, $\leq 10 \text{ ppm H}_2\text{O}$) und Ethylencarbonat (Acros Organics, $\geq 99,0 \%$) verwendet. Die Zellen wurden über einen Spalt in der Haftklebemasse mit dem Elektrolyten befüllt. Auf Bohrungen zur Elektrolyteinfüllung in einer der Elektroden, wie sie beim Zusammenbau der Solarzellen verwendet wurden, wurde verzichtet, um eine gute Vergleichbarkeit der beiden Platinschichten zu bewahren.

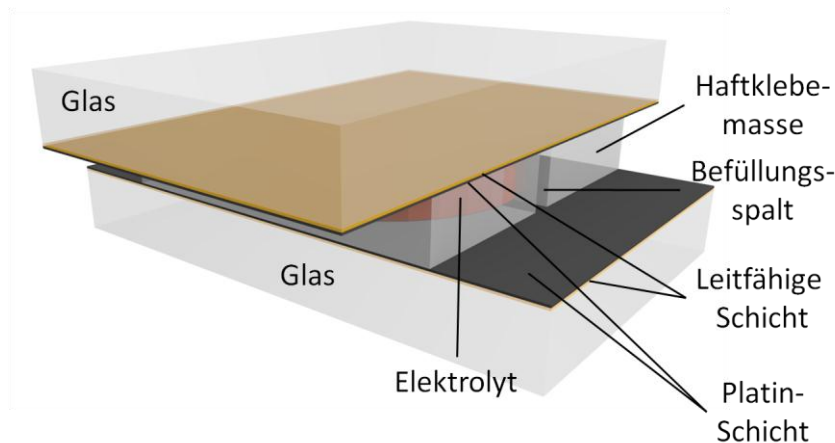


Abbildung 3-12: Schematische Darstellung der symmetrischen Pt-Pt-Messzellen

Die freien Glasflächen, die zum Anschluss an den Potentiostaten dienen, wurden zur Sicherstellung eines guten elektrischen Kontakts mit Silberleitlack (Acheson Silver DAG 1415) bestrichen.

3.3.2 Zusammenbau von kleinformatischen Farbstoffsolarzellen

Die ZnO-Dünnschichten wurden für 2 h bei 120 °C getrocknet, anschließend für 1 h im Dunkeln in einer Lösung von dem Farbstoff D149 ($c = 0,5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, Mitsubishi Paper Mills Ltd.) und Cholsäure ($c = 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, Carl Roth, $\geq 99,0 \%$) in einem 1:1-Gemisch

von Acetonitril (Carl Roth, $\geq 99,9\%$, ≤ 10 ppm H_2O) und *t*-Butylalkohol (ABCR, $\geq 99,9\%$) sensibilisiert, mit Acetonitril gespült und für 1 h bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet.

Als Gegenelektroden wurden FTO-Glassubstrate verwendet, die mit einer mittigen Bohrung ($d = 0,6\text{ mm}$) versehen wurden. Die Platinbeschichtung auf diesen Substraten wurde durch Kathodenzerstäubung (sh. Abschnitt 3.1.5.1) erzeugt.

Die Solarzellen wurden in einer den symmetrischen Pt-Pt-Zellen ähnelnden Sandwich-Konfiguration zusammgebaut. Dazu wurden die Substrate der Photo- und Gegenelektroden auf eine Fläche von $25 \times 16\text{ mm}$ zugeschnitten. Als Abstandshalter zwischen den Elektroden dienten Haftklebmassen (tesa® 61562, Stärke $25\text{ }\mu\text{m}$) mit einem kreisrunden Ausschnitt, durch den die aktive Fläche der Solarzellen auf $1,33\text{ cm}^2$ festgelegt wurde. Der Tetrapropylammoniumiodid und Iod in einem 1:4-Gemisch von Acetonitril und Ethylencarbonat enthaltende Elektrolyt entspricht in seiner Zusammensetzung dem in den symmetrischen Pt-Pt-Zellen verwendeten Elektrolyten. Das Befüllen der Zellen mit Elektrolyt erfolgte mit der sog. „Backfilling“-Methode durch die Gegenelektrode. Dazu wurde eine spezielle Spritze (Solaronix Vac'n'Fill Syringe) verwendet. Die mit Elektrolyt befüllte Spritze wurde mit ihrer Gummispitze dicht abschließend auf die Bohrung platziert. Durch das Aufziehen der Spritze wurde die Zelle – durch den Elektrolyttropfen hindurch – evakuiert, so dass sich die Luft in der Spritze über dem Elektrolytvolumen sammelte. Beim darauf folgenden Zusammendrücken der Spritze wurde der Elektrolyt in die Zelle hineingedrückt. Dieser Vorgang wurde wiederholt, bis die Solarzelle blasenfrei mit Elektrolyt gefüllt war. Anschließend wurde die Bohrung mit einer Haftklebmasse verschlossen.

Die freien Glasflächen wurden auch hier mit Silberleitlack (Acheson Silver DAG 1415) bestrichen.

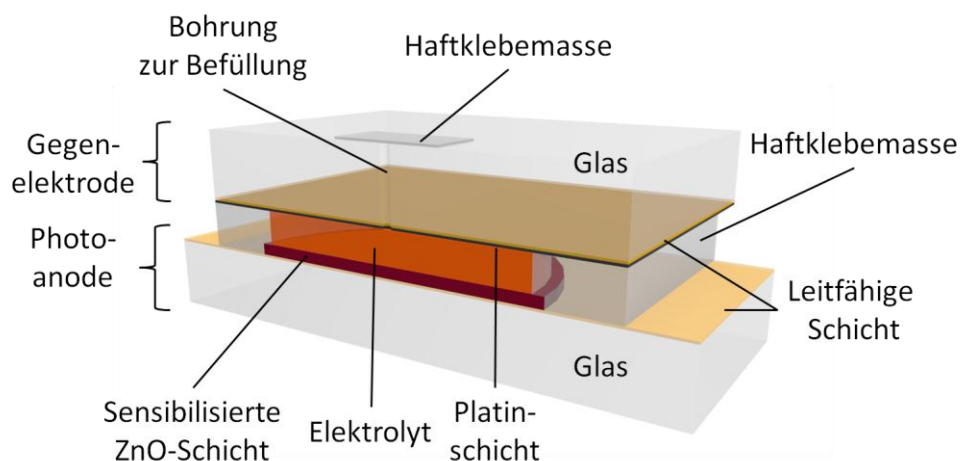


Abbildung 3-13: Aufbau von kleinformatischen Farbstoffsolarzellen im Querschnitt

3.3.3 Zusammenbau von flexiblen Farbstoffsolarzellenmodulen

Zur Herstellung von flexiblen Farbstoffsolarzellenmodulen wurden in der Miniplant-Anlage hergestellte poröse ZnO-Schichten auf ITO-PET-Foliensubstraten OC™50 oder LR15 (sh. Abschnitt 3.1.4) als Photoanoden verwendet. Dazu wurden diese für 2 h bei 100 °C getrocknet und anschließend für 1 h im Dunkeln in 30 mL der D149-Farbstofflösung sensibilisiert. Die Farbstofflösung hatte dieselbe Zusammensetzung wie bei der Herstellung kleinformatiger Farbstoffsolarzellen (sh. Abschnitt 3.3.2). Anschließend wurden die ZnO-Schichten mit Acetonitril abgespült und für 1 h bei 80 °C getrocknet.

Als Gegenelektroden dienten ITO-PET-Foliensubstrate LR15, auf denen Silberleitbahnen im gleichen Muster wie auf den Photoanodensubstraten aufgedruckt waren (sh. Abschnitt 3.1.4.5). Diese wurden durch Kathodenzerstäubung mit Platin beschichtet (sh. Abschnitt 3.1.5.1). An den beiden äußeren Enden der späteren Einzelzellen wurden jeweils Löcher ($d = 0,5 \text{ mm}$) für die Elektrolytbefüllung in die Gegenelektroden gebohrt und entgratet. Auch die Gegenelektroden wurden für 1 h bei 80 °C getrocknet.

Nach der Entfernung des Liners von der Photoanode wurden die beiden Elektroden manuell zueinander ausgerichtet und mit Hilfe eines Laminiergeräts (Yosan LM-260) zusammengedrückt.

Die Einzelzellen wurden mit Elektrolyt befüllt, der dieselbe Zusammensetzung wie bei den kleinformatigen Farbstoffsolarzellen besaß (sh. Abschnitt 3.3.2). Hierzu wurde eine mit Elektrolyt gefüllte Spritze (Solaronix Vac'n'Fill Syringe) dicht abschließend auf eine der beiden Bohrungen einer Einzelzelle gesetzt. Durch leichten Druck wurde der Elektrolyt durch die Zelle geschoben, bis er durch die zweite Bohrung der Einzelzelle wieder austrat. Übergetretener Elektrolyt wurde entfernt und die Bohrungen wurden mit Haftklebemasse verschlossen.

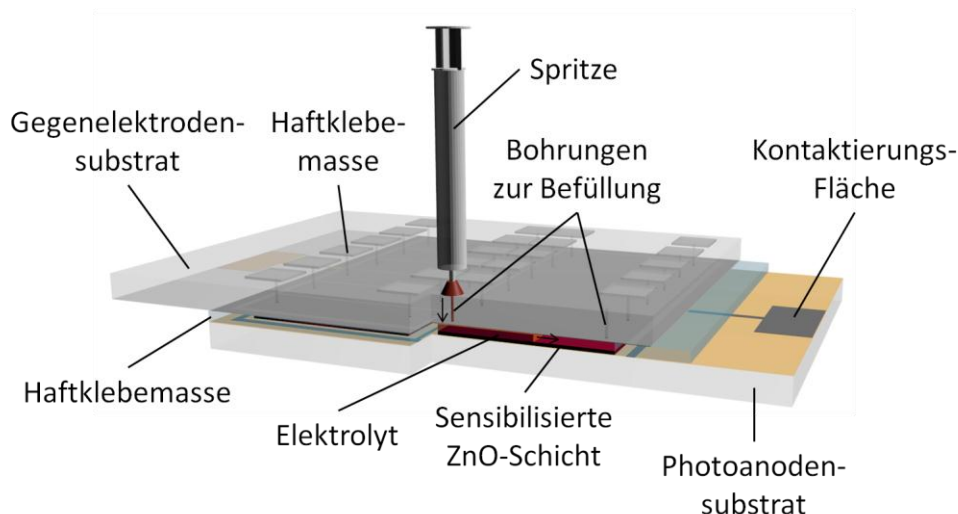


Abbildung 3-14: Schematische Darstellung des Aufbaus und der Elektrolytbefüllung von Farbstoffsolarzellenmodulen

3.4 Charakterisierung von Farbstoffsolarzellen

3.4.1 Strom-Spannungs-Kennlinien

3.4.1.1 Strom-Spannungs-Kennlinien von kleinformatischen Farbstoffsolarzellen

Die Beleuchtung von kleinformatischen Solarzellen erfolgte mit einer Xenon-Bogenlampe. Diese wurde in einem Bogenlampengehäuse 66901 mit einem Xenon-Bogenlampennetzgerät 69911 von Oriel Instruments mit einer Leistung von 250 W betrieben. In den Strahlengang wurden ein AM 0- und ein AM 1.5 D-Filter eingesetzt. Die Lichtintensität wurde mit Hilfe einer Thermosäule (Kipp & Zonen CA2) auf $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ justiert.

Während der Messungen wurden die Solarzellen mit einem Peltier-Kühlmodul (Peltron Temperaturregelgerät PRG H 100, Montagesatz PKE 36 B 201, Luftwärmetauscher PKE 36 D 001) auf $25 \text{ }^\circ\text{C}$ temperiert.

Die Strom-Spannungs-Kennlinien wurden mit einem Potentiostaten vom Typ IM6e der Firma ZAHNER-Elektrik GmbH & Co.KG mit einer Scangeschwindigkeit von $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ aufgenommen.

3.4.1.2 Strom-Spannungs-Kennlinien von flexiblen Farbstoffsolarzellenmodulen

Bei der Charakterisierung von aufskalierten Farbstoffsolarzellen kann es sich als schwierig erweisen, mit künstlichen Lichtquellen eine homogene Bestrahlung der gesamten Fläche zu erreichen. Die für großflächige konventionelle Solarzellen verwendeten Flash-Lichtquellen, die kurze Lichtimpulse aussenden, sind aufgrund der langsamen elektrischen Antwort von Farbstoffsolarzellen problematisch. Eine Alternative besteht darin, Solarzellenmodule unter realem Sonnenlicht zu vermessen und parallel dazu die einstrahlende Lichtintensität und Modultemperatur zu bestimmen.^[41] Die erhaltenen Ergebnisse erfüllen allerdings nicht die Standardbedingungen (sh. Abschnitt 2.2.2.3).

Von dieser Vorgehensweise wurde in vorliegender Arbeit bei der Charakterisierung der Solarzellenmodule dennoch Gebrauch gemacht, da die zur Charakterisierung von kleinformatischen Solarzellen verwendete Xenon-Bogenlampe für eine homogene Beleuchtung der Solarzellenmodule einen zu kleinen Strahlengang erzeugt. Die Kennlinien von Farbstoffsolarzellenmodulen wurden unter realem Sonnenlicht bei unbewölktem bzw. leicht bewölktem Himmel aufgenommen. Als Potentiostat diente ein 2420 3A Source-Meter von Keithley Instruments Inc.. Die Scangeschwindigkeit bei der Aufnahme der Kennlinien betrug $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Die tatsächliche Bestrahlungsstärke durch die Sonne während der Messungen wurde mit einem Pyranometer vom Typ CMP 21 des Herstellers Kipp & Zonen bestimmt. Mit

einem Oberflächen-Thermometer 905-T2 des Herstellers Testo AG wurde im direkten Anschluss an jede Messung die Temperatur der Solarzellenoberfläche erfasst.

3.4.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Bei der Untersuchung von Farbstoffsolarzellen ermöglicht die elektrochemische Impedanzspektroskopie die Bestimmung von Übergangs- und Transportwiderständen sowie Kapazitäten von einzelnen Zellbestandteilen. Anhand dieser Charakterisierung der elektrochemischen Eigenschaften der Zellkomponenten können Rückschlüsse auf den Einfluss auf die Leistungsfähigkeit der Solarzellen gezogen werden.^[24,53]

Allgemein werden in der Impedanzspektroskopie reale und imaginäre Anteile elektrischer Größen frequenzabhängig ermittelt.^[123]

Die impedanzspektroskopische Charakterisierung von Farbstoffsolarzellen wird unter stationären Bedingungen an festgelegten Punkten der Kennlinie durchgeführt. Der an die Zelle angelegten Gleichspannung wird eine harmonische Wechselspannung mit kleiner Amplitude überlagert und die resultierende Stromantwort wird gemessen. Dies wird für verschiedene Modulationsfrequenzen f des Wechselspannungsanteils durchgeführt. Der Frequenzbereichs kann sich vom mHz- bis in den MHz-Bereich erstrecken.^[53,124–126]

Zwischen Frequenz f und Kreisfrequenz ω besteht der Zusammenhang:^[125]

$$f = \frac{\omega}{2\pi} \quad (3-3)$$

Die Stromantwort ist durch die Amplitude der Strommodulation und die Phasenverschiebung δ gegenüber der Spannungsmodulation gekennzeichnet. Der damit erhaltene frequenzabhängige Wechselstromwiderstand wird als Impedanz Z bezeichnet.^[53,124,125]

$$Z = \frac{\tilde{U}}{\tilde{I}} \quad (3-4)$$

Hierbei bezeichnen \tilde{U} und \tilde{I} die Modulationsanteile von Spannung U und Stromstärke I . Die Phasenverschiebung wird üblicherweise als Phasenwinkel ϕ ausgedrückt. Er kann nach

$$\phi = 2\pi \cdot \delta \cdot f \quad (3-5)$$

aus der Phasenverschiebung δ und der Modulationsfrequenz f errechnet werden.^[53,124]

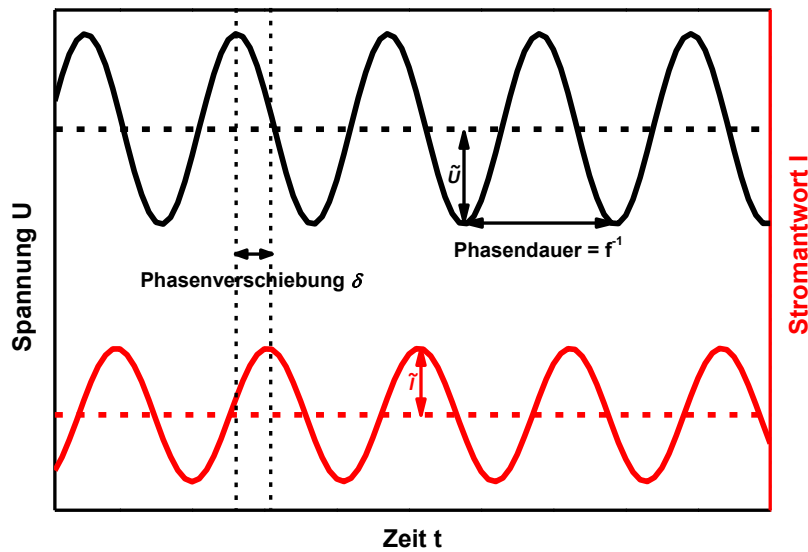


Abbildung 3-15: Spannungsmodulation und resultierende Stromantwort bei impedanzspektroskopischen Messungen.

Impedanz und Phasenverschiebung werden bestimmt durch Phänomene wie Transportvorgänge in Elektrolyten, kinetische Kontrolle von elektrochemischen Reaktionen und von Ladungsübergängen an Elektroden, ohmschen Widerständen, Doppelschichtkapazitäten und Kapazitäten von Feststoffen. Die Beiträge der Vorgänge zur Impedanz sind in vielen Fällen stark frequenzabhängig und können so in der Impedanzspektroskopie aufgelöst werden.^[124]

3.4.2.1 Grafische Darstellung von Impedanzspektren

Zur grafischen Darstellung von Impedanzspektren sind zwei verschiedene Formen verbreitet:

In Bode-Darstellungen werden Impedanz Z und Phasenwinkel ϕ einzeln gegen die logarithmierte Modulationsfrequenz f aufgetragen. Diese Darstellung enthält alle Informationen der Messung und liefert die Möglichkeit, charakteristische Frequenzen direkt ablesen zu können.^[124]

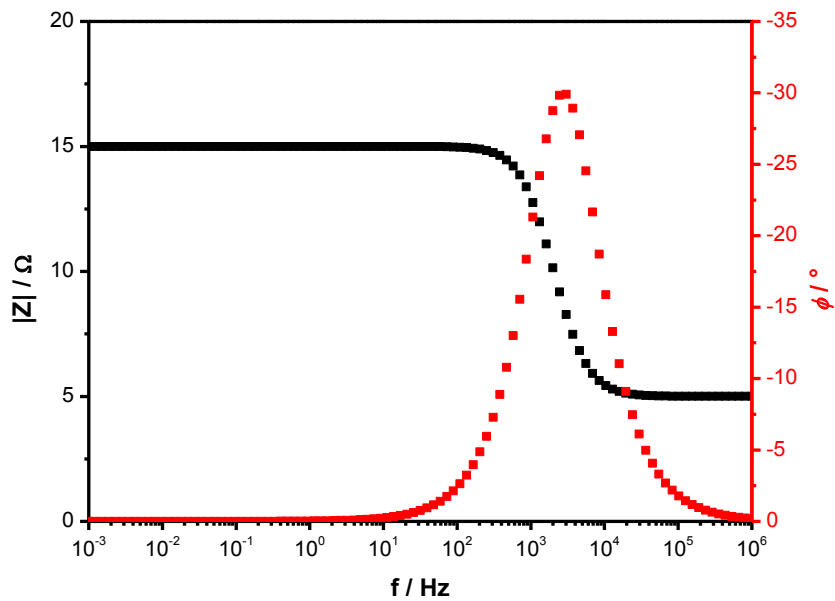


Abbildung 3-16: Beispiel der Bode-Darstellung eines Impedanzspektrums

Im Gegensatz dazu werden in Nyquist-Darstellungen Impedanz und Phase zu komplexen Zahlen zusammengefasst, die einen Realteil Z_r und einen Imaginärteil Z_i beinhalten. Der Imaginärteil Z_i ist umso größer, je größer der Phasenwinkel ϕ ist.

$$Z_r = |Z| \cdot \cos(\phi) \tag{3-6}$$

$$Z_i = |Z| \cdot \sin(\phi) \tag{3-7}$$

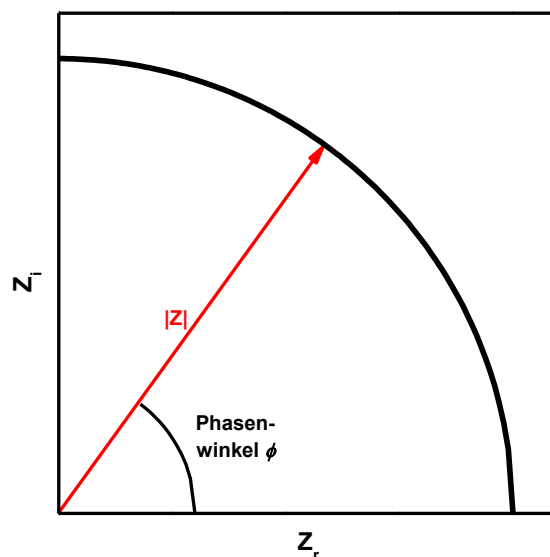


Abbildung 3-17: Zusammenhang von Impedanz und Phasenwinkel mit der komplexen Darstellung^[124]

Die Messfrequenz ist in Nyquist-Darstellungen nicht direkt ersichtlich, dafür lassen sich Nyquist-Darstellungen einfacher qualitativ bewerten als Bode-Darstellungen. Meistens ergeben die Nyquist-Darstellungen einen oder mehrere Halbkreise. Form und Anzahl der Halbkreise ermöglichen oftmals Rückschlüsse auf die zugrunde liegenden Mechanismen. Daher sind die Nyquist-Darstellungen deutlich populärer als Bode-Darstellungen.^[124]

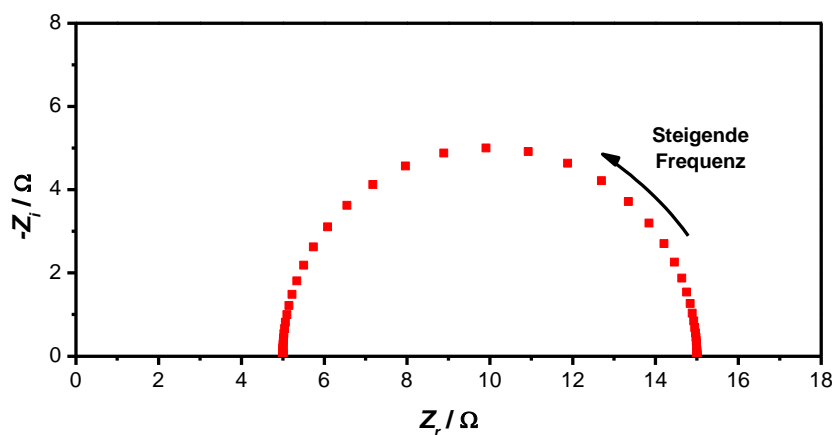


Abbildung 3-18: Beispiel aus Abbildung 3-16 in der Nyquist-Darstellung

3.4.2.2 Ersatzschaltbilder

Systeme, die impedanzspektroskopisch untersucht werden, können häufig durch elektrische Ersatzschaltbilder beschrieben werden. Die elektrochemischen und physikalischen Beiträge zur Impedanz werden dabei z.B. durch Widerstände, Kondensatoren oder durch spezielle mathematische Elemente wiedergegeben, mit denen das Impedanzspektrum simuliert werden kann. Durch Regression der Parameter des Ersatzschaltbildes wird das simulierte Impedanzspektrum an das reale Spektrum angefitet.^[123,124]

Um aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten, muss das verwendete Ersatzschaltbild das untersuchte System gut beschreiben können. Da gerade bei komplexen Ersatzschaltbildern häufig mehr als ein Parametersatz zu Minima in der Regression führen kann, sind außerdem gute Startparameter für die Regression notwendig. Andernfalls kann es vorkommen, dass das simulierte Spektrum zwar gut mit dem realen Spektrum übereinstimmt, die ermittelten Parameter aber keinen Bezug zu den Eigenschaften des untersuchten Systems besitzen.^[123,125]

Im Folgenden werden einige wichtige Grundsätze und Ersatzschaltbildelemente vorgestellt.

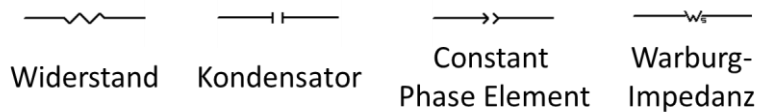


Abbildung 3-19: Symbole von Ersatzschaltbildelementen

Reihen- und Parallelschaltung von Impedanzelementen

Sind zwei Ersatzschaltbildelemente in Reihe geschaltet, so addieren sich ihre Impedanzen.^[124]

$$Z = Z_1 + Z_2 \quad (3-8)$$

Bei einer Parallelschaltung von zwei Ersatzschaltbildelementen verhält sich hingegen das Inverse der Impedanz, die sogenannte Admittanz, additiv. Die resultierende Impedanz ist gegeben durch:^[124]

$$Z = \left(\frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} \right)^{-1} \quad (3-9)$$

Ohmscher Widerstand

Strom und Spannung über einen Ohmschen Widerstand R sind einander zu jeder Zeit proportional. Die Impedanz Z_R eines Ohmschen Widerstands folgt dem einfachen Zusammenhang:

$$Z_R = R \quad (3-10)$$

Ein ohmscher Widerstand verursacht keine Phasenverschiebung, d.h. der Phasenwinkel ϕ beträgt Null bzw. die Impedanz besitzt keinen Imaginärteil.^[124,126,127]

Kondensator

In einem Kondensator ändert sich die akkumulierte Ladung proportional zur Änderung der anliegenden Spannung. Die Impedanz Z_C eines Kondensators mit der Kapazität C ist gegeben durch:

$$Z_C = \frac{1}{i\omega C} \quad (3-11)$$

i ist die imaginäre Zahl. Der Phasenwinkel ϕ dieses Elements beträgt 90° .^[124,126,127]

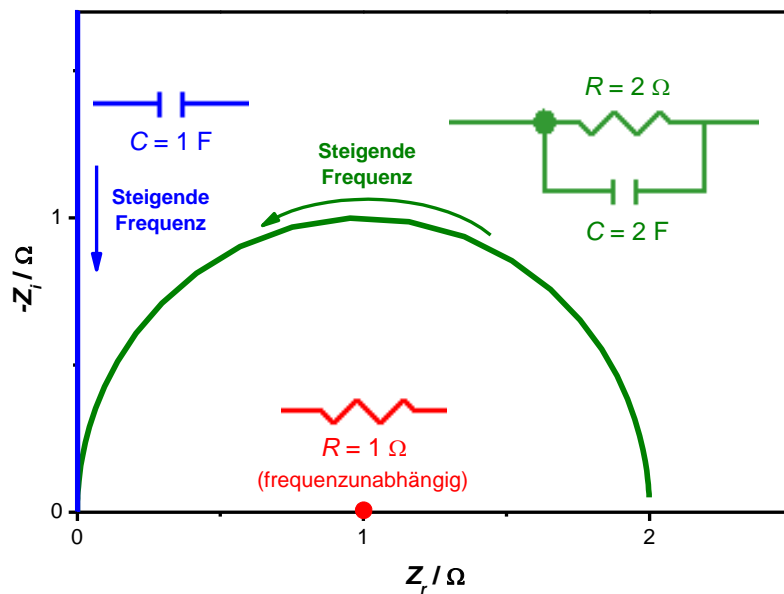


Abbildung 3-20: Beispielhafte Darstellung von Ersatzschaltbildelementen in der Nyquist-Darstellung; R: Widerstand, C: Kondensator, RC-Kombination: Parallelschaltung eines Widerstands und eines Kondensators

Constant Phase Element

Häufig wird ein von einem idealen Kondensator abweichendes Verhalten festgestellt, das beispielsweise durch eine unebene Elektrodenoberfläche verursacht werden kann. In solchen Fällen werden Constant Phase Elements (CPE) angewendet, also Elemente, die einen konstanten Phasenwinkel besitzen. Die Impedanz Z_{CPE} eines CPE wird beschrieben durch:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{B \cdot (i \cdot \omega)^\beta} \quad (3-12)$$

Hierbei sind B der Vorfaktor und β der Index des CPE. Bei einem Index von $\beta = 1$ geht das CPE in einen idealen Kondensator über.^[110,124,127,128]

Ist ein CPE im Ersatzschaltbild parallel zu einem Widerstand R geschaltet, so kann eine äquivalente Kapazität C_{eq} des CPE abgeschätzt werden:^[24]

$$C_{eq} = \frac{(R \cdot B)^{\frac{1}{\beta}}}{R} \quad (3-13)$$

Warburg-Impedanz

Mit Hilfe der Warburg-Impedanz können Diffusionsprozesse analysiert werden. Die Warburg-Impedanz Z_W wird beschrieben durch:

$$Z_W = R_W \cdot \frac{\tanh((i \cdot \tau_W \cdot \omega)^P)}{(i \cdot \tau_W \cdot \omega)^P} \quad (3-14)$$

Hier ist R_W der Diffusionswiderstand. Der Parameter τ_W korreliert mit dem Diffusionskoeffizienten und der Dicke der Diffusionsschicht. Der Parameter P hat keine spezielle physikalische Bedeutung.^[127,128]

Transmission Line Modell

Für die Beschreibung von Elektronentransport, -akkumulation und -rekombination in porösen Halbleiterelektroden in Kontakt mit Elektrolyten eignen sich sogenannte „Transmission Line“-Modelle. Obwohl vereinfachend von gleichförmigen zylindrischen Poren ausgegangen wird, eignet sich das Modell auch für davon abweichende Morphologien, wie sie in den porösen Halbleiterschichten von Farbstoffsolarzellen auftreten. Es werden zwei parallele Transportkanäle im Halbleiter und im Elektrolyten eingeführt. In diesen Kanälen sind in gleichmäßigen Abständen angeordnete Impedanzelemente x_1 und x_2 in Reihe geschaltet. x_1 und x_2 beschreiben die Transporteigenschaften von Elektrolyt und Halbleiter. Die beiden Kanäle sind durch Impedanzelemente ξ miteinander verbrückt, durch die die Elektrolyt/Halbleiter-Grenzfläche charakterisiert wird. Weiterhin geht die Schichtdicke d der Halbleiterschicht in das Modell ein.^[124,129-131]

Je nach Anwendungsfall können für die einzelnen Impedanzelemente x_1 , x_2 und ξ Widerstände, Kondensatoren, CPE-Elemente oder Kombinationen daraus eingesetzt werden.^[129,130]

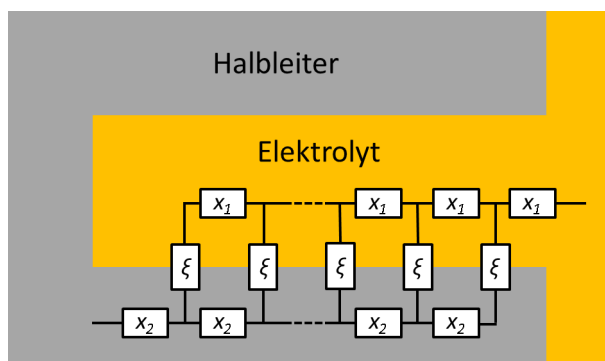


Abbildung 3-21: „Transmission Line“-Modell (Darstellung nach Lit.^[129])

3.4.2.3 Impedanzmessungen von symmetrischen Pt-Pt-Messzellen

In den Impedanzspektren von symmetrischen Pt-Pt-Messzellen werden maximal zwei Halbkreise beobachtet. Dies wird in Abbildung 3-22 zusammen mit dem verwendeten Ersatzschaltbild veranschaulicht. Bei hohen Frequenzen wird das Impedanzspektrum durch den Serienwiderstand R_S bestimmt. Im mittleren Frequenzbereich werden der Durchtrittswiderstand R_{CT} für die Durchtrittsreaktion an den Platin/Elektrolyt-Grenzflächen und die Doppelschichtkapazität C_{DL} an den platinieren Elektroden durch einen gemeinsamen Halbkreis sichtbar. Die Doppelschichtkapazität wird im Ersatzschaltbild durch ein Constant Phase Element CPE_{DL} beschrieben. Der Wert der Doppelschicht-

kapazität C_{DL} kann aus den CPE-Parametern B und β durch Anwendung der Gleichung 3-13 ermittelt werden.^[128]

Bei niedrigen Frequenzen kann der Ladungstransport im Elektrolyten anhand eines zweiten Halbkreises sichtbar werden, der durch die Warburg-Impedanz W_S beschrieben wird. Ist dieser Halbkreis im untersuchten Frequenzbereich nicht sichtbar, vereinfacht sich das Ersatzschaltbild durch den Wegfall der Warburg-Impedanz.^[126,128]

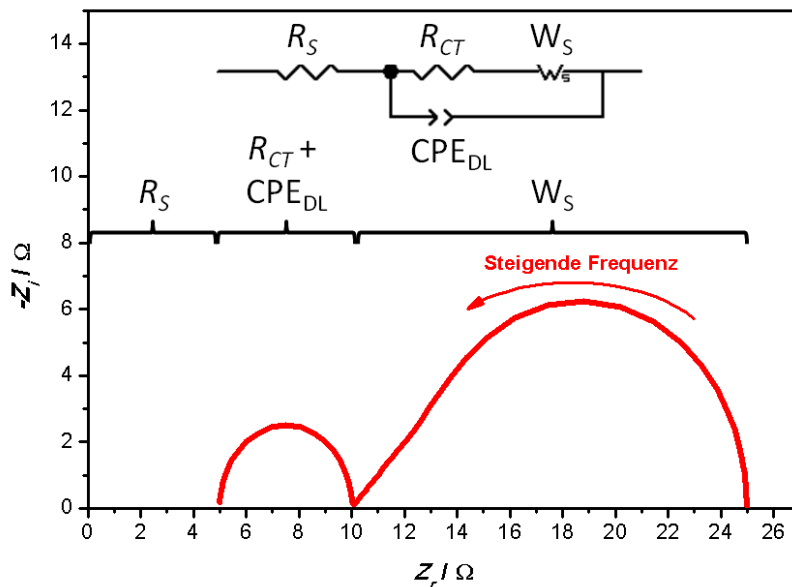


Abbildung 3-22: Ersatzschaltbild und idealisiertes Impedanzspektrum für Pt-Pt-Messzellen

Da die Messzellen zwei identische plattinierte Gegenelektroden enthalten, entspricht der ermittelte Durchtrittswiderstand der Summe der Widerstände der beiden Elektroden. Analog ist die im CPE enthaltene Kapazität halb so groß wie die Doppelschichtkapazität der einzelnen Elektroden.^[77,126]

Die Messung der Impedanzspektren von symmetrischen Pt-Pt-Messzellen erfolgte im Dunkeln bei Raumtemperatur mit einem Potentiostaten vom Typ IM6e der Firma ZAHNER-Elektrik GmbH & Co.KG. Die Spektren wurden im Frequenzbereich von 1 Hz-1 MHz bei angelegten Spannungen von 0, 100, 200, 300, 400 und 500 mV und bei einer Spannungsamplitude von 10 mV aufgenommen.

Das Anfitzen der Ersatzschaltbildparameter an die aufgenommenen Spektren erfolgte mit der Software ZVIEW in der Version 3.3b von Scribner Associates Inc.^[127]

3.4.2.4 Impedanzmessungen von kleinformatischen Farbstoffsolarzellen

Die aus den Messungen von kleinformatischen Solarzellen erhaltenen Spektren können, abhängig davon, wie sich einzelne Beiträge überlagern, bis zu drei Halbkreise aufweisen. Dies ist in Abbildung 3-23 angedeutet. Das verwendete Ersatzschaltbild

(Abbildung 3-24) wurde in Anlehnung an einen Vorschlag von Fabregat-Santiago *et al.* entwickelt.^[24]

Bei hohen Frequenzen treten zunächst der Serienwiderstand R_S und in Form des ersten Halbkreises der Durchtrittswiderstand R_{CT} für die Durchtrittsreaktion an der Gegenelektrode und die Doppelschichtkapazität C_{DL} der Gegenelektrode in Erscheinung. Letztere wird im Ersatzschaltbild, wie schon bei den symmetrischen Pt-Pt-Messzellen, durch ein Constant Phase Element CPE_{DL} beschrieben.

Der zweite Halbkreis bei niedrigeren Frequenzen wird durch den Transportwiderstand R_{tr} und die chemische Kapazität C_μ der ZnO-Schicht sowie den Rekombinationswiderstand R_{rec} über die Grenzfläche ZnO/Elektrolyt bestimmt. Der Transportwiderstand tritt im hohen Frequenzbereich des Halbkreises in Form eines 45°-Anstiegs in Erscheinung. Der Rekombinationswiderstand und die chemische Kapazität verursachen die Halbkreisform bei niedrigeren Frequenzen.^[24]

Im Ersatzschaltbild werden diese Eingangsgrößen durch ein „Transmission Line“-Element wiedergegeben. Dieses enthält die verteilten Widerstandselemente r_{tr} und r_{rec} zur Beschreibung des Transportwiderstands R_{tr} und des Rekombinationswiderstands R_{rec} sowie das verteilte Constant Phase Element CPE_μ zur Beschreibung der chemischen Kapazität C_μ .^[24]

Bei niedrigen Frequenzen kann ein dritter Halbkreis auftreten, der durch den Ladungstransport im Elektrolyten verursacht und im Ersatzschaltbild durch eine Warburg-Impedanz beschrieben wird.

Die zwei im Ersatzschaltbild enthaltenen Constant Phase Elemente CPE_{DL} und CPE_μ können wiederum unter Anwendung von Gleichung 3-13 in Kapazitäten umgerechnet werden.

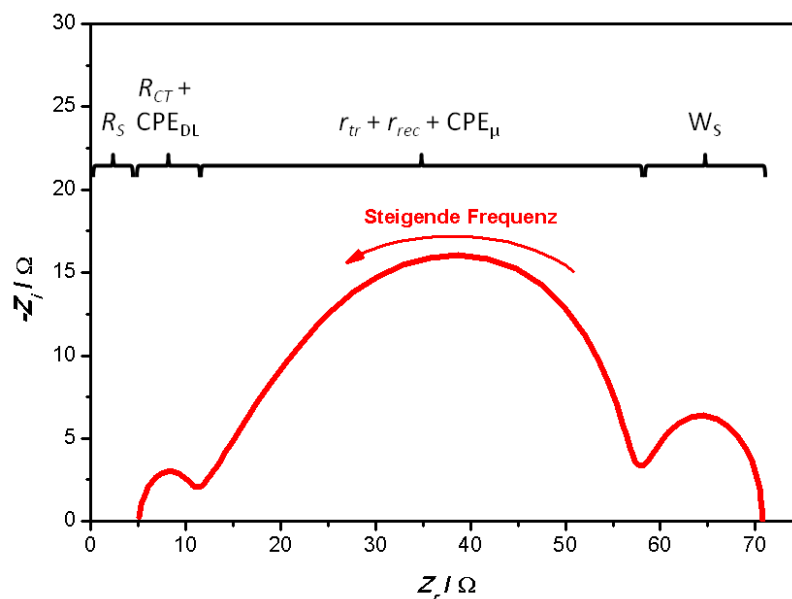


Abbildung 3-23: Idealisiertes Impedanzspektrum einer Farbstoffsolarzelle

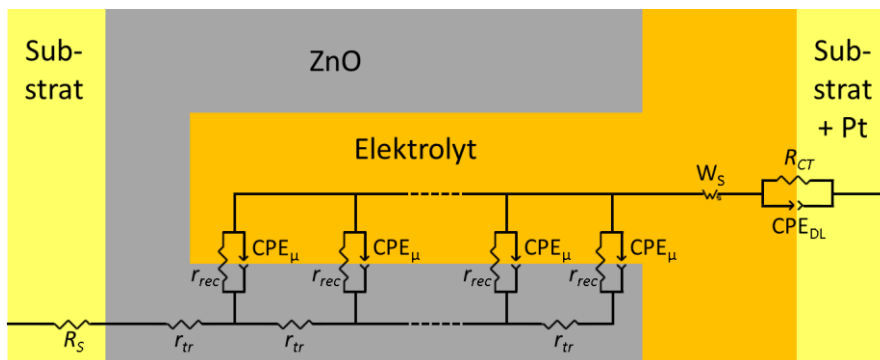


Abbildung 3-24: Ersatzschaltbild zur Beschreibung von Farbstoffsolarzellen (Darstellung nach Lit.^[24])

Die Impedanzmessungen von kleinformatigen Solarzellen erfolgten unter den gleichen Bestrahlungs- und Temperaturbedingungen wie bei der Aufnahme ihrer Kennlinien. Die Impedanzspektren wurden mit einem Potentiostaten vom Typ IM6e der Firma ZAHNER-Elektrik GmbH & Co.KG. in 100 mV-Schritten bei Spannungen von 0 mV bis zur Leerlaufspannung aufgenommen. Es wurde dabei im Frequenzbereich von 100 mHz-100 kHz und bei einer Spannungsamplitude von 10 mV gemessen.

Das Anfitzen der Ersatzschaltbildparameter an die aufgenommenen Spektren erfolgte wiederum mit der Software ZVIEW.^[127]

3.4.2.5 Impedanzmessungen von Farbstoffsolarzellenmodulen

Die Messung von Impedanzspektren von Solarzellenmodulen und deren Auswertung erfolgte analog zu der Vorgehensweise bei kleinformatigen Solarzellen, allerdings bei einer Lichtintensität von ca. $55 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, um eine möglichst homogene und vollständige Bestrahlung der Module zu erreichen, und außerdem ohne Temperaturkontrolle.

3.4.3 Intensitätsmodulierte Photospektroskopie

Die intensitätsmodulierte Photospektroskopie umfasst zwei Methoden, mit denen Diffusions- und Rekombinationsvorgänge im Halbleitermaterial von Farbstoffsolarzellen charakterisiert werden können.

Mit Hilfe der intensitätsmodulierten Photostromspektroskopie (engl. intensity-modulated photocurrent spectroscopy, IMPS) kann die mittlere Elektronentransitzeit τ_D in der Halbleiterschicht bestimmt werden. Nach der Elektroneninjektion in den Halbleiter benötigt ein Elektron eine gewisse Zeitspanne, um durch Diffusion den Substratkontakt zu erreichen. Strahlt unter Kurzschlussbedingungen, also unter diffusionslimitiertem Elektronentransport, eine Lichtquelle auf die Solarzelle ein, deren Basisintensität einer sinusförmigen Modulation unterliegt, so bewirkt der Diffusions-

vorgang im Halbleiter eine Verzögerung der Photostromantwort, vergleichbar zur elektrochemischen Impedanz.^[132-134]

Die Amplitude und die Phasenverschiebung der Photostromantwort werden in Abhängigkeit von der Frequenz der Lichtmodulation gemessen und in einer Nyquist-Darstellung abgebildet. Diese ergibt einen Halbkreis. Mit der Frequenz f_{min} , die dem Minimum des Halbkreises zugeordnet werden kann, wird nach

$$\tau_D = \frac{1}{2\pi f_{min}(IMPS)} \quad (3-15)$$

die mittlere Elektronentransitzeit τ_D ermittelt.^[132-134]

Die intensitätsmodulierte Photospannungsspektroskopie (engl. intensity-modulated photovoltage spectroscopy, IMVS) erlaubt die Ermittlung der mittleren Lebensdauer τ_n der in den Halbleiter injizierten Elektronen. Unter Leerlaufbedingungen wird die Aufenthaltsdauer der Elektronen maximiert und die Lebensdauer wird durch Rekombination begrenzt. Analog zur IMPS-Methode werden intensitätsmoduliertes Licht eingestrahlt und in diesem Fall Amplitude und Phasenverschiebung der Photospannungsantwort gemessen. Die Frequenz am Minimum des Halbkreises ergibt nach

$$\tau_n = \frac{1}{2\pi f_{min}(IMVS)} \quad (3-16)$$

die mittlere Lebensdauer τ_n .^[132,133,135]

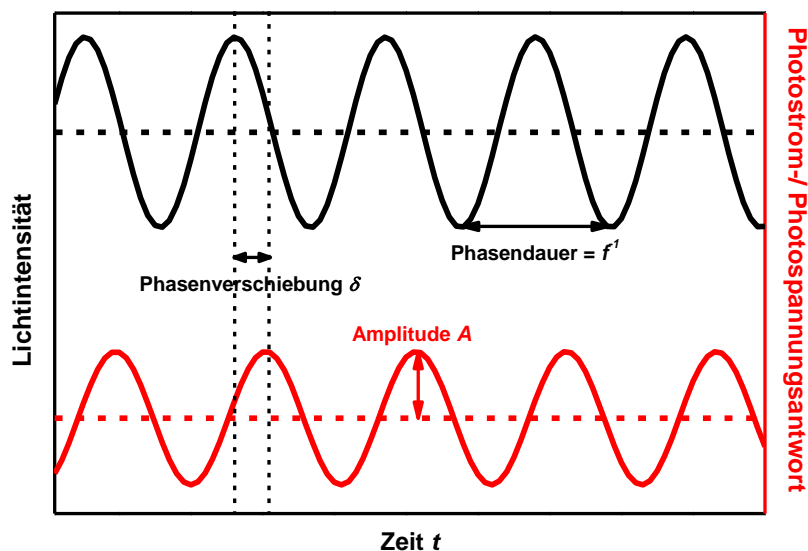


Abbildung 3-25: Modulation der Lichtintensität und resultierende Photostrom- bzw. Photospannungsantwort in IMPS- bzw. IMVS-Messungen (Darstellung nach Lit.^[136])

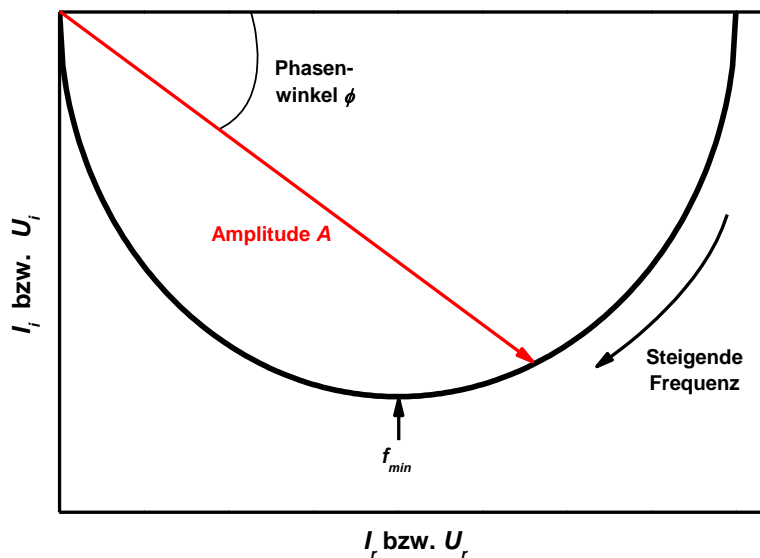


Abbildung 3-26: Nyquist-Darstellung von IMPS- und IMVS-Messungen (Darstellung nach Lit.^[136])

Aus dem Verhältnis von τ_D und τ_n zueinander kann die Sammelrate der erzeugten Ladungsträger η_{COL} nach

$$\eta_{COL} = 1 - \frac{\tau_D}{\tau_n} \quad (3-17)$$

abgeschätzt werden, die in Abbildung 2-9 durch blaue Pfeile symbolisiert wird.

Intensitätsmodulierte Photospektroskopie von kleinformatischen Farbstoff-solarzellen

Die IMPS- und IMVS-Messungen wurden am selben Messaufbau wie die Messungen der externen Quanteneffizienz durchgeführt. Als Lichtquelle diente hier eine grüne LED mit einer Wellenlänge des emittierten Lichts von 530 nm. Auf die Solarzelle wirkte eine Lichtintensität von ca. $5 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ein. Durch einen Photosensor, der sich im Strahlengang im gleichen Abstand von der LED wie die Solarzelle befand, wurde die Zellantwort auf das tatsächliche Lichtsignal an der Position der Solarzelle bezogen.

IMPS-Messungen wurden unter Kurzschlussbedingungen vorgenommen. Gemessen wurde bei Modulationsfrequenzen der LED im Bereich von 500 mHz bis 10 kHz und mit einer Amplitude von 200 mV.

Während der IMVS-Messungen befanden sich die Solarzellen unter Leerlaufbedingungen. Hier wurde bei Modulationsfrequenzen zwischen 500 mHz und 1 kHz und mit einer Amplitude von 20 mV gemessen.

3.4.4 Externe Quantenausbeute

Durch Messung der externen Quantenausbeute (engl. external quantum efficiency, EQE) kann abhängig von der Wellenlänge des eingestrahlt Lichts experimentell bestimmt werden, welcher Anteil der Photonen von der Solarzelle unter Kurzschlussbedingungen in Ladungsträger umgewandelt wird. Die für die Quanteneffizienz relevanten Einflussgrößen – Quantenausbeute der Lichtabsorption durch den Farbstoff η_{LH} , Ausbeute der Elektroneninjektion in den Halbleiter η_{INJ} und Sammelrate der erzeugten Ladungsträger η_{COL} – wurden bereits in Abschnitt 2.3.2 erläutert.

$$\eta_{EQE}(\lambda) = \eta_{LH}(\lambda) \cdot \eta_{INJ}(\lambda) \cdot \eta_{COL}(\lambda) \quad (3-18)$$

Messung der externen Quantenausbeute von kleinformatigen Farbstoffsolarzellen

Die Messungen der externen Quantenausbeute wurden mit einem photoelektrochemischen Messaufbau der Firma ZAHNER-Elektrik GmbH & Co.KG vorgenommen. Zum Aufbau gehören ein Hauptpotentiostat vom Typ Zennium, ein Hilfspotentiostat PP 211, eine durchstimmbare Lichtquelle vom Typ TLS und ein Photosensor zur Bestimmung der eingestrahlt Lichtleistung. Die durchstimmbare Lichtquelle besteht aus einer Hochleistungs-LED und einem Monochromator.

Die Spektren wurden im Wellenlängenbereich von 430 bis 730 nm aufgenommen. Der Betrieb der Lichtquelle erfolgte galvanostatisch mit einem Lampenstrom von 300 mA, einer Amplitude von 100 mA und einer Frequenz von 10 Hz. Die Modulierung der Lichtintensität dient dabei der Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses. Die Solarzellen wurden während der Messungen unter Kurzschlussbedingungen betrieben.

4 Ergebnisse und Diskussion

Zur Vorstellung der im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnisse wird zunächst die Herstellung und Charakterisierung von Dünnschichten erläutert, die als Photoanoden- und Gegenelektrodenmaterialien für Farbstoffsolarzellen vorgesehen sind. Im Anschluss werden die Eigenschaften und Leistungsmerkmale von Farbstoffsolarzellen, die mit diesen Materialien hergestellt wurden, vorgestellt und diskutiert.

4.1 Herstellung von Dünnschichten

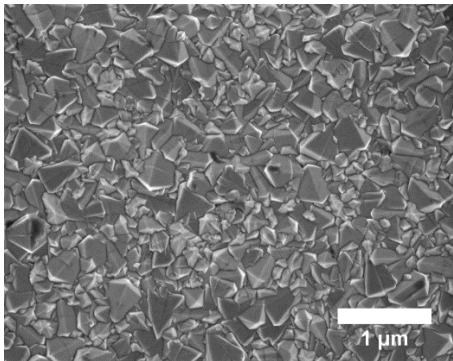
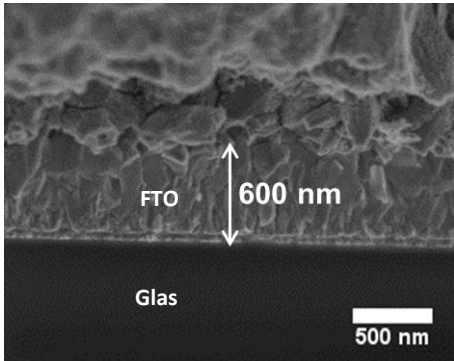
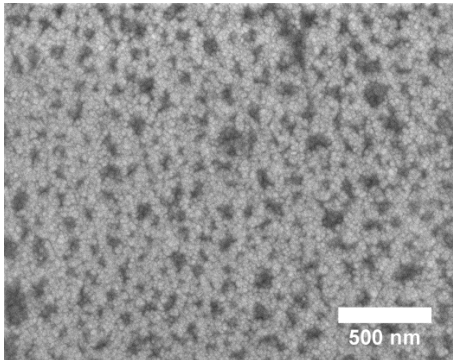
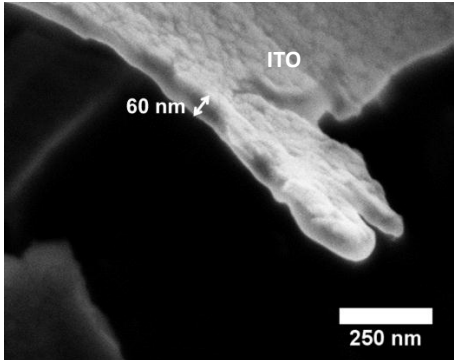
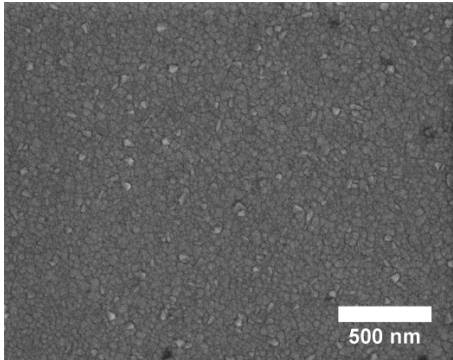
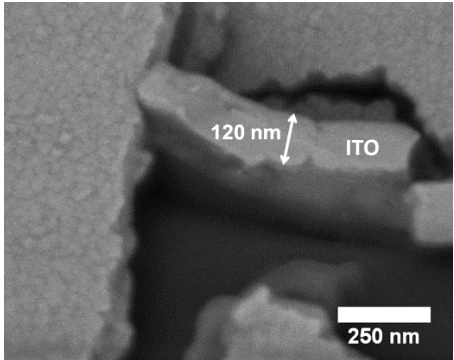
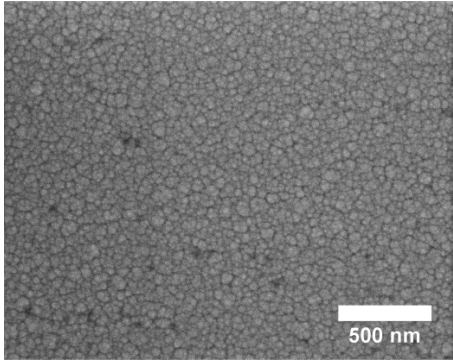
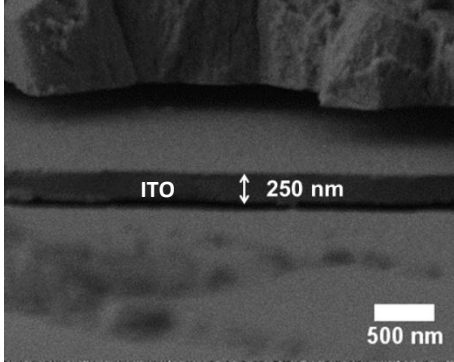
Nach einer Beschreibung der verwendeten Substratmaterialien werden zunächst die Eigenschaften von elektrochemisch abgeschiedenen porösen ZnO-Schichten und durch Siebdruck hergestellten nanopartikulären ZnO-Schichten verglichen. Im Anschluss wird auf die Besonderheiten der Miniplant-Abscheidungsanlage und auf die auf verschiedenen Substraten erhaltenen ZnO-Schichten eingegangen. Abgeschlossen wird der Abschnitt durch die Gegenüberstellung von verschiedenen Herstellungsmethoden von Platinschichten.

4.1.1 Substrateigenschaften

In diesem Abschnitt sollen die wesentlichen Charakteristika der verwendeten Substratmaterialien dargestellt werden.

Die in Tabelle 4-1 gegenübergestellten REM-Aufnahmen geben Aufschluss über Morphologien und Schichtdicken der leitfähigen Schichten auf den Trägermaterialien.

Tabelle 4-1: REM-Aufnahmen der leitfähigen Schichten von Glas- und Folien substraten zur Ermittlung von Morphologie und Schichtdicke

	Draufsicht	Schichtdicke
FTO-Glas-substrat TEC A8		
ITO-PET-Folien-substrat KTO-60		
ITO-PET-Folien-substrat OC™50		
ITO-PET-Folien-substrat LR15		

Die FTO-Schicht besteht aus sehr großen zusammengewachsenen Partikeln und ist deutlich kantiger und dicker als die ITO-Schichten. Die Rauigkeit der Oberfläche kann vorteilhaft für die Anhaftung von aufgetragenen Schichten sein, erschwert aber gleichzeitig ein gleichmäßiges Wachstum von Schichten.

Die ITO-Schichten zeigen eine untereinander sehr vergleichbare Oberflächenmorphologie. Die einzelnen Körner, aus denen die Schichten zusammengesetzt sind, haben Durchmesser von ca. 10-60 nm. Auf dem Substrat KTO-60 ist die Korngrößenverteilung enger als auf den anderen beiden Foliensubstraten. Die ITO-Schichtdicke ist erwartungsgemäß umso höher, je niedriger der Flächenwiderstand der Substrate ist. Da es sich bei den ITO-Schichten um rigide anorganische Schichten handelt, ist davon auszugehen, dass die mechanische Flexibilität der Schichten mit steigender Schichtdicke abnimmt. Bei Verformung der Folien kann dies dazu führen, dass die ITO-Schichten brechen und der Flächenwiderstand damit einhergehend ansteigt.

Die Herstellerangaben der Flächenwiderstände (sh. Abschnitt 3.1.1) wurden mittels der Vierpunktmessung überprüft und stimmten mit diesen im Rahmen der Messgenauigkeit überein. Eine Ausnahme bildete das ITO-PET-Foliensubstrat KTO-60, für das ein höherer tatsächlicher Flächenwiderstand von ca. $70 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ ermittelt wurde.

4.1.2 Elektrochemische Herstellung von kleinformatigen ZnO-Dünnschichten

Die elektrochemische Abscheidung von porösen ZnO-Schichten an rotierenden Scheibenelektroden (engl. rotating disc electrode, RDE) ist ein in der Arbeitsgruppe etabliertes Verfahren zur Herstellung von kleinformatigen Photoanoden für Farbstoffsolarzellen.^[76,137-139] Die nach dieser Methode auf FTO-Glassubstraten hergestellten Schichten dienen als Referenzschichten sowohl für die ZnO-Siebdruckschichten als auch für die aufskalierten elektrochemisch abgeschiedenen ZnO-Schichten.

4.1.2.1 Kompakte ZnO-Schichten

Die kompakten ZnO-Schichten wurden direkt auf den leitfähigen Substraten abgeschieden. Sie sollen, indem sie die leitfähige Schicht möglichst vollständig bedecken, in der Farbstoffsolarzelle die Ladungsträgerrekombination zwischen leitfähigem Substrat und Elektrolyt unterdrücken. In diesem Zusammenhang wird eine dichte kompakte ZnO-Schicht auch als Sperrschicht bezeichnet.^[69]

Abbildung 4-1 zeigt den Verlauf des Abscheidungsstroms während einer typischen Abscheidung. Während der ersten 2-3 min ist ein Anstieg des Abscheidungsstroms zu beobachten. Dies ist auf die unmittelbare Keimbildung und das darauf folgende dreidimensionale Wachstum der Kristalle, einhergehend mit einer Vergrößerung der aktiven Oberfläche, zurückzuführen. Der maximale Abscheidungsstrom wird durchlaufen, wenn durch das Zusammenwachsen von Kristallen die Vergrößerung der aktiven Oberfläche stagniert.^[95]

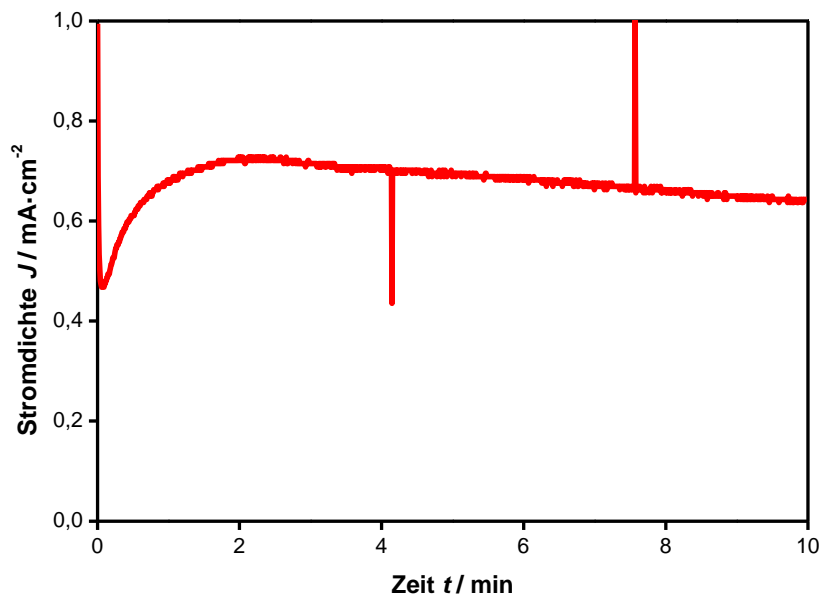


Abbildung 4-1: Verlauf des Abscheidungsstroms während der elektrochemischen Abscheidung einer kompakten ZnO-Schicht auf einem FTO-Glassubstrat. Bei den Stromspitzen handelt es sich um sehr kurzzeitige Schwankungen (< 1 s).

Die Schichtdicke d beträgt nach einer Abscheidungsdauer von 10 min ca. 400-450 nm.

Die REM-Aufnahme (Abbildung 4-2) zeigt die hexagonalen ZnO-Partikel auf der Substratoberfläche. Sie weisen eine einheitliche Höhe auf, sind teilweise zusammen gewachsen und bedecken das Substrat nahezu vollständig.

In der Literatur beschriebene Untersuchungen zu ZnO-Schichten, die mit vergleichbaren Methoden erhalten wurden, haben die hohe Kristallinität derartiger Schichten gezeigt (sh. auch Abschnitt 2.5.1).^[9,71,95,98]

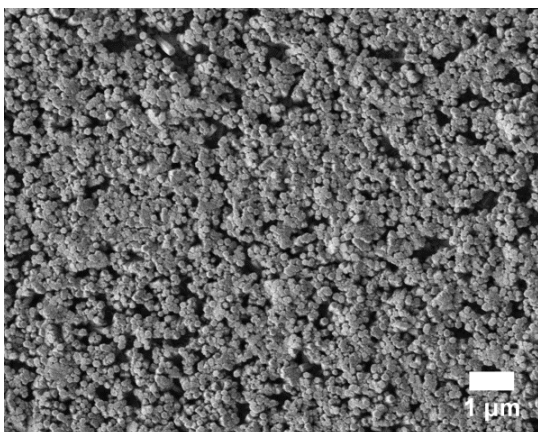


Abbildung 4-2: REM-Aufnahme von elektrochemisch abgeschiedenem kompaktem ZnO auf einem FTO-Glassubstrat

4.1.2.2 ZnO/EY-Hybridschichten

Die Abscheidung der Hybridschichten, aus denen nach Desorption des Eosin Y (EY) die porösen Schichten entstanden, erfolgte auf der Oberfläche der kompakten ZnO-Schichten.

Im Verlauf der Abscheidung der ZnO/EY-Hybridschicht (Abbildung 4-3) ist der Abscheidungsstrom deutlich höher als während der Abscheidung der kompakten ZnO-Schicht und durchläuft kein Maximum. Der erhöhte Strom beruht auf der katalytischen Wirkung von EY auf die Sauerstoff-Reduktion.^[9,99] Das Fehlen des Nukleationspeaks kann mit einem deutlich schnelleren Zusammenwachsen der Kristalle auf der Oberfläche der kompakten ZnO-Schicht erklärt werden.^[103]

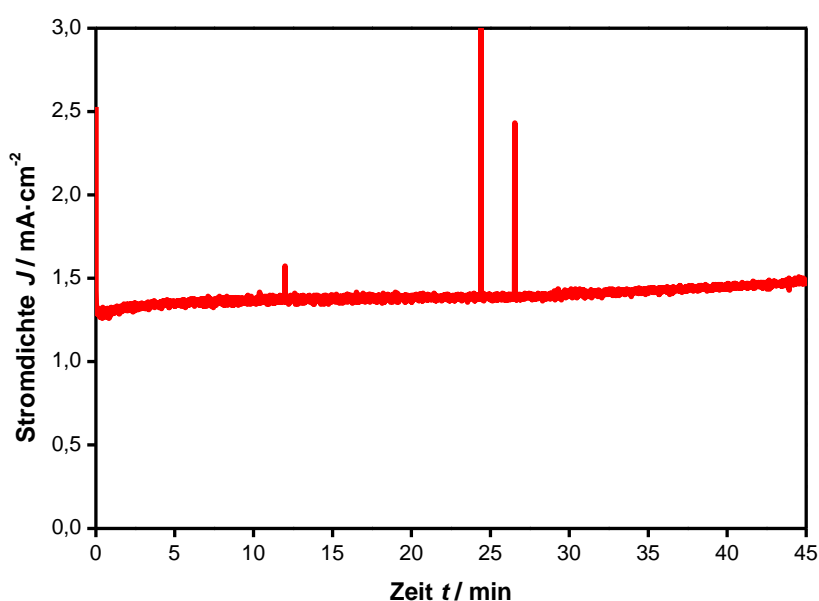


Abbildung 4-3: Verlauf des Abscheidungsstroms während der Abscheidung einer ZnO/EY-Hybridschicht auf einer kompakten ZnO-Schicht

Wie in Abbildung 4-4 ersichtlich, kann das EY nach der Abscheidung vollständig desorbiert werden. Es wurden farblose, semitransparente Schichten von guter Homogenität erhalten. Die Gesamtschichtdicke d von kompaktem und porösem ZnO beträgt nach einer Abscheidungsdauer von 10 bzw. 45 min üblicherweise ungefähr 7-10 μm . Die in Abschnitt 4.2.1 Verwendung findende ZnO-Schicht besitzt eine Gesamtschichtdicke d von $7,63 \pm 0,25 \mu\text{m}$. Bei einer Schichtdicke der kompakten ZnO-Schicht von 400-450 nm beträgt die Schichtdicke der porösen Schicht folglich etwas über 7 μm .

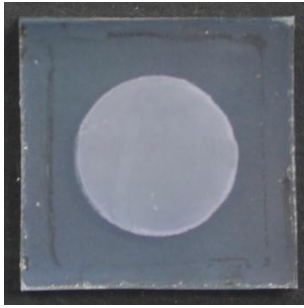


Abbildung 4-4: Fotografie einer elektrochemisch abgeschiedenen ZnO-Schicht nach Desorption des strukturdirigierenden Agens EY

Die REM-Aufnahmen in Abbildung 4-5 zeigen die Morphologie einer typischen elektrochemisch abgeschiedenen ZnO-Schicht. Die poröse Schicht wächst lückenlos auf der kompakten ZnO-Schicht auf. Sie weist eine gänzlich andere Morphologie auf als die kompakte ZnO-Schicht: Anstatt aus hexagonalen ZnO-Partikeln besteht die Schicht aus einem verzweigten Netzwerk mit runden Strukturen. Die Porengröße in der Schicht kann anhand der REM-Aufnahmen auf unter 10 nm abgeschätzt werden. Die Schicht ist von Spannungsrissen durchzogen, die allerdings nicht in die kompakte Schicht hineinreichen. Sie sollten daher keinen negativen Einfluss auf die Eignung der Schichten als Photoanoden besitzen. Im oberen Bereich ist die poröse Schicht teilweise kugelförmig aufgewachsen. Dieses Wachstumsverhalten wird vorwiegend bei längeren Abscheidungsauern beobachtet und ist auf die zunehmende lokale Blockade des ZnO-Wachstums durch adsorbierte EY^{4-} -Ionen zurückzuführen.^[99] Hierdurch kann die Wachstumsgeschwindigkeit an verschiedenen Positionen der Schichtoberfläche variieren.

Wie bereits in Abschnitt 2.5.2 beschrieben, ist die beobachtete Schichtmorphologie typisch für ZnO/EY-Hybridschichten, aus denen das EY desorbiert wurde. Die hohe Porosität und Kristallinität derartiger Schichten ist in der Literatur dokumentiert^[9,102,103] und wurde auch innerhalb der Arbeitsgruppe in der Vergangenheit bereits festgestellt.^[107,137]

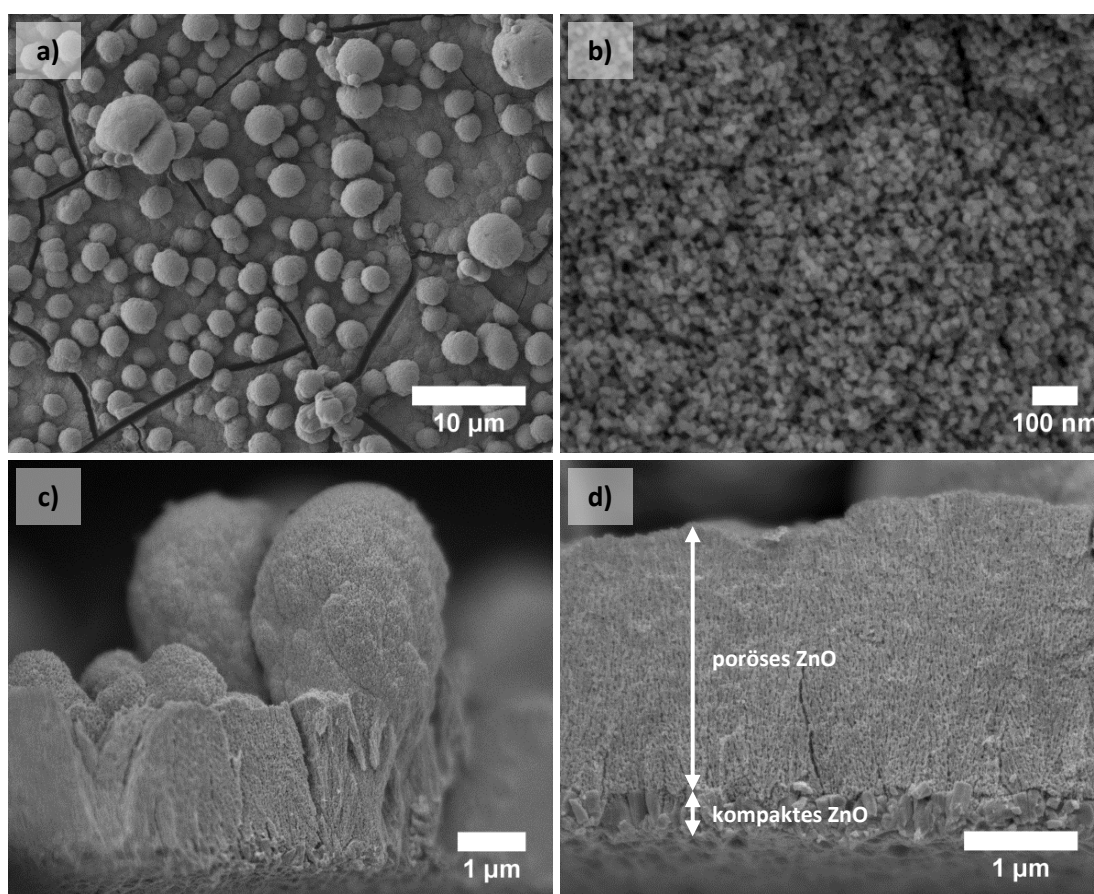


Abbildung 4-5: REM-Aufnahmen von elektrochemisch abgeschiedenem kompaktem und porösem ZnO auf einem FTO-Glassubstrat: a) & b) Draufsicht, c) & d) Querschnitt

Schlussfolgerungen

Die elektrochemische Abscheidung von ZnO/EY-Hybridschichten erlaubt die Herstellung von nanoporösen ZnO-Photoanoden, deren hohe Kristallinität und Porosität aus der Literatur bekannt ist. Da es sich um eine Niedrigtemperaturmethode handelt, können auch leitfähige Foliensubstrate auf diese Weise beschichtet werden.

4.1.3 ZnO-Siebdruckschichten

Die durch Siebdruck applizierten ZnO-Schichten sind in Abbildung 4-6 abgebildet. Auffällig ist die mit der kleineren ZnO-Partikelgröße verbundene visuell höhere Transparenz (Abbildungen 4-6 c) bis e)).

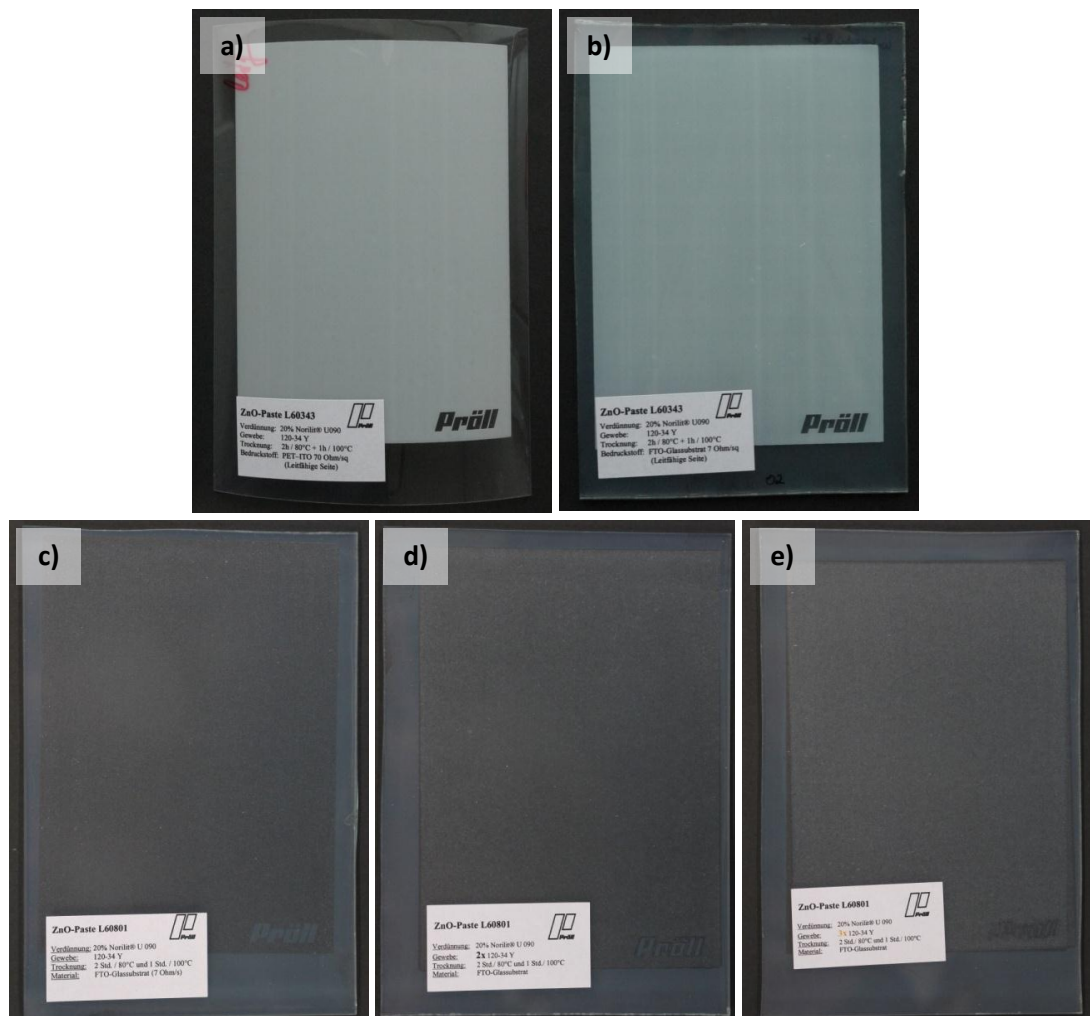


Abbildung 4-6: Fotografien der ZnO-Siebdruckschichten:
a) Einfachdruck mit Partikelgrößen von 90-210 nm auf dem ITO-PET-Folien-substrat KTO-60, **b)** Einfachdruck mit Partikelgrößen von 90-210 nm auf dem FTO-Glassubstrat, **c)** Einfachdruck mit Partikelgröße von 20 nm auf dem FTO-Glassubstrat, **d)** Doppeldruck mit Partikelgröße von 20 nm auf dem FTO-Glassubstrat, **e)** Dreifachdruck mit Partikelgröße von 20 nm auf dem FTO-Glassubstrat.

Die Schichtdicke d der Schichten wurde mittels Profilometrie untersucht. Die Schichten mit Partikelgrößen von 90-210 nm weisen Dicken von $5,40 \pm 0,27 \mu\text{m}$ auf dem Folien-substrat und von $5,60 \pm 0,20 \mu\text{m}$ auf dem FTO-Glassubstrat auf. Nach der Calcination beträgt die Schichtdicke auf dem FTO-Glassubstrat noch $3,59 \pm 0,19 \mu\text{m}$, was einem Schichtdickenrückgang von ca. 36 % entspricht.

Die Schichtdicken der Schichten mit 20 nm-Partikeln auf FTO-Glassubstraten konnten weder vor noch nach der Calcination ermittelt werden, da die Schichten sehr ungleichmäßig sind und die Substrate anscheinend nicht vollständig bedecken. Offensichtlich erkennbar war dabei, dass die Schichten insgesamt deutlich dünner sind als die Schicht

mit Partikelgrößen von 90-210 nm. Die entsprechenden Schichtdickenprofile in Abbildung 4-7 zeigen die Ungleichmäßigkeit dieser Schichten.

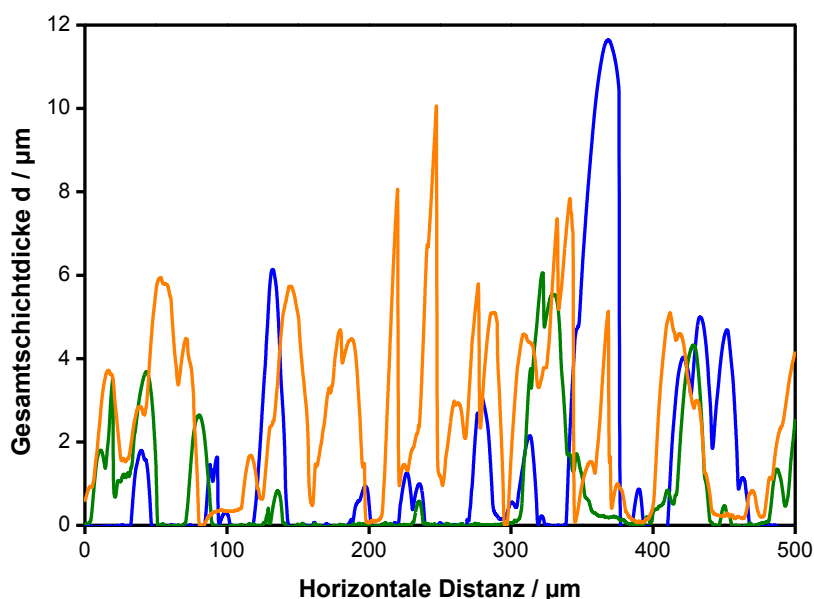


Abbildung 4-7: Schichtdickenprofile von ZnO-Siebdruckschichten mit einer Partikelgröße von 20 nm nach der Calcination: Einfachdruck (—), Doppeldruck (—), Dreifachdruck (—).

Die Morphologie der Schichten wurde rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Abbildung 4-8 gibt die Oberflächenmorphologie vor der Calcination wieder. Es ist zu erkennen, dass die ZnO-Partikel im Bindemittel, das auf einem Polyesterharz basiert, eingebettet sind. In der Schicht mit 20 nm-Partikeln scheinen sehr große ZnO-Agglomerate im Bindemittel vorzuliegen. Das Bindemittel konnte auch durch Temperaturbehandlung bei 135 °C nicht entfernt werden. Diese Behandlungstemperatur wurde gewählt, da sich PET-Folien ab 150 °C stark deformieren und dadurch die leitfähige ITO-Schicht beschädigt würde.^[140] Der Großteil der ZnO-Oberfläche ist aufgrund des nicht entfernten Bindemittels nicht für die Sensibilisierung mit Farbstoff zugänglich. Bei Messungen innerhalb der Arbeitsgruppe durch M.Sc. Juan Du zeigte eine Farbstoffsolarzelle mit einer derartigen folienbasierten Siebdruckschicht einen sehr geringen Photostrom und folglich einen Wirkungsgrad von annähernd Null.

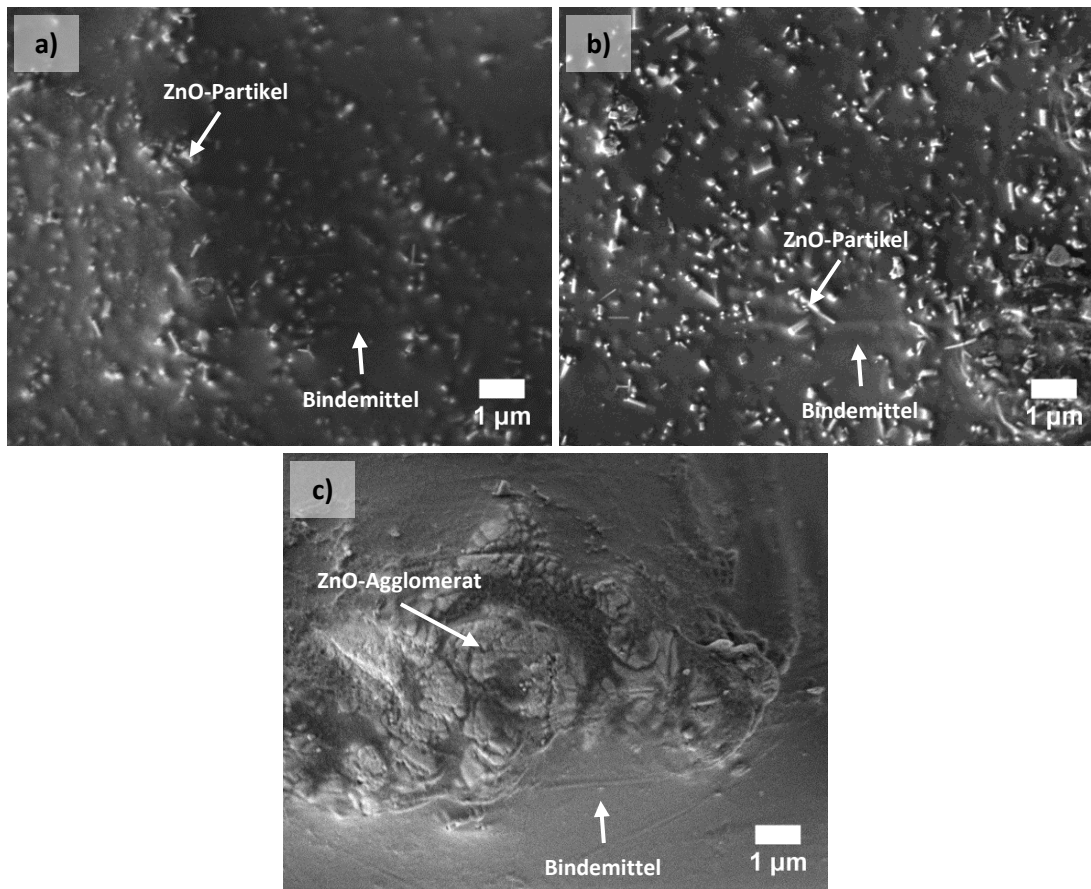


Abbildung 4-8: REM-Aufnahmen der ZnO-Siebdruckschichten:
a) Einfachdruck mit Partikelgrößen von 90-210 nm auf dem ITO-PET-Folien-
substrat KTO-60, b) Einfachdruck mit Partikelgrößen von 90-210 nm auf dem
FTO-Glassubstrat, c) Einfachdruck mit Partikelgröße von 20 nm auf dem FTO-
Glassubstrat.

Die FTO-Glassubstrate besitzen eine deutlich höhere Temperaturtoleranz als die ITO-PET-Foliensubstrate. Dadurch konnten die auf FTO-Glassubstraten aufgedruckten ZnO-Schichten durch Calcination bei einer Temperatur von 400 °C von den Bindemittelbestandteilen befreit werden. Somit ist ein Vergleich der ZnO-Siebdruckschichten mit elektrochemisch abgeschiedenen Schichten auf FTO-Glassubstraten möglich.

Die profilometrisch beobachtete Reduktion der Schichtdicke durch die Calcination ist auf den Wegfall des als Matrix wirkenden Bindemittels und zu einem geringeren Anteil auf das Zusammensintern der ZnO-Partikel zurückzuführen.

Die Entfernung des Bindemittels führte im Falle der Schicht mit Partikelgrößen von 90-210 nm auch zu einer verringerten mechanischen Abriebfestigkeit der ZnO-Schicht. Dies deutet auch auf einen nicht optimalen elektrischen Kontakt der ZnO-Partikel untereinander und zur FTO-Schicht hin. In Abbildung 4-9 ist die Morphologie der durch Calcination freigelegten ZnO-Partikel ersichtlich. Die tatsächliche Partikelgröße kann auf 100-600 nm abgeschätzt werden, die Größenverteilung ist folglich etwas breiter als

spezifiziert. Sowohl im Vergleich zu üblicherweise in Farbstoffsolarzellen verwendeten nanopartikulären TiO_2 -Schichten mit einer Partikelgröße von 20 nm^[7] als auch im Vergleich zu den nanoporösen elektrochemisch abgeschiedenen ZnO-Schichten besitzen diese Schichten eine deutlich geringe spezifische Oberfläche, was sich auch anhand der geringeren Farbstoffadsorption abschätzen lässt, die in Abschnitt 4.2.1 beschrieben wird.

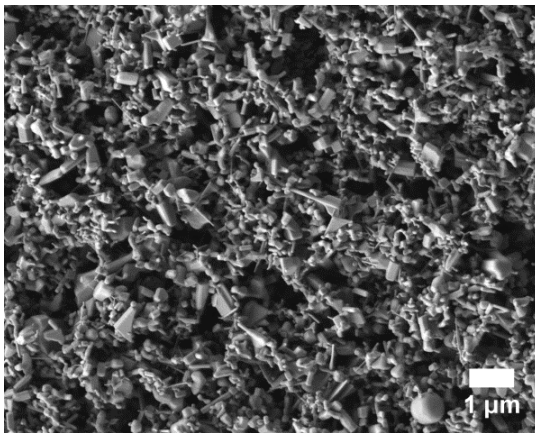


Abbildung 4-9: REM-Aufnahme einer im Einfachdruck aufgetragenen ZnO-Schicht mit Partikelgrößen von 90-210 nm auf dem FTO-Glassubstrat nach Calcination bei 400 °C in der Draufsicht

Abbildung 4-10 gibt die Morphologie der ZnO-Schichten mit Partikelgrößen von 20 nm nach der Calcination wieder. Die Schichten sind sehr ungleichmäßig mit ZnO-Agglomeraten bedeckt, die Größen bis über 50 µm erreichen. Dazwischen sind insbesondere bei der im Einfachdruck aufgetragenen Siebdruckschicht größere Substratflächen unbedeckt. Die Größe der einzelnen ZnO-Partikel kann auf unter 20 nm abgeschätzt werden. Mit steigender Zahl von aufgetragenen Siebdruckschichten nimmt auch die Menge an ZnO-Material zu. Diese Schichten sind im Gegensatz zu den Schichten mit Partikelgrößen von 90-210 nm auch nach der Calcination abriebfest.

Als Ursprung für die Agglomeratbildung kann der Herstellungsprozess der Siebdruckpaste vermutet werden. Um die Bestandteile der Paste zu zerkleinern und miteinander zu durchmischen, werden diese gründlich dispergiert und vermahlen. Durch den hohen Energieeintrag bei diesem Vorgang kann es bei sehr kleinen Partikeln dazu kommen, dass diese aufgrund von Wechselwirkungen (z.B. durch van-der-Waals-Kräfte) der Partikel untereinander reagglomerieren. ^[141]

Durch Modifizierung der Pastenrezepturen sowie des Dispergier- bzw. Mahlprozesses könnte möglicherweise eine ZnO-Siebdruckpaste erhalten werden, in der die Partikel nicht in diesem Ausmaß agglomerieren. Dies wäre aber vermutlich ein aufwändiger Prozess und bedürfte weiterer Forschung und Entwicklung.

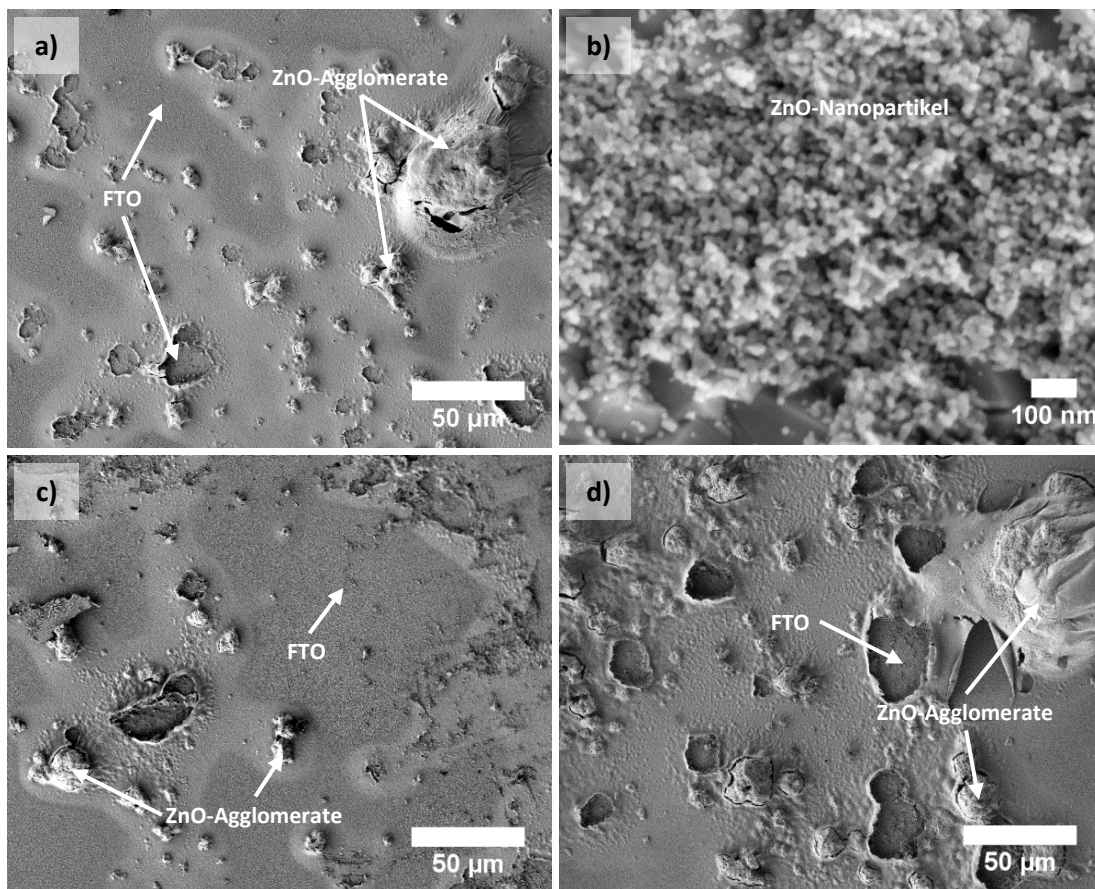


Abbildung 4-10: REM-Aufnahmen von ZnO-Siebdrucken mit Partikelgrößen von 20 nm auf FTO-Glassubstraten nach Calcination bei 400 °C in der Draufsicht: a) & b) Einfachdruck, c) Doppeldruck, d) Dreifachdruck

Während die Partikelgröße von ca. 20 nm deutlich besser für den Einsatz in Photoanoden von Farbstoffsolarzellen geeignet ist als Partikelgrößen von 90-210 nm, ist die Ungleichmäßigkeit der Schichten und die verhältnismäßig geringe Substanzmenge problematisch. Die freiliegenden Substratflächen ermöglichen verstärkte Rekombination von Elektronen zwischen dem Substrat und dem Elektrolyten. In den sehr dünnen ZnO-Bereichen kann nur wenig Farbstoff adsorbiert werden, während in großen ZnO-Agglomeraten, die deutlich höher als 20 µm sind, Verluste beim Elektronentransport durch das ZnO auftreten können, wenn der Transportweg zu lang wird. Die insgesamt geringe ZnO-Substanzmenge begrenzt die Menge an adsorbierbarem Farbstoff und damit den möglichen Photostrom (sh. Abschnitt 4.2.1.1).

Schlussfolgerungen

Da das Bindemittel nicht bei Temperaturen, bei denen die PET-Folie noch beständig ist, entfernt werden kann, eignen sich die verwendeten ZnO-Siebdruckpasten nicht zur Herstellung von folienbasierten Photoanoden für Farbstoffsolarzellen.

Die ZnO-Siebdruckschichten auf FTO-Glassubstraten sind nach der Calcination prinzipiell für die Verwendung in Farbstoffsolarzellen geeignet. Im Falle der verwendeten ZnO-Partikelgrößen von 90-210 nm weisen die Schichten allerdings eine verhältnismäßig geringe spezifische Oberfläche und eine verringerte Abriebfestigkeit auf. Die mit einer ZnO-Partikelgröße von ca. 20 nm hergestellten Schichten weisen insgesamt nur vergleichsweise geringe bzw. sehr ungleichmäßig verteilte Mengen an ZnO mit teilweise sehr großen ZnO-Agglomeraten auf und besitzen somit ebenfalls keine optimalen Eigenschaften.

4.1.4 Aufskalierung der elektrochemischen ZnO-Abscheidung

Die für die aufskalierte ZnO-Abscheidung entwickelte Miniplant-Anlage (sh. Abschnitt 3.1.4) unterscheidet sich im Wesentlichen im Durchmischungsprinzip von dem Aufbau mit der RDE. Die Durchmischung der Lösung wird nicht durch die Rotation des Substrats, sondern durch die Vor- und Zurückbewegung des Paddels und durch den pumpengetriebenen Durchfluss der Lösung durch die Anlage erzielt. Weiterhin haben die geänderten Dimensionen und Geometrien Einfluss auf die Stromlinien- und Potentialverteilung. Daher ist eine umfassende Bestimmung der Anlagenparameter wichtig, um den Abscheidungsprozess in der Anlage zu charakterisieren, die Eignung der Anlage zu dokumentieren und Unterschiede zur Abscheidung an der RDE aufzuzeigen.

4.1.4.1 Stofftransport in der Miniplant-Anlage

Wie in Abschnitt 2.4.8 beschrieben wurde, muss in einem elektrochemischen Reaktor ein ausreichender Stofftransport gewährleistet sein, um eine Verarmung der Elektrolytlösung an der Arbeitselektrode und damit einhergehende Überspannungen und Stromlimitierungen zu verhindern. Die Konvektion in der Miniplant-Anlage, zu der die Elektrolytförderung durch die Pumpe und die Paddelbewegung im Abscheidungsbecken beitragen, wird in den folgenden Abschnitten beschrieben.

Förderleistung der Pumpe

Der Verlauf des Volumenstroms Q während der Messung ist in Abbildung 4-11 aufgetragen.

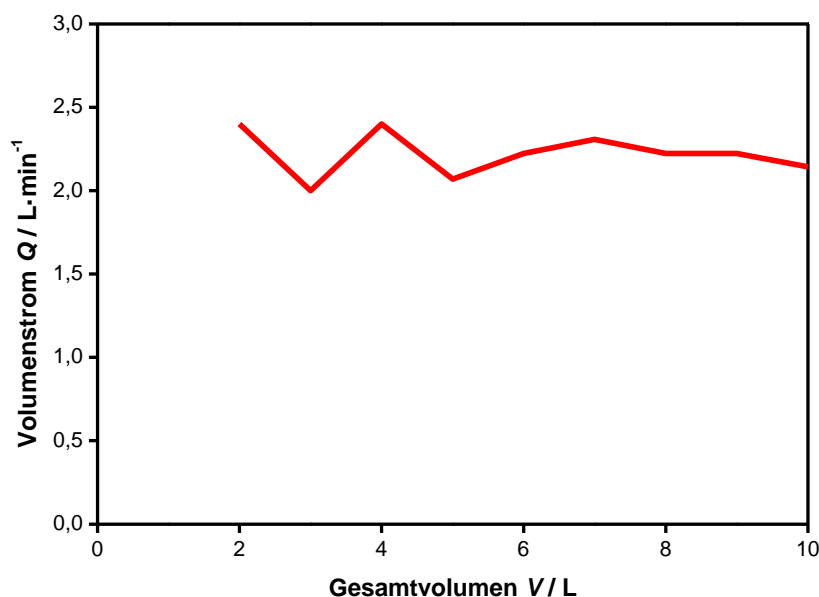


Abbildung 4-11: Bestimmung des durch die Pumpe erzeugten Volumenstroms in der Miniplant-Anlage

Die Oszillation zu Beginn der Messung ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auf Ablesungsungenauigkeiten zurückzuführen. Der Gesamtvolumenstrom bzw. Durchfluss in der Anlage kann hingegen durch die Mittelung über die Zeit relativ präzise mit $2,21 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ angegeben werden. Das bedeutet, dass in einer Minute ungefähr ein Drittel des Gesamtlösungsvolumens von $6,5 \text{ L}$ von der Pumpe transportiert wird. Über die Abscheidungs-dauer betrachtet, die mindestens 10 min beträgt und während der nur ein geringer Anteil der Reagenzien umgesetzt wird (sh. Abschnitt 4.1.4.2) kann dies als ausreichender Volumenstrom angesehen werden, um eine homogene Zusammensetzung und Temperatur der Lösung in der gesamten Anlage zu erreichen.

Frequenz der Paddelbewegung

Die Bewegung (vor und zurück) des Paddels unterhalb des Substrathalters verursacht eine turbulente Strömung im Abscheidungsbecken. Für die Frequenz der Paddelbewegung wurde ein Wert von $f = 42,5 \text{ min}^{-1}$ ermittelt. Diese hohe Frequenz stellt eine homogene Durchmischung der Lösung unterhalb des Substrats sicher.

Visualisierung der erzwungenen Konvektion durch die Paddelbewegung

Abbildung 4-12 stellt die Durchmischung der Lösung im Abscheidungsbecken dar. Der am Auslass des Heizbeckens (Markierung (6) in Abbildung 3-4) in den Volumenstrom eingeführte Farbstofftracer verteilt sich innerhalb von ca. 6 s homogen im Lösungsvolumen des Abscheidungsbeckens. Im kontinuierlichen Durchmischungsbetrieb während einer elektrochemischen Abscheidung kann daher von einer hinreichenden erzwungenen Konvektion der Abscheidungs-lösung ausgegangen werden.

Für eine weitergehende Charakterisierung wäre eine Messung der zeitabhängigen Konzentration des Farbstoffs im Ablauf erforderlich. Damit könnte eine Verweilzeitanalyse für das Abscheidungsbecken durchgeführt werden.

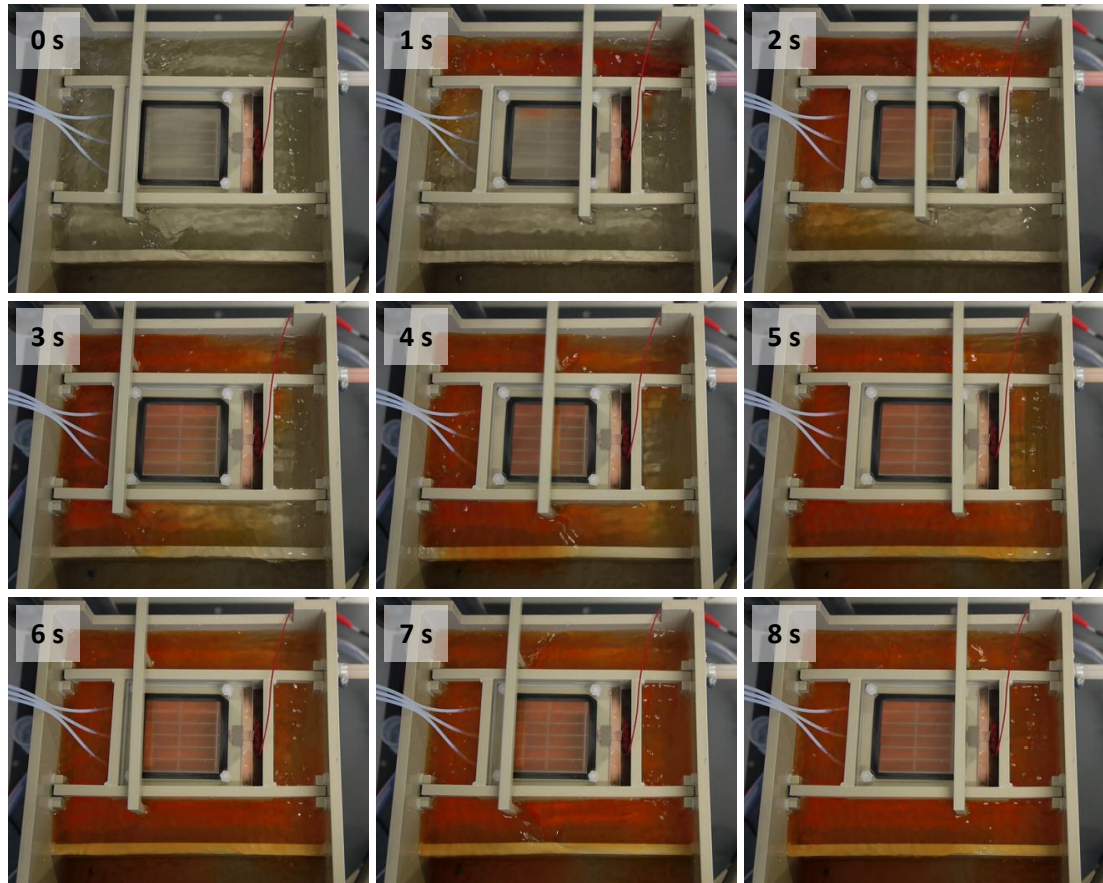


Abbildung 4-12: Visualisierung der Konvektion im Abscheidungsbecken

4.1.4.2 Eduktkonzentrationen in der Miniplant-Anlage

Sauerstoffgehalt in der Abscheidungslösung

Ein hoher Gehalt des durch zwei Glasfritten in die Lösung eingeleiteten Sauerstoffs ist essentiell für eine effektive ZnO-Abscheidung. Die Bestimmung des Gelöst-Sauerstoffgehalts direkt vor Beginn der Abscheidung von kompakten ZnO-Schichten ergab eine Massenkonzentration von $\rho = 5 \pm 1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der nach Gleichung 3-1 berechneten Löslichkeit von $4,1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, so dass von einer mit Sauerstoff gesättigten Lösung während der Abscheidungen ausgegangen werden kann.

Konzentrationsänderungen im Verlauf von Abscheidungen

Um die Herstellungsrate von Zinkoxid-Schichten zu erhöhen, ist es wünschenswert, mehrere Abscheidungen der gleichen Art aus derselben Abscheidungslösung durch-

führen zu können. Dafür muss sichergestellt sein, dass sich die Konzentrationen von Zinkchlorid und EY in der Abscheidungslösung nur in geringem Maße durch den Umsatz während der Abscheidung verändern.

Der Einfluss der Abscheidung auf die Zn^{2+} -Konzentration wird im Folgenden grob abgeschätzt: Während einer typischen Abscheidung einer kompakten ZnO-Schicht fließt gemittelt über die Abscheidungsdauer ein Abscheidungsstrom I von maximal 15 mA. Bei einer Abscheidungsdauer von 20 min bedeutet dies eine geflossene Ladungsmenge von

$$Q = I \cdot t = 18 \text{ C} \quad (4-1)$$

Daraus ergibt sich unter Zuhilfenahme der Faraday-Konstante ($F = 96485,34 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$) für die Stoffmenge an Elektronen

$$n_{e^-} = \frac{Q}{F} = 186,56 \text{ } \mu\text{mol} \quad (4-2)$$

Entsprechend der aus den Reaktionsgleichungen 2-21 und 2-23 ablesbaren Reaktionsstöchiometrie werden zwei Mol Elektronen benötigt, um ein Mol Zn^{2+} als $\text{Zn}(\text{OH})_2$ abzuscheiden. Daraus kann auf einen Zn^{2+} -Umsatz von maximal $93,28 \text{ } \mu\text{mol}$ geschlossen werden, was einem Anteil von 0,3 % der ursprünglich vorhandenen Stoffmenge von Zn^{2+} entspricht. Die tatsächliche Konzentrationsänderung dürfte noch geringer ausfallen, da die Abscheidungseffektivität nicht 100 % beträgt, weil nicht jedes reduzierte Sauerstoffmolekül zur ZnO-Abscheidung beiträgt. Weiterhin gehen während der Abscheidung Zn^{2+} -Ionen aus der Zink-Gegenelektrode in die Lösung über.

In Folge dieser Überlegungen ist davon auszugehen, dass konsekutive Abscheidungen von kompakten ZnO-Schichten möglich sind, da die einzelnen Abscheidungen keinen signifikanten Einfluss auf die Zn^{2+} -Ionenkonzentration besitzen. Praktisch wurden aus einer Abscheidungslösung bis zu 6 kompakte ZnO-Schichten hergestellt.

Eine derartige Abschätzung der Konzentrationsänderung während der Abscheidung von ZnO/EY-Hybridschichten ist nicht möglich, weil die genaue Reaktionsstöchiometrie der Reduktion und des Einbaus des EY in die Hybridschicht unbekannt ist. Da die Konzentration von EY in der Abscheidungslösung deutlich geringer ist als die der Zn^{2+} -Ionen, erscheint es fraglich, ob eine größere Anzahl an ZnO/EY-Hybridschichten konsekutiv aus derselben Abscheidungslösung hergestellt werden könnte. Um den Einfluss der Abscheidung auf die EY-Konzentration im Elektrolyten experimentell zu untersuchen, könnte beispielsweise die Extinktion der Abscheidungslösung bei einer charakteristischen Wellenlänge spektroskopisch verfolgt werden. Eine Auswertung über das Lambert-Beer-Gesetz würde eine Ermittlung der EY-Konzentration ermöglichen. Alternativ könnte die Menge an EY, die während einer Abscheidung in eine Hybridschicht eingebaut wurde, bestimmt werden - z.B. durch temperaturprogrammierte Desorption.

Praktisch gelang es, bis zu zwei ZnO/EY-Hybridschichten erfolgreich aus derselben Lösung abzuscheiden.

4.1.4.3 Abscheidungsströme und -spannungen in der Miniplant-Anlage

Die Übertragung der Abscheidungsmethode für ZnO vom RDE-Aufbau auf den neu entwickelten Aufbau erforderte eine Anpassung der elektrochemischen Abscheidungsbedingungen. Dies ist auf veränderte und deutlich komplexere Stromlinien- und Potentialverteilungen in der Miniplant-Anlage zurückzuführen. Die verschiedenen Einflussgrößen wurden in Abschnitt 2.4.8 beschrieben.

Die Geometrie von Gegenelektrode und Arbeitselektrode entspricht näherungsweise einer Parallelplattenzelle (sh. Abschnitt 2.4.8). Gegenüber dem RDE-Aufbau ist durch den größeren Elektrodenabstand mit einem höheren ohmschen Spannungsabfall im Elektrolyten zu rechnen. Als entscheidend für das Abscheidungsverhalten haben sich allerdings die Charakteristika der aufskalierten Substrate erwiesen. Durch deren relativ hohe Flächenwiderstände ergeben sich weitere signifikante ohmsche Spannungsabfälle, außerdem kann dadurch das Potential auf der Oberfläche der Substrate nicht als ortsunabhängig angenommen werden.

Zwischen Arbeits- und Gegenelektrode sind durch die erwähnten ohmschen Spannungsabfälle allgemein höhere Abscheidungsspannungen nötig als in kleinen Abscheidungszellen, um vergleichbare Abscheidungsstromdichten zu erreichen.

Weiterhin sind die in der Miniplant-Anlage zwischen verwendeter Referenzelektrode und Substratoberfläche gemessenen Spannungen aus mehreren Gründen nicht direkt vergleichbar mit Spannungen, die in kleinen Abscheidungszellen ermittelt werden. Zum einen ist die gemessene Spannung aufgrund des ortsabhängigen Potentials des Substrats nicht repräsentativ für die Bedingungen auf der gesamten Substratoberfläche, zum anderen wird die Spannung zwischen Referenzelektrode und Substrat durch den elektrischen Widerstand des dazwischen befindlichen Elektrolyten systematisch verfälscht.

Spannungsabfall über die Substratfläche

Während bei Abscheidungen von kleinformatigen Schichten auf Flächen von etwa einem Quadratzentimeter der Flächenwiderstand in den meisten Fällen von untergeordneter Bedeutung ist, hat der Flächenwiderstand bei den verwendeten aufskalierten Substraten einen sehr großen Einfluss. Je nach Substrattyp beträgt der Flächenwiderstand zwischen 7 und 70 $\Omega \cdot \text{sq}^{-1}$.

Hohe Flächenwiderstände verursachen auf großen Substratflächen unweigerlich Potentialunterschiede, wenn durch den Potentiostaten eine Spannung an die Substrate angelegt wird. Hierbei kommt es zu einem von der Kontaktierungsstelle ausgehend ansteigenden ohmschen Spannungsabfall, der umso stärker ausgeprägt ist, je höher der Flächenwiderstand des Substrats ist. Der Spannungsabfall wird durch das Wachstum der gering leitfähigen ZnO-Schichten auf der Substratoberfläche noch weiter verstärkt.

Dies kann zwei Probleme nach sich ziehen: Zum einen kann in größerer Entfernung von der Kontaktierungsstelle das tatsächliche Potential dadurch soweit abfallen, dass lokal

nur noch wenig Sauerstoff reduziert wird und folglich nur wenig ZnO abgeschieden wird. Zum anderen kann sich in der Nähe zur Kontaktierungsstelle ein so hohes Potential ergeben, dass unerwünschte Nebenreaktionen stattfinden. Im Falle der ZnO-Abscheidung ist die Abscheidung von elementarem Zink auf den Substraten möglich:



Das Standardpotential für die Abscheidung von Zink beträgt $-0,96 \text{ V vs. Ag/AgCl}$.^[142] In der Literatur wurde bei der verwendeten Abscheidungsmethode die Abscheidung von elementarem Zink experimentell bei Spannungen $< -1,1 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ beobachtet.^[100] Ein direkter Bezug dieses Wertes zu den in der Miniplant-Anlage gemessenen Spannungen ist, wie oben erläutert, nicht möglich.

Deutlich wird der Effekt des Spannungsabfalls auf der Substratfläche anhand des Beispiels in Abbildung 4-13. Auf diesem Substrat mit einem Flächenwiderstand von $70 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ wurden durch die angelegte Spannung in den Mitten der Abscheidungsflächen Potentiale erreicht, unter denen sich ZnO abgeschieden hat, an den Rändern führte dies allerdings zu Potentialen, bei denen vorwiegend elementares Zink abgeschieden wurde.

Sowohl ZnO-Schichten mit teilweiser Abscheidung von elementarem Zink als auch ZnO-Schichten, die in den Mitten der Abscheidungsflächen deutlich dünner sind als an den Rändern, sind ungeeignet für die Verwendung in Farbstoffsolarzellen.

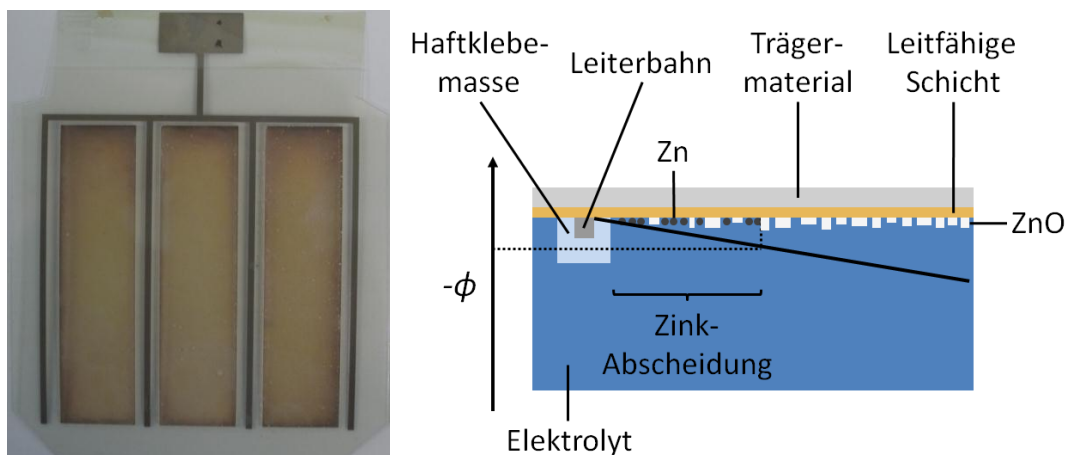


Abbildung 4-13: Fotografie eines ITO-PET-Foliensubstrats, auf dem sich in den äußeren Bereichen Zink abgeschieden hat (erkennbar an der dunklen Farbe der Schicht) sowie schematische Darstellung des Spannungsabfalls auf der Substratoberfläche

Um den Effekt des Spannungsabfalls zu vermindern, wurden Silberleitbahnen auf den Substraten aufgebracht. Zur Verwendung kam dabei zunächst ein Layout der Silberleitbahnen, welches das Substrat in 3 Abscheidungssegmente unterteilte (sh. Abbildung 3-7). Die Silberleitbahnen werden durch die Haftklebmasse maskiert, welche gleichzeitig für die Abdichtung der zusammengesetzten Farbstoffsolarzellen vorgesehen ist.

Für Abscheidungen auf FTO-Glassubstraten mit ihrem geringen spezifischen Flächenwiderstand von $7 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ hat sich diese Strukturierung als ausreichend erwiesen, um den Spannungsabfall so weit zu verringern, dass homogene Schichten abgeschieden werden können. Dies wird in Abschnitt 4.1.4.4 vorgestellt werden.

Die verwendeten ITO-PET-Foliensubstrate besitzen hingegen höhere spezifische Flächenwiderstände. Der zunächst verwendete Substrattyp KTO-60 mit einem Flächenwiderstand von $70 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ ermöglichte auf dem Layout mit 3 Segmenten nur sehr dünne Schichten, ohne dass Zink abgeschieden wurde. Dies wird in Abschnitt 4.1.4.5 näher beschrieben.

Daher wurde auf den in der Folge verfügbar gewordenen Foliensubstraten mit Flächenwiderständen von 50 und $15 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ ein verbessertes Substratlayout mit einer größeren Anzahl enger zusammenliegender Silberleitbahnen verwendet, durch welches das Substrat in 12 Abscheidungssegmente unterteilt wird (sh. Abbildung 3-8). Die Resultate werden in den Abschnitten 4.1.4.6 und 4.1.4.7 behandelt.

Kontrollmodus des Potentiostaten/Galvanostaten

Elektrochemische Abscheidungen von ZnO werden am RDE-Aufbau standardmäßig potentiostatisch gegen eine Referenzelektrode durchgeführt. Im Rahmen der Anpassung des Abscheidungsprozesses an den neu entwickelten Miniplant-Aufbau zur aufskalierten Abscheidung wurde sowohl die potentiostatische als auch die galvanostatische Abscheidung evaluiert.

Die galvanostatische Methode erwies sich dabei zumindest auf den ITO-PET-Foliensubstraten als ungeeignet. Mit steigender Abscheidungsdauer steigt durch die aufwachsende ZnO-Schicht der Flächenwiderstand. Da der Stromfluss konstant bleiben muss, steigt in der Folge die am Substrat anliegende Spannung. Dies führt bei Erreichen eines zu negativen Potentials zur Abscheidung von elementarem Zink. Im Beispiel in Abbildung 4-14 wird die Spannung nach einer Abscheidungsdauer von 15 min deutlich negativer und führt zur Abscheidung von Zink.

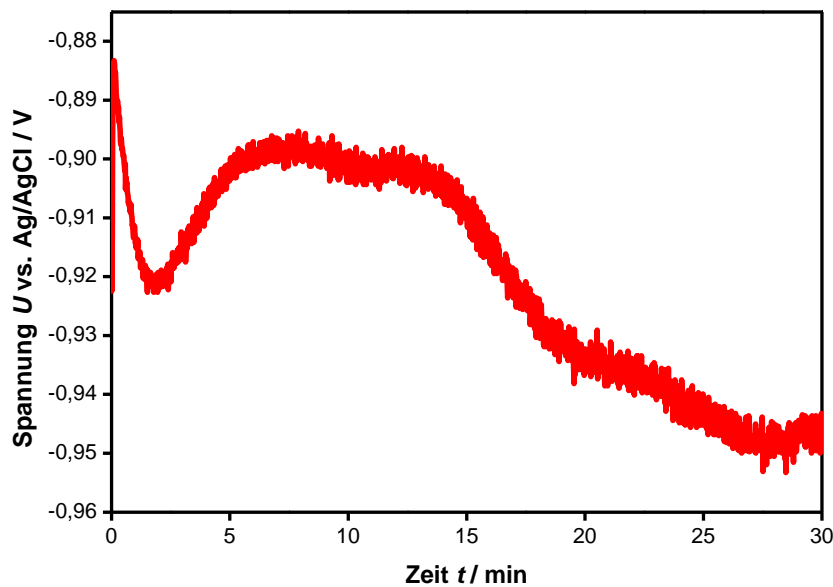


Abbildung 4-14: Abscheidungsverlauf einer galvanostatischen ZnO-Abscheidung (ITO-PET-Foliensubstrat KTO-60, $I = 10 \text{ mA}$)

Folglich ist die potentiostatische Abscheidungskontrolle besser geeignet, da sich hier zwar der Abscheidungsstrom und damit die Abscheidungs geschwindigkeit im Verlauf der Abscheidung ändern können, bei korrekter Wahl der Abscheidungsspannung aber kein elementares Zink entsteht.

Festlegung der Abscheidungsspannung

Abhängig von dem verwendeten Substrattyp und -layout und dem abzuscheidenden Schichttyp muss eine geeignete Abscheidungsspannung gefunden werden, die positiv genug ist, um die Abscheidung elementaren Zinks auszuschließen. Gleichzeitig sollte die Spannung unter Berücksichtigung dieser Voraussetzung möglichst negativ gewählt werden, um eine hohe Abscheidungs geschwindigkeit zu erreichen. Mit einer höheren Leitfähigkeit der Substrate und mit einer feineren Unterteilung der Abscheidungsflächen durch Silberleitbahnen ist der ohmsche Spannungsabfall allgemein geringer ausgeprägt und erlaubt negativere Abscheidungsspannungen, ohne dass Zink abgeschieden wird.

Die Festlegung der Spannung kann entweder in Bezug auf eine Referenzelektrode, die ein konstantes Potential besitzt, oder in Bezug auf die vor Beginn der Abscheidung gemessene Leerlaufspannung erfolgen. Die Leerlaufspannung wird unter stromlosen Bedingungen zwischen Substrat und Referenzelektrode gemessen. Sie spiegelt somit, neben den ohmschen Widerständen der Arbeitselektrode und des Elektrolyten, auch die Oberflächeneigenschaften des Substrats vor der Abscheidung wider. Im Vergleich zu Abscheidungen am RDE-Aufbau konnte beobachtet werden, dass die Leerlaufspannung vor Beginn der Abscheidungen in der Miniplant-Anlage über einen längeren

Zeitraum in Richtung eines Grenzwertes driftet, wie dies in Abbildung 4-15 sichtbar ist. Auf Foliensubstraten ist dieser Drift stärker ausgeprägt als auf Glassubstraten.

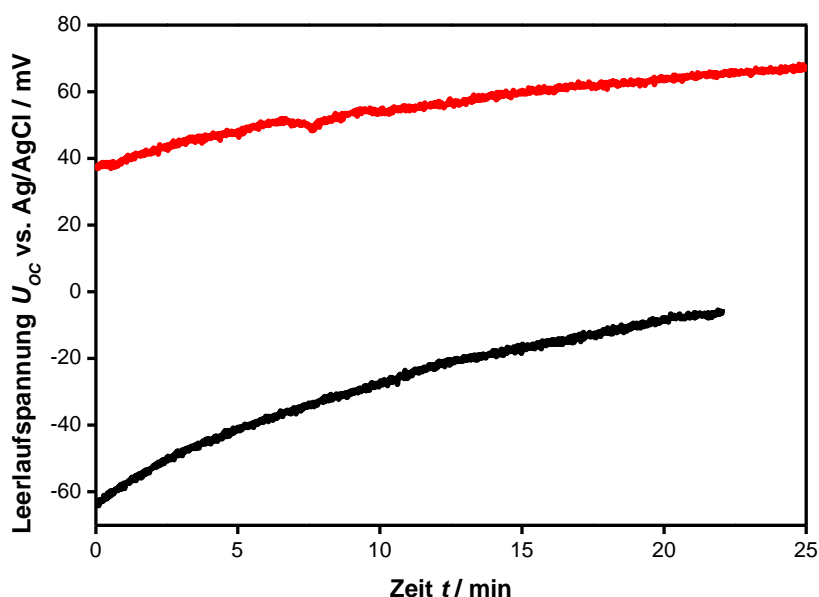


Abbildung 4-15: Drift der Leerlaufspannung in der Miniplant-Anlage vor Beginn der Abscheidung von kompakten ZnO-Schichten: FTO-Glassubstrat (—) und ITO-PET-Foliensubstrat OC™50 (—)

Da bei Abscheidungen am RDE-Aufbau die Leerlaufspannung binnen kurzer Zeit nach Eintauchen des Substrats in die Lösung konstante Werte erreicht, werden hier stets vergleichbare Abscheidungsbedingungen erreicht. Eine potentiostatische Abscheidung in Bezug auf eine Referenzelektrode ist somit möglich und insbesondere für den Vergleich mit Arbeiten anderer Arbeitsgruppen sinnvoll.

Als Ursache für das ausgeprägte Driften der Leerlaufspannung in der Miniplant-Anlage kann vermutet werden, dass Ionen aus der Abscheidungslösung auf der Substratoberfläche adsorbieren und damit den Übergangswiderstand verändern. Weiterhin sinkt der Sauerstoffgehalt in der Lösung in dem Moment ab, in dem das Abscheidungsbecken geöffnet wird, um den Substrathalter in das Abscheidungsbecken einzusetzen. Hierdurch wird die Leerlaufspannung unmittelbar negativer. Daher ist nach dem Einsetzen des Substrathalters eine mehrminütige Wartezeit bis zum Beginn der Abscheidung notwendig, damit wieder eine Sauerstoffsättigung erreicht wird. Zu beachten ist auch, dass das Potential der Referenzelektrode temperaturabhängig ist und sich die Referenzelektrode durch den indirekten Kontakt mit der Abscheidungslösung langsam erwärmt. Diese Vorgänge scheinen auf einer anderen Zeitskala stattzufinden als im RDE-Aufbau.

In der Miniplant-Anlage führt die driftende Leerlaufspannung dazu, dass Abscheidungen in Bezug auf die verwendete Ag/AgCl-Referenzelektrode zu sehr unterschiedlichen Ergebnissen führten – abhängig von der zu Beginn der Abscheidung herrschenden Leerlaufspannung. Daher wurden in diesem Aufbau die Abscheidungsspannungen auf

die zu Beginn der Abscheidung gemessene Leerlaufspannung bezogen und damit gut reproduzierbare Abscheidungsergebnisse erzielt.

Oszillation des Abscheidungsstroms durch Pumpbetrieb und Temperaturkontrolle

Bei der Aufzeichnung des Verlaufs von Abscheidungen sind Oszillationen des Stromflusses zu beobachten. Wie anhand eines Beispiels in Abbildung 4-16 sichtbar, unterliegt der Abscheidungsstrom einer Oszillation auf einer Zeitskala im Sekundenbereich und einer überlagerten Oszillation auf einer Zeitskala im Minutenbereich.

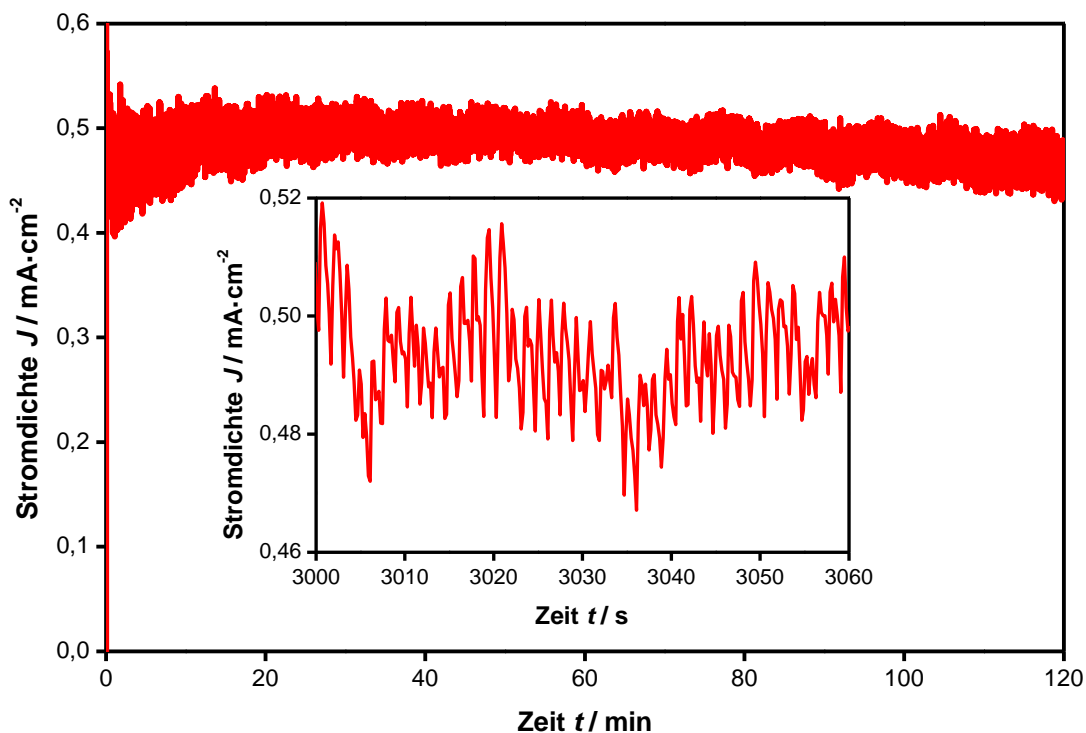


Abbildung 4-16: Oszillation des Abscheidungsstroms in der Miniplant-Anlage

Die höherfrequente Oszillation kann mit dem Paddelvorgang in Zusammenhang gebracht werden. Bei einer Paddelfrequenz von $f = 42,5 \text{ min}^{-1}$ ergibt sich hier eine Periodendauer von 1,41 s. Die niederfrequente Oszillation beruht auf der Temperaturkontrolle, die abhängig von der Lösungstemperatur innerhalb der Regeltoleranz den Heizstab ein- und ausschaltet. Mit steigender Temperatur werden die Abscheidungsrate und damit die Stromdichte erhöht. Ursächlich dafür sind ein beschleunigter Stofftransport durch Diffusion und eine erhöhte elektrische Leitfähigkeit des Elektrolyten.^[71,143]

Die Amplitude der hochfrequenten Oszillation beträgt ca. 5 % des Abscheidungsstroms, die der niederfrequenten ist deutlich geringer.

Diese Oszillationen sind ein weiterer Grund dafür, dass die potentiostatische der galvanostatischen Abscheidungskontrolle vorzuziehen ist. Unter galvanostatischer Abscheidungskontrolle ist durch die Auslenkung der dann oszillierenden Spannung die Gefahr erhöht, dass kurzzeitig Spannungen erreicht werden, bei denen Zink abgeschieden wird.

Abhängigkeit der Abscheidungsrate vom Ladungsfluss

Wie die nachfolgenden Abschnitte zeigen werden, sind die in der Miniplant-Anlage erreichten Stromdichten insbesondere bei der Abscheidung von Hybridschichten geringer als im RDE-Aufbau. Maximal werden Stromdichten von ca. $0,8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ erreicht. Wie bereits angedeutet, wird die Stromdichte vermutlich durch die höheren ohmschen Widerstände in der Miniplant-Anlage limitiert. Da die Stromdichte proportional zur Ladungsdichte (sh. Gleichung 4-1) und damit zum möglichen Stoffumsatz pro Flächeneinheit ist, werden in der Miniplant-Anlage höhere Abscheidungsauern benötigt, um vergleichbare Schichtdicken wie im RDE-Aufbau zu erreichen.

Während die Schichtdicken der kompakten ZnO-Schichten in den meisten Fällen nicht ermittelt werden können, ist es für die Hybridschichten möglich, die erhaltene Schichtdicke mit der während der Abscheidung geflossenen Ladung zu korrelieren (siehe Abbildung 4-17). Hierbei ist zu beachten, dass die Schichtdicken der Hybridschichten auf den Foliensubstraten anhand der Auswertung von REM-Aufnahmen ermittelt werden mussten und die Werte damit keine hohe Genauigkeit besitzen.

Es zeigt sich für die Abscheidungen in der Miniplant-Anlage eine lineare Abhängigkeit der erhaltenen Schichtdicke von der pro Flächeneinheit übertragenen Ladung. Daraus kann geschlossen werden, dass die Abscheidungseffektivität – also der pro Ladungseinheit gebildete Niederschlag auf dem Substrat – in der Miniplant-Anlage unter verschiedenen Abscheidungsbedingungen und auf verschiedenen Substraten vergleichbar ist. Im RDE-Aufbau wird verglichen mit der Miniplant-Anlage in Relation zur Ladungsdichte eine leicht höhere Schichtdicke erhalten, so dass dort eine höhere Abscheidungseffektivität erreicht wird.

Aufgrund des linearen Zusammenhangs ist es auch möglich, eine Wachstumsrate der Hybridschicht bezogen auf die während einer Abscheidung geflossene Ladung zu approximieren: Die Abscheidungsrate beträgt in der Miniplant-Anlage ca. $1,36 \mu\text{m}\cdot\text{C}^{-1}\cdot\text{cm}^2$. Der Einzelwert für die Abscheidung im RDE-Aufbau entspricht einer Abscheidungsrate von $2,08 \mu\text{m}\cdot\text{C}^{-1}\cdot\text{cm}^2$.

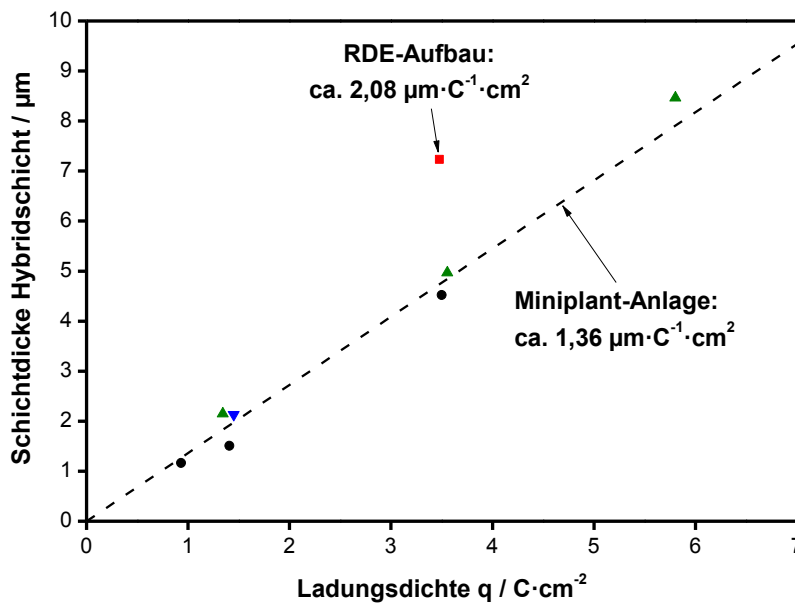


Abbildung 4-17: Abhängigkeit der Schichtdicke der Hybridschicht von der übertragenen Ladung: Auf dem FTO-Glassubstrat im RDE-Aufbau (■), auf FTO-Glassubstraten in der Miniplant-Anlage (●), auf dem ITO-PET-Foliensubstrat OCTM50 in der Miniplant-Anlage (▼), auf ITO-PET-Foliensubstraten LR15 in der Miniplant-Anlage (▲).

4.1.4.4 ZnO-Dünnschichten auf FTO-Glassubstraten

Die elektrochemische ZnO-Abscheidung auf FTO-Glassubstraten in der Miniplant-Anlage diente in erster Linie dazu, die Eignung der Anlage bei Verwendung von hoch leitfähigen Substraten aufzuzeigen.

Kompakte ZnO-Schichten

Auf den FTO-Glassubstraten wurden kompakte ZnO-Schichten für 10 und für 20 min bei einer Spannung von $-1,0\text{ V vs. }U_{oc}$ abgeschieden. Die dabei geflossenen Ströme sind in Abbildung 4-18 dargestellt.

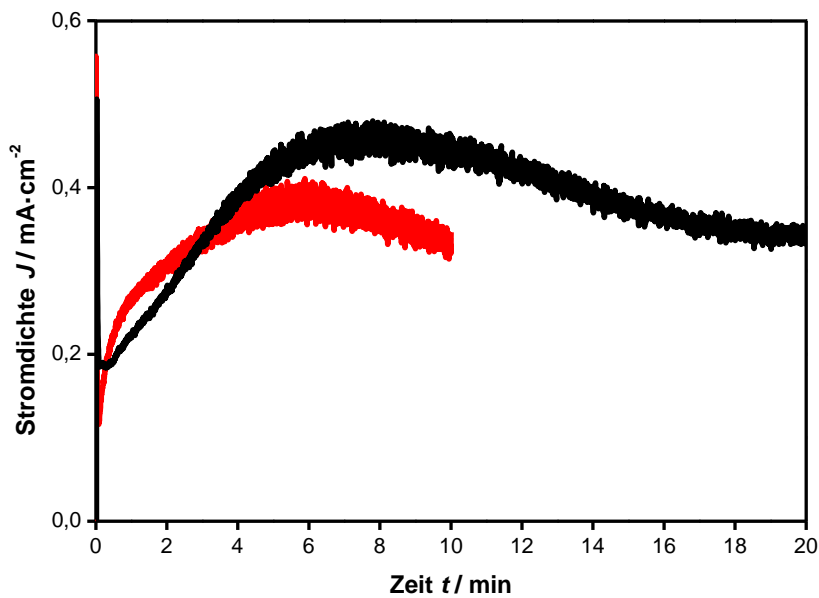


Abbildung 4-18: Verlauf der Abscheidungsströme während der Abscheidung von kompakten ZnO-Schichten auf FTO-Glassubstraten in der Miniplant-Anlage: Abscheidungs-dauer 10 min (—) und 20 min (—)

Ähnlich wie bei der Abscheidung an der RDE (Abbildung 4-1) ist zunächst ein Anstieg des Abscheidungsstroms gefolgt von einem langsamen Absinken zu beobachten. Die Stromdichte ist im Mittel ca. 30 % geringer als an der RDE, was mit den höheren ohmschen Verlusten in der vergrößerten Anordnung erklärt werden kann. Der Anstieg des Abscheidungsstroms erstreckt sich in der Miniplant-Anlage über einen längeren Zeitraum, da bei dem geringeren Abscheidungsstrom eine längere Zeitspanne vergeht, bis die einzelnen ZnO-Kristalle zusammenwachsen. Die leichten Abweichungen der beiden abgebildeten Abscheidungskurven in der Höhe der Stromdichten und der Lage der Strommaxima weisen darauf hin, dass der Abscheidungsverlauf nicht vollständig reproduzierbar ist.

Die Fotografien in Abbildung 4-19 stellen dar, dass die Abscheidungsflächen der Substrate nach den Abscheidungen makroskopisch homogen mit ZnO beschichtet sind. Aus den REM-Aufnahmen ist ersichtlich, dass die Substrate nach 10-minütiger Abscheidung weitgehend und nach 20-minütiger Abscheidung nahezu vollständig mit ZnO-Partikeln bedeckt sind. Die ZnO-Partikel sind in 2 Größenfraktionen vorhanden: Die eine mit Durchmessern von ca. 300 nm und die andere mit deutlich kleineren Durchmessern von ca. 50-100 nm. Möglicherweise erfolgt die Keimbildung der kleineren Partikel erst in einem fortgeschrittenen Abscheidungsstadium.

Die Schichtdicke d der kompakten ZnO-Schicht beträgt nach 10-minütiger Abscheidung ca. $0,27 \pm 0,01 \mu\text{m}$ und nach 20-minütiger Abscheidung ca. $0,55 \pm 0,02 \mu\text{m}$.

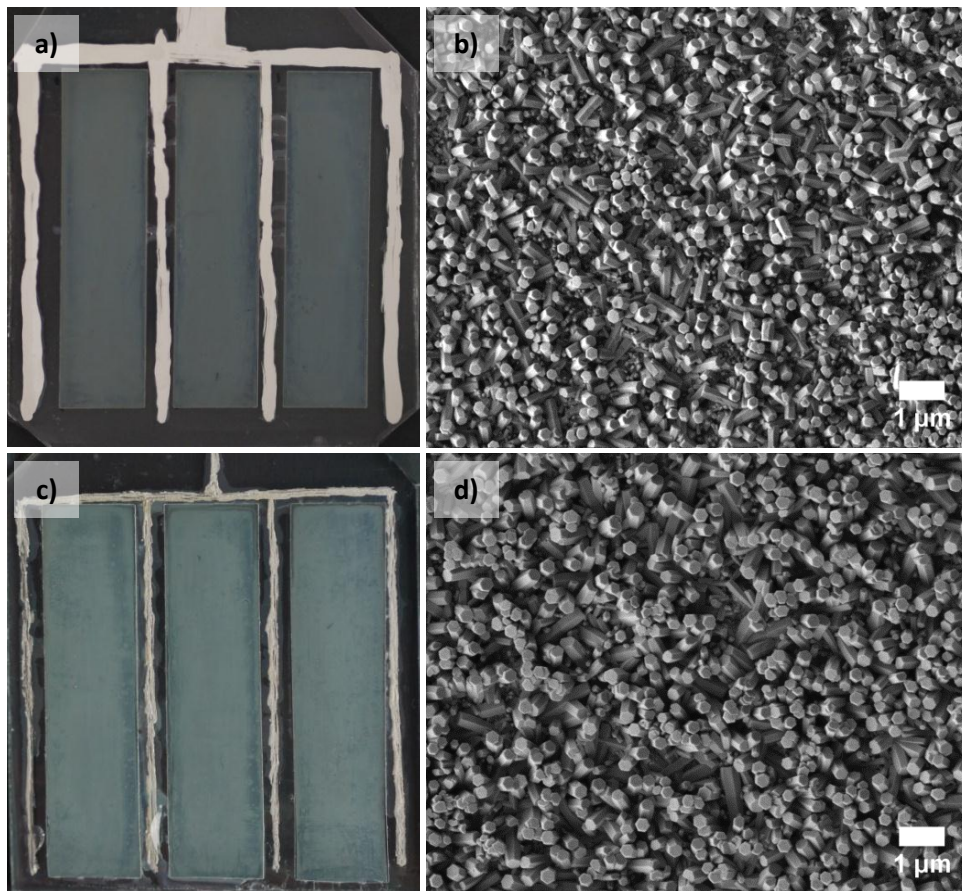


Abbildung 4-19: Fotografien und REM-Aufnahmen von elektrochemisch in der Miniplant-Anlage abgeschiedenen kompakten ZnO-Schichten auf FTO-Glassubstraten; Abscheidungsdauer: a) & b) 10 min; c) & d): 20 min

Die nach 20 min Abscheidungsdauer erhaltene Schicht ist bezüglich Schichtdicke und Bedeckungsgrad vergleichbar zu der im RDE-Aufbau für 10 min abgeschiedenen Schicht (sh. Abschnitt 4.1.2.1).

ZnO/EY-Hybridschichten

Die Abscheidung der ZnO/EY-Hybridschichten erfolgte auf kompakten ZnO-Schichten, die für 20 min abgeschieden wurden. Abbildung 4-20 zeigt die Abscheidungskurven bei variiertem Abscheidungszeitpunkt. Die Abscheidungsspannung betrug in allen Fällen $-1,0\text{ V}$ vs. U_{OC} .

Im Abscheidungsverlauf ist der Stromfluss weitgehend konstant, wie es auch bei den Abscheidungen von ZnO/EY-Hybridschichten am RDE-Aufbau der Fall war (sh. Abbildung 4-3). Die Abscheidungsströme der drei dargestellten Abscheidungen sind untereinander sehr vergleichbar.

Im Vergleich zu der im RDE-Aufbau erreichten Abscheidungsstromdichte von ca. $1,2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ sind die in der Miniplant-Anlage erhalten Stromdichten um ca. 40-50 % niedriger.

Auch im Vergleich zur Abscheidung der kompakten ZnO-Schichten in der Miniplant-Anlage ist die Abscheidungsstromdichte nur geringfügig erhöht. Wie die folgenden Abschnitte zeigen werden, scheint die Abscheidungsstromdichte in der Miniplant-Anlage allgemein auf Werte von $0,6\text{-}0,8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ begrenzt zu sein. Dass sich die Abscheidungsstromdichte für die Hybridschicht auf dem FTO-Glassubstrat an der unteren Grenze dieses Bereiches befindet, könnte in dem Layout der Silberleitbahnen und in dem ohmschen Widerstand der in diesem Fall relativ dichten kompakten ZnO-Schicht begründet liegen. Bei den Abscheidungen auf den ITO-PET-Foliensubstraten, bei denen höhere Stromdichten erreicht werden, liegen die Silberleitbahnen näher zusammen und die erhaltenen kompakten ZnO-Schichten bedecken die Substrate weniger dicht.

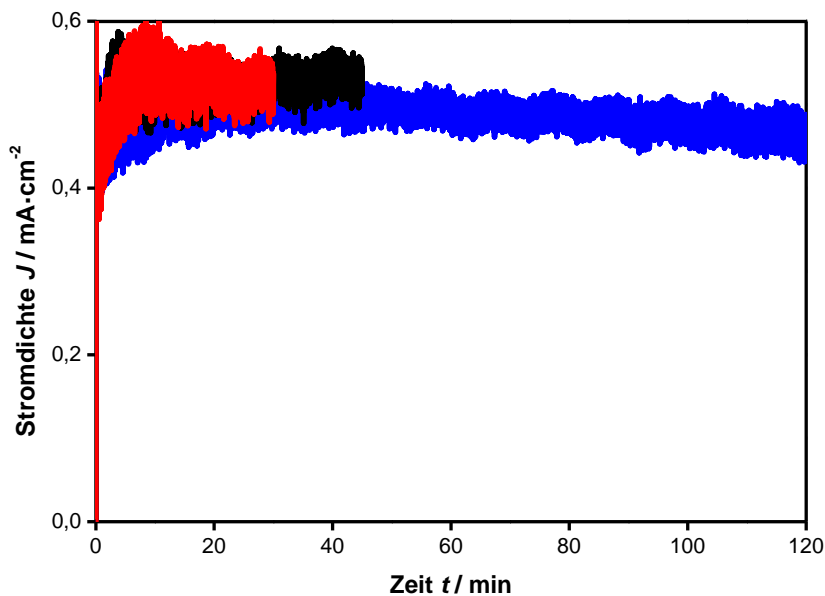


Abbildung 4-20: Verlauf der Abscheidungsströme während der Abscheidung von ZnO/EY-Hybridschichten auf kompakten ZnO-Schichten auf FTO-Glassubstraten in der Miniplant-Anlage; Abscheidungsdauer Hybridschicht: 30 min (—), 45 min (—) und 120 min (—)

Die Fotografien der abgeschiedenen Schichten nach der Desorption des EY in Abbildung 4-21 belegen die Homogenität der Abscheidung über die gesamte Fläche. Auf den REM-Aufnahmen in derselben Abbildung sind neben den porösen auch Teile der kompakten ZnO-Schichten sowie in Abbildung 4-21 f) außerdem die FTO-Schicht sichtbar. Die Aufnahmen belegen, dass die Schichten auch auf mikroskopischer Ebene sehr gleichmäßig aufwachsen und eine sehr ebene Oberfläche bilden. Wie die entsprechenden kleinformatigen porösen ZnO-Schichten (vgl. Abbildung 4-5) weisen auch diese porösen Schichten Spannungsrisse auf.

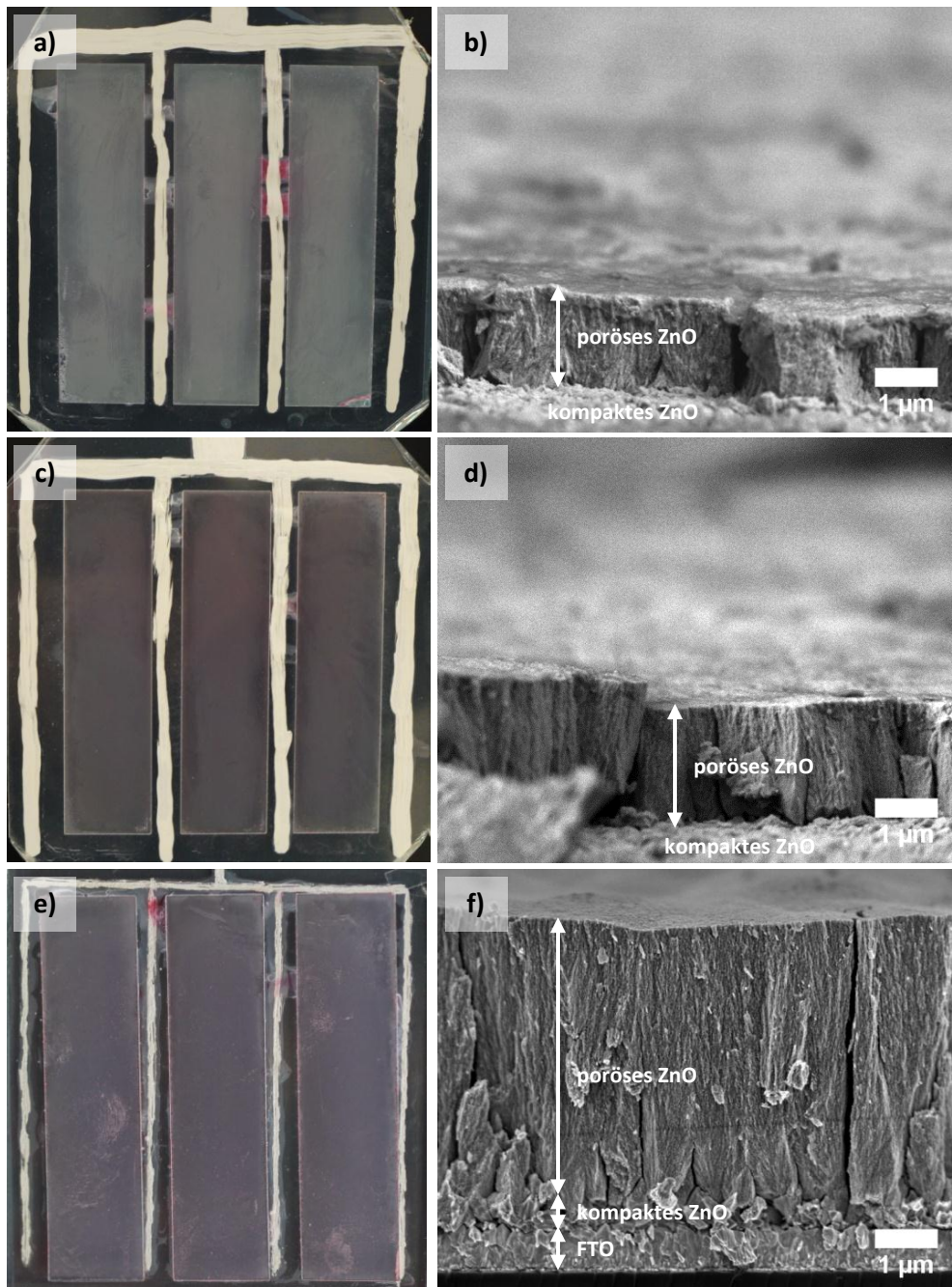


Abbildung 4-21: Fotografien und REM-Querschnittsaufnahmen von elektrochemisch in der Miniplant-Anlage abgeschiedenen ZnO/EY-Hybridschichten auf kompakten ZnO-Schichten auf FTO-Glassubstraten nach der Desorption des EY; Abscheidungsdauer Hybridschicht: a) & b): 30 min; c) & d): 45 min; e) & f): 120 min

Für den Anstieg der Schichtdicke mit steigender Abscheidungsdauer kann ein linearer Zusammenhang angenommen werden, wie die in Abbildung 4-22 aufgetragenen Werte, die mittels Profilometrie erhalten wurden, zeigen.

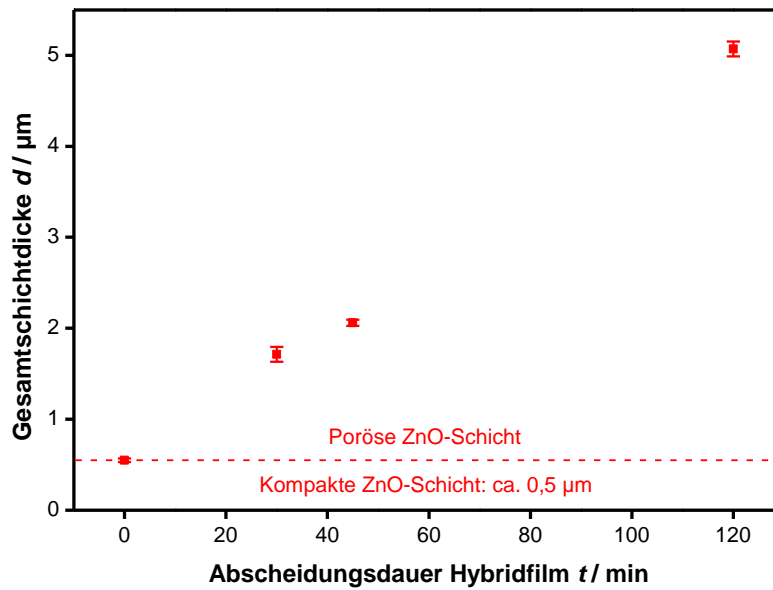


Abbildung 4-22: Abhängigkeit der Gesamtschichtdicke d von der Abscheidungsdauer t der ZnO/EY-Hybridschicht auf FTO-Glassubstraten in der Miniplant-Anlage

Die Porosität der Schichten ist am Beispiel der für 120 min abgeschiedenen Schicht in Abbildung 4-23 dargestellt. Mit dem stark verzweigten Netzwerk und Porengrößen, die anhand der Aufnahmen auf ca. 10 nm abgeschätzt werden können, ist die nanoskopische Struktur vergleichbar zu der von Schichten, die im RDE-Aufbau hergestellt wurden (sh. Abschnitt 4.1.2.2).

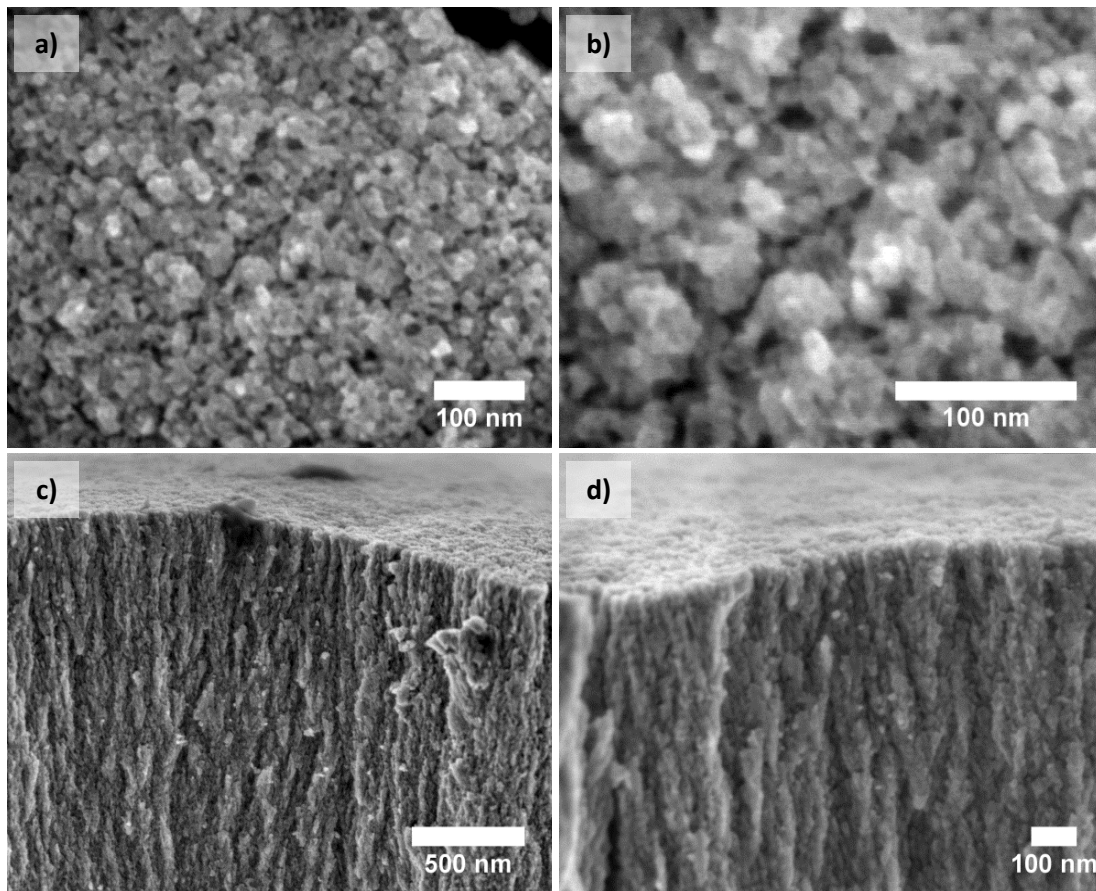


Abbildung 4-23: Hochauflösungs-REM-Aufnahmen am Beispiel der für 120 min abgeschiedenen ZnO/EY-Hybridschicht nach Desorption des EY; a) & b): Draufsicht; c) & d): Querschnittsaufnahmen

Schlussfolgerungen

Die Miniplant-Anlage erlaubt es, kompakte und poröse ZnO-Schichten mit einer Fläche von ca. 40 cm² in homogener Qualität auf FTO-Glassubstraten herzustellen. Da die Aufskalierung des Abscheidungsprozesses eine Verringerung der Abscheidungsstromdichten nach sich zieht, sind längere Abscheidungsauern notwendig, um ähnliche Schichtdicken zu erreichen wie mit dem RDE-Aufbau.

Nach Abscheidungsauern von 20 min für die kompakte ZnO-Schicht und 120 min für die ZnO/EY-Hybridschicht wird eine Gesamtschichtdicke von $5,07 \pm 0,08 \mu\text{m}$ erreicht. Damit wird eine Schichtdicke erreicht, die sich in der gleichen Größenordnung befindet wie die im RDE-Aufbau erhaltene Schichtdicke von $7,63 \pm 0,25 \mu\text{m}$ nach Abscheidungsauern von 10 min und 45 min für die kompakte Schicht und die Hybridschicht.

Den REM-Aufnahmen nach zu urteilen ist die Porosität der ZnO-Schichten vergleichbar zu denen der im RDE-Aufbau abgeschiedenen Schichten.

Die prinzipielle Eignung der Miniplant-Anlage zur Herstellung von porösen ZnO-Schichten ist damit erwiesen.

Höhere Stromdichten und damit ein schnelleres Wachstum der Schichten könnten vermutlich erreicht werden, wenn ein Leiterbahnenlayout mit kleineren Abscheidungssegmenten wie bei den ITO-PET-Foliensubstraten OCTM50 und LR15 verwendet würde, durch das Spannungsabfälle über die Substratfläche weiter minimiert würden.

4.1.4.5 ZnO-Dünnschichten auf ITO-PET-Foliensubstraten KTO-60

Kompakte ZnO-Schichten

In der hier beschriebenen ersten Phase der Versuche zu Abscheidungen auf Foliensubstraten in der Miniplant-Anlage wurde noch von der galvanostatischen Abscheidungskontrolle Gebrauch gemacht, die später aufgrund der in Abschnitt 4.1.4.3 aufgeführten Gründe durch die potentiostatische Kontrolle ersetzt wurde. Weiterhin wurde noch das Substratlayout mit 3 Abscheidungssegmenten verwendet, welches einen hohen Spannungsabfall über die Substratfläche verursacht.

Die Abscheidung von kompakten ZnO-Schichten ohne Zink-Entstehung war auf den ITO-PET-Foliensubstraten KTO-60 bei einer Stromdichte von $0,19 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ möglich. Die alkalische Vorbehandlung der Substrate hat sich als hilfreich erwiesen. Während der Verlauf der Abscheidungsspannung (Abbildung 4-24) wenig von der Vorbehandlungsmethode abhängt, ändert sich die Bedeckung der Substratoberfläche mit ZnO-Partikeln deutlich, wie die REM-Aufnahmen in Abbildung 4-25 zeigen. Während die Vorelektrolyse zu einer Vergrößerung der einzelnen ZnO-Partikel führte, induzierte die alkalische Vorbehandlung mit wässriger KOH-Lösung das Wachstum einer größeren Anzahl kleinerer Partikel, die das Substrat zu einem größeren Anteil bedecken. Es ist davon auszugehen, dass die alkalische Vorbehandlung die Anzahl von Keimbildungszentren auf dem Substrat erhöht.

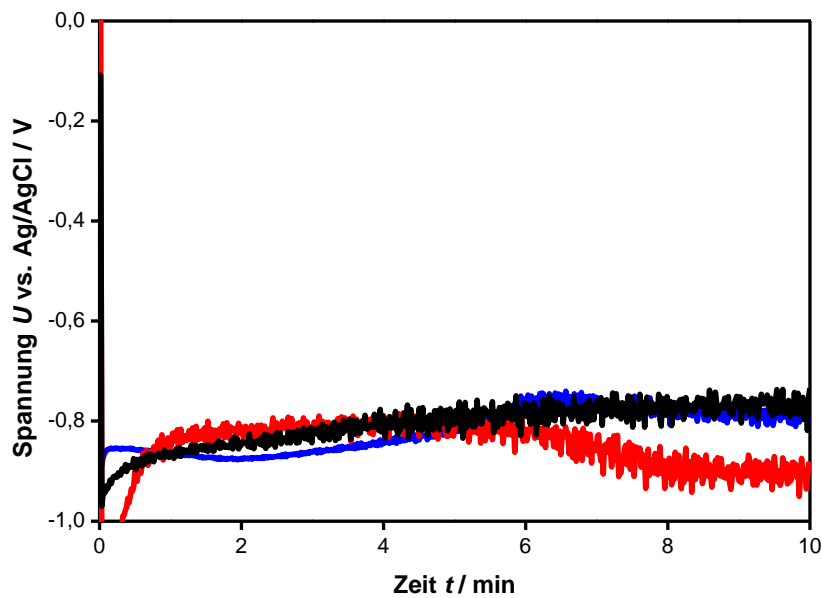


Abbildung 4-24: Verlauf der Abscheidungsspannungen während der Abscheidung kompakter ZnO-Schichten auf ITO-PET-Foliensubstraten KTO-60 bei einer Stromdichte von $0,19 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ nach verschiedenen Vorbehandlungsmethoden: ohne Vorbehandlung (—), Vorelektrolyse (—) und alkalische Vorbehandlung (—)

Aus den Fotografien in derselben Abbildung ist ersichtlich, dass aufgrund von Gasblasen während der Abscheidung einzelne kreisrunde Stellen auf den Substraten unbeschichtet geblieben sind. Diese Problematik ist auf den ITO-PET-Foliensubstraten aufgrund ihrer höheren Hydrophobie weitaus stärker ausgeprägt als auf den FTO-Glas-substraten. Gasblasen unter den Substraten wurden in nachfolgenden Versuchsreihen deutlich reduziert, indem der Substrathalter geneigt und Schläuche zur Gasabsaugung in den Substrathalter installiert wurden.

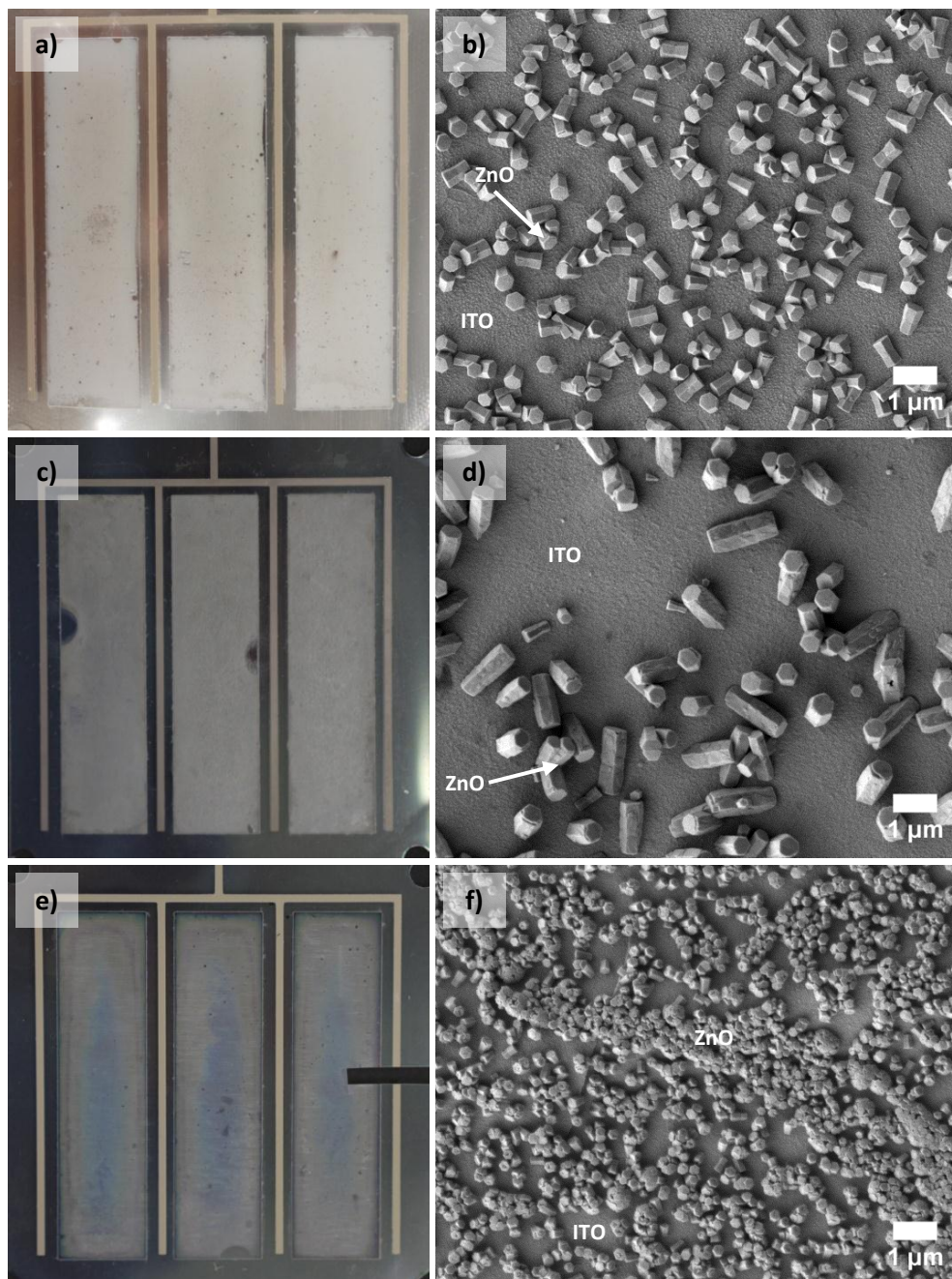


Abbildung 4-25: Fotografien und REM-Aufnahmen von elektrochemisch abgeschiedenen kompakten ZnO-Schichten auf ITO-PET-Foliensubstraten KTO-60 nach verschiedenen Vorbehandlungsmethoden: a) & b): ohne Vorbehandlung; c) & d): Vorelektrolyse; e) & f): alkalische Vorbehandlung

Unabhängig von der Vorbehandlungsmethode wurden die Substrate nur unvollständig mit ZnO-Partikeln bedeckt, was in erster Linie auf den durch den hohen Substratwiderstand limitierten Abscheidungsstrom zurückzuführen ist. Daher wurde die Abscheidungszeit bis auf 30 min ausgedehnt. Wie in Abbildung 4-26 ersichtlich, bleibt die Abscheidungsspannung in dieser Zeitspanne noch weitgehend konstant. Die Bede-

ckung mit ZnO konnte allerdings auch mit dieser Abscheidungsdauer nicht wesentlich erhöht werden, wie aus Abbildung 4-27 hervorgeht.

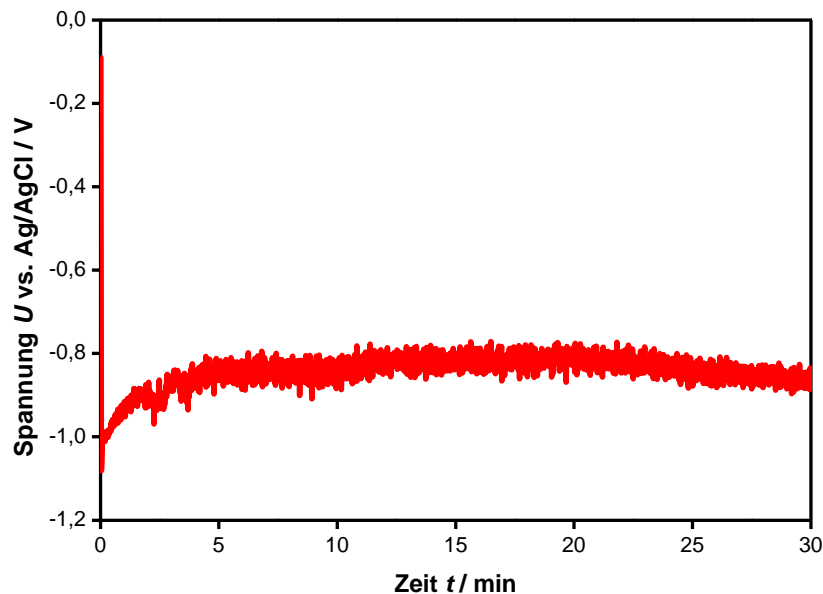


Abbildung 4-26: Verlauf der Abscheidungsspannung während der Abscheidung einer kompakten ZnO-Schicht auf einem ITO-PET-Foliensubstrat KTO-60 nach alkalischer Vorbehandlung

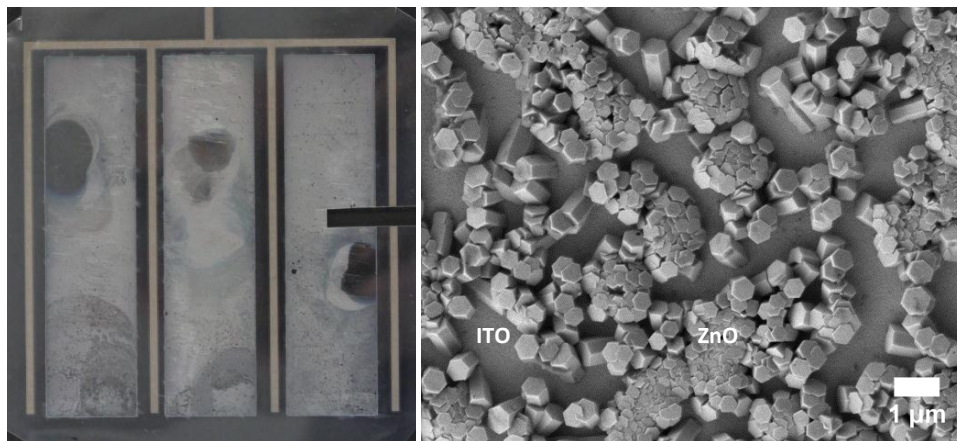


Abbildung 4-27: Fotografie und REM-Aufnahme von einer für 30 min elektrochemisch abgeschiedenen kompakten ZnO-Schicht auf einem ITO-PET-Foliensubstrat KTO-60 nach alkalischer Vorbehandlung

ZnO/EY-Hybridschichten

Da sich die Herstellung einer das Substrat vollständig bedeckenden kompakten ZnO-Schicht als schwierig erwiesen hatte und der Flächenwiderstand des Substrattyps auch ohne ZnO-Schicht schon vergleichsweise hoch ist, erfolgte die Abscheidung von

ZnO/EY-Hybridschichten auf die Substrate vom Typ KTO-60 ohne diese sonst übliche kompakte ZnO-Schicht auf dem Substrat.

Die Abscheidung der Hybridschicht erfolgte potentiostatisch bei einer Abscheidungs-spannung von $-0,79\text{ V vs. }U_{OC}$. Der Verlauf des Abscheidungsstroms ist in Abbildung 4-28 ersichtlich. Während der ersten 35 min liegt die Stromdichte relativ konstant bei ca. $0,3\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ und damit ca. 40 % niedriger als während der Abscheidungen auf den FTO-Glassubstraten (sh. Abbildung 4-20). Nach einer Abscheidungs-dauer von 35 min fällt die Stromdichte deutlich ab, was auf den ansteigenden Gesamt-widerstand von Substrat und darauf wachsender Hybridschicht zurückzuführen ist. Möglicherweise fällt dieser Zeitpunkt mit dem Zusammenwachsen der Inseln der Hybridschicht zusammen.

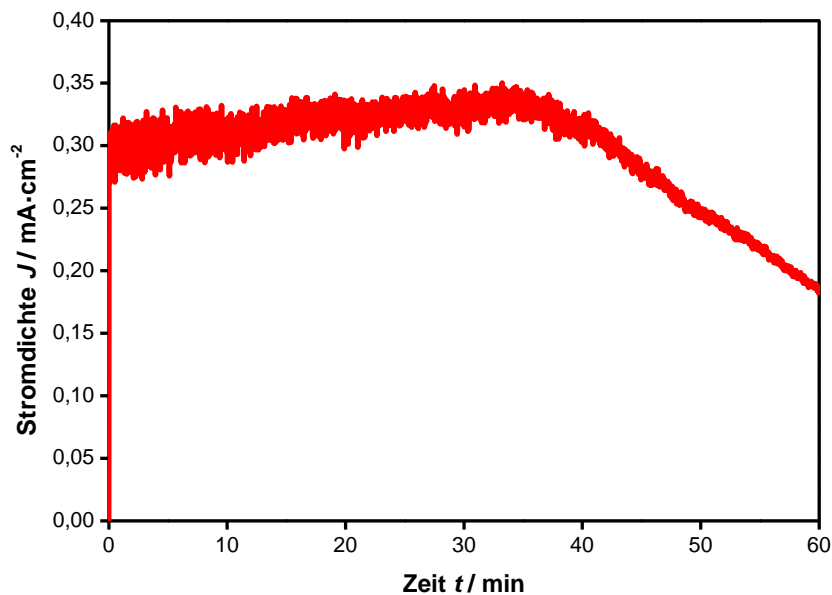


Abbildung 4-28: Verlauf des Abscheidungsstroms während der Abscheidung einer ZnO/EY-Hybridschicht auf einem ITO-PET-Foliensubstrat KTO-60 nach KOH-Vorbehandlung

Die Dicke der nach der EY-Desorption zurückbleibenden porösen ZnO-Schicht kann anhand der REM-Aufnahmen in Abbildung 4-29 auf weniger als einen Mikrometer abgeschätzt werden. In der Abbildung ist außerdem ersichtlich, dass die Porosität der Schicht vergleichbar zu jener der porösen Schicht auf dem FTO-Glassubstrat ist.

Durch eine weitere Verlängerung der Abscheidungs-dauer würde aufgrund des weiter fallenden Abscheidungsstroms keine wesentliche Erhöhung der Schichtdicke erreicht werden können.

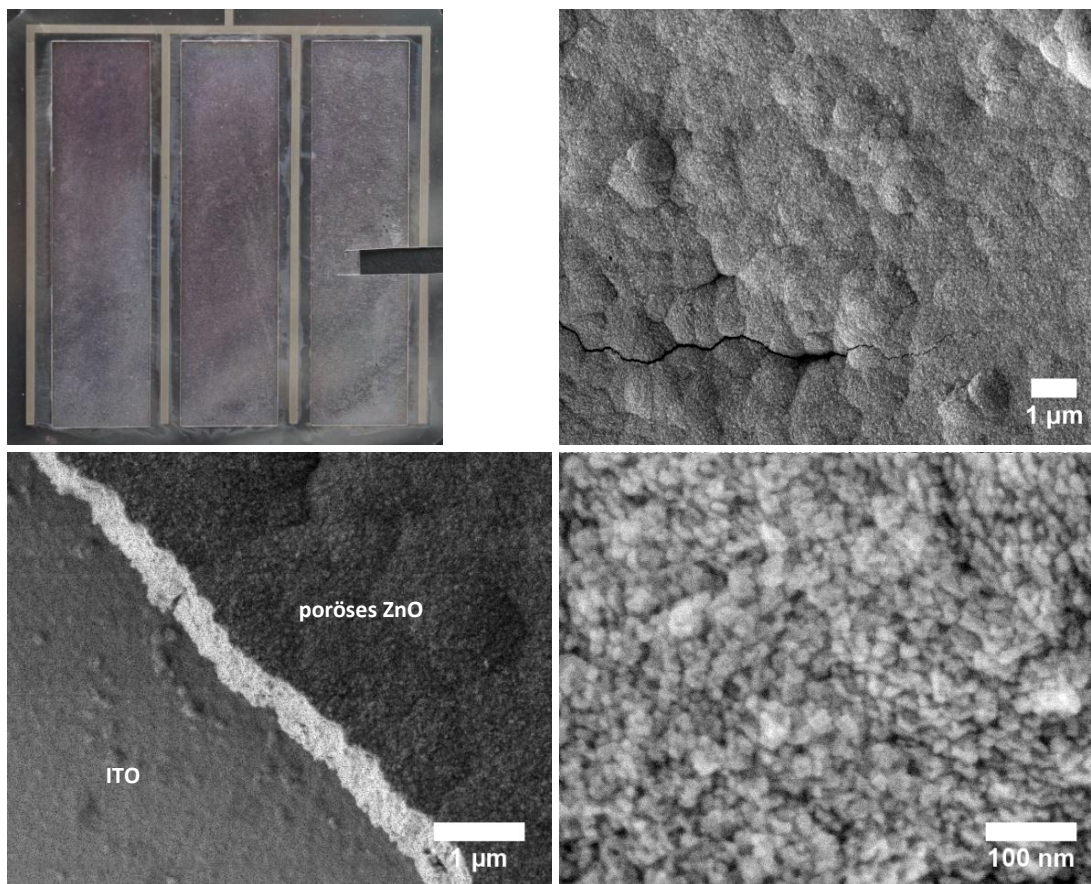


Abbildung 4-29: Fotografie und REM-Aufnahmen von einer für 60 min elektrochemisch abgeschiedenen ZnO/EY-Hybridschicht auf einem ITO-PET-Foliensubstrat KTO-60 nach Desorption des EY

Schlussfolgerungen

Aufgrund des hohen Flächenwiderstands der Substrate vom Typ KTO-60 konnten im Vergleich zu den FTO-Glassubstraten nur geringe Abscheidungsströme realisiert werden. In der Folge wurden keine das Substrat vollständig bedeckenden kompakten ZnO-Schichten und nur weniger als einen Mikrometer dicke poröse ZnO-Schichten hergestellt.

Dennoch wurden mit diesen Substraten Erkenntnisse gesammelt, die sich als wichtig zur Optimierung der Abscheidungsmethode vor der Verfügbarkeit besser geeigneter Substratmaterialien erwiesen haben. Der Großteil dieser Erkenntnisse und die daraus resultierenden Methodenverbesserungen wurden bereits in Abschnitt 4.1.4.3 aufgeführt.

4.1.4.6 ZnO-Dünnschichten auf ITO-PET Foliensubstraten OCTM50

Kompakte ZnO-Schichten

Mit den ITO-PET-Foliensubstraten OCTM50 konnte im Vergleich zum Folientyp KTO-60 mit leicht verringerten Flächenwiderständen gearbeitet werden. Zudem wurde mit diesem Folientyp das Substratlayout mit 12 Abscheidungssegmenten eingeführt, durch das eine weitere Verringerung des Spannungsabfalls erreicht werden sollte.

Eine Vorbehandlung hat sich bei diesem Folientyp nicht als vorteilhaft erwiesen. Die Abscheidung kompakter ZnO-Schichten erfolgte potentiostatisch bei einer Spannung von $-0,93\text{ V vs. }U_{oc}$.

Die Abscheidungsstromdichte beträgt, wie Abbildung 4-30 zeigt, zwischen $0,25$ und $0,3\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Die Stromdichte ist damit höher als bei den galvanostatischen Abscheidungen auf ITO-PET-Foliensubstraten KTO-60 ($J = 0,19\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), aber geringer als bei den Abscheidungen auf FTO-Glassubstraten ($J = 0,3\text{--}0,5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$). Der Abscheidungsstrom steigt im Verlauf der Abscheidung an und erreicht nach ca. 5 min ein Plateau, sinkt aber nicht wieder ab, wie es bei der Abscheidung auf FTO-Glassubstraten der Fall ist. Dies deutet darauf hin, dass die ZnO-Partikel auf der Substratoberfläche nach einer Abscheidungsdauer von 20 min noch nicht vollständig zusammengewachsen sind, was sich auch bei Betrachtung der REM-Aufnahmen in Abbildung 4-31 bestätigt. Die Bedeckung des Substrats mit ZnO ist jedoch höher als nach 30-minütiger Abscheidung auf dem ITO-PET-Foliensubstrat KTO-60.

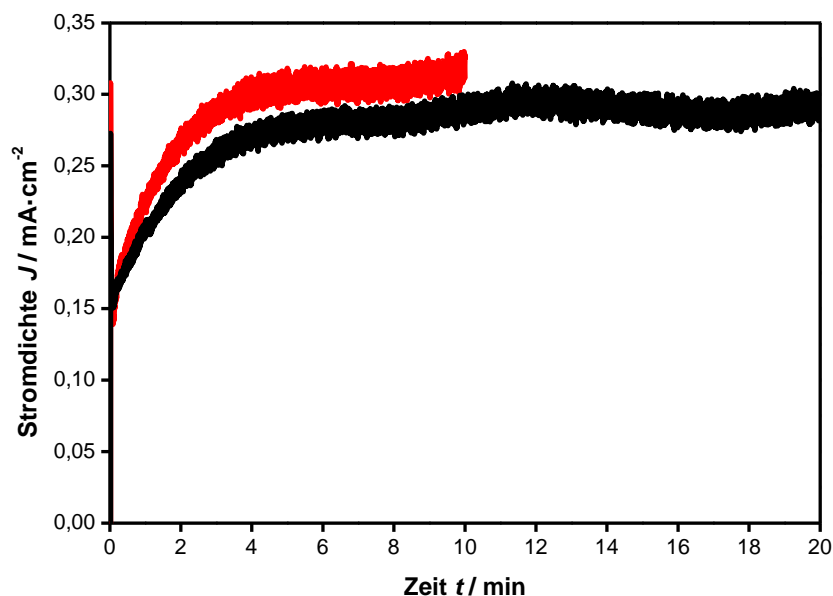


Abbildung 4-30: Verlauf der Abscheidungsströme während der Abscheidung von kompakten ZnO-Schichten auf ITO-PET-Foliensubstraten OCTM50 in der Miniplant-Anlage: Abscheidungsdauer 10 min (—) und 20 min (—)

Auf den Fotografien in Abbildung 4-31 ist weiterhin zu erkennen, dass durch die Absaugung von Gasblasen vor der Abscheidung größere Gasblasen und damit unbeschichtete Flächen auf dem Substrat weitgehend verhindert werden können. Kleine Gasblasen scheinen allerdings auch weiterhin auf der Substratoberfläche zu verweilen.

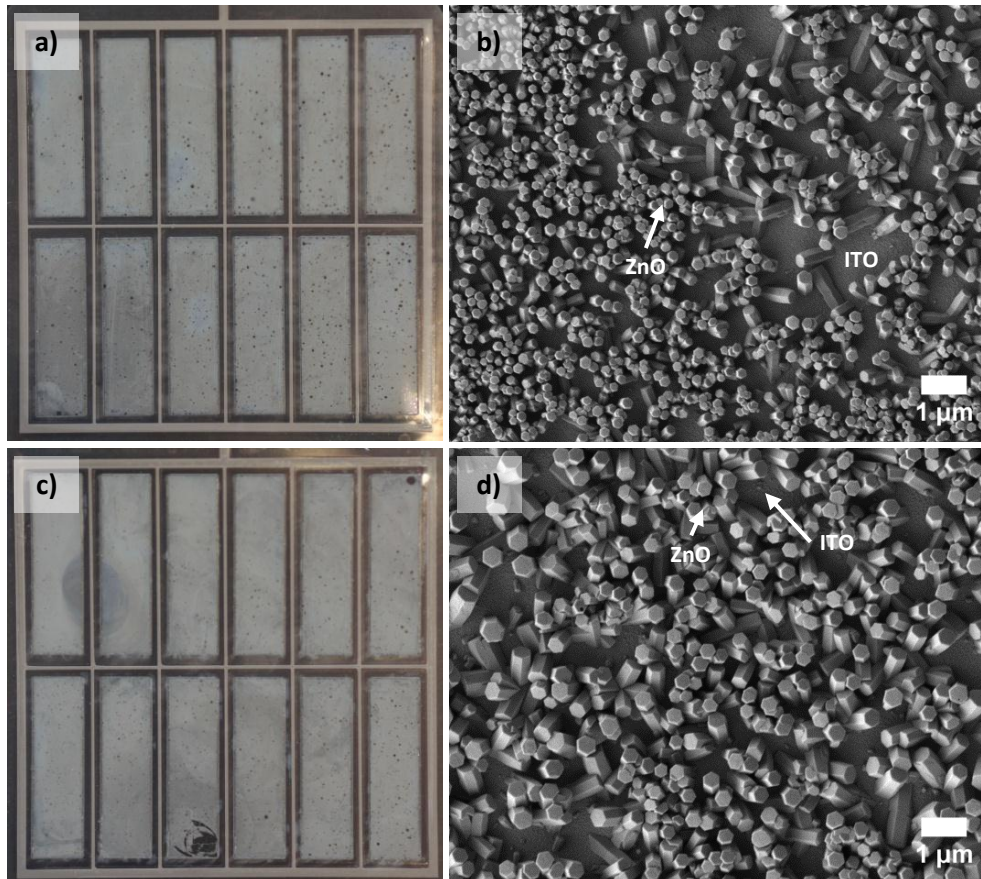


Abbildung 4-31: Fotografien und REM-Aufnahmen von elektrochemisch in der Miniplant-Anlage abgeschiedenen kompakten ZnO-Schichten auf ITO-PET-Foliensubstraten OC™50; Abscheidungsdauer: a) & b): 10 min, c) & d): 20 min

ZnO/EY-Hybridschichten

Die Abscheidung von ZnO/EY-Hybridschichten auf den ITO-PET-Foliensubstraten OC™50 erfolgte auf kompakten ZnO-Schichten, die für 20 min abgeschieden wurden. Die Hybridschichten wurden potentiostatisch bei einer Spannung von $-0,93\text{ V vs. }U_{oc}$ abgeschieden.

Die Abscheidungsstromdichte (Abbildung 4-32) liegt zunächst konstant bei ca. $0,6\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ und fällt, ähnlich wie bei der Abscheidung auf dem ITO-PET-Foliensubstrat KTO-60, nach ca. 40 min ab. Dabei wird eine höhere Stromdichte erreicht als auf dem ITO-PET-Foliensubstrat KTO-60. Eine Abscheidung über mehr als 40 min zieht allerdings einen Effekt nach sich, der auf dem ITO-PET-Foliensubstrat KTO-60 nicht auftrat: Ab diesem Zeitpunkt scheidet sich auf der Oberfläche der Hybrid-

schicht erneut kompaktes ZnO ab, wie aus Abbildung 4-33 ersichtlich. Die dichte kompakte Schicht unterbindet die Zugänglichkeit der Hybridschicht, so dass eine Desorption des EY teilweise bis vollständig verhindert wird. Dies ist auch an dem roten Farbton von Teilen der Schichten nach dem Desorptionsvorgang ersichtlich.

Durch den summierten Spannungsabfall über die leitfähige Schicht und die ZnO-Schicht scheint das Potential auf der ZnO-Oberfläche so stark abzufallen, dass das EY nicht mehr reduziert wird. Wie in Abschnitt 2.5.2 erläutert, wird auch die unreduzierte Form des EY in das ZnO eingebaut, allerdings ohne die kompakte ZnO-Morphologie signifikant zu beeinflussen.

Bei dem ITO-PET-Foliensubstrat KTO-60 scheint sich der steigende Schichtwiderstand durch den höheren Substratwiderstand und das andere Substratlayout in erster Linie auf die Stromdichte auszuwirken, während das Potential an der Schichtoberfläche keine kritischen Werte erreicht, bei denen EY nicht mehr reduziert wird. Vollständig erklärlich ist das unterschiedliche Verhalten der beiden Substrattypen allerdings nicht.

Poröse ZnO-Schichten, die auf dem ITO-PET-Foliensubstraten OCTM50 für 40 min abgeschieden werden, also bis vor dem Beginn des Spannungsabfalls, weisen keine derartigen kompakten ZnO-Schichten auf der Oberfläche auf, so dass die Zugänglichkeit des Porensystems erhalten bleibt und das EY vollständig desorbiert werden kann. Die Morphologie der porösen Schicht ist vergleichbar zu den Schichten, die auf FTO-Glas-substraten hergestellt wurden, mit einer etwas deutlicher ausgeprägten Kugelform der Oberfläche. Es wird eine Gesamtschichtdicke von ca. 2,5 μm erreicht.

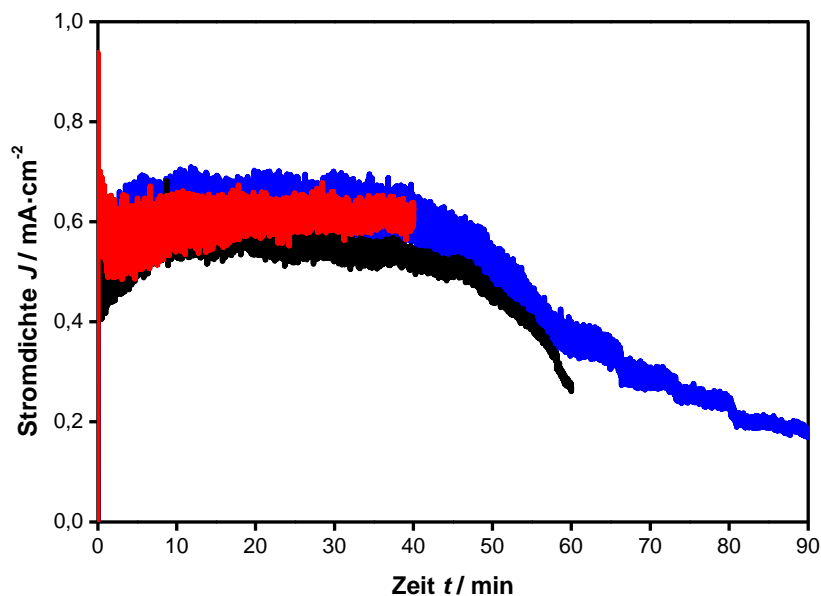


Abbildung 4-32: Verlauf der Abscheidungsströme während der Abscheidung von ZnO/EY-Hybrid-schichten auf kompakten ZnO-Schichten auf ITO-PET-Foliensubstraten OCTM50 in der Miniplant-Anlage: Abscheidungs-dauer 40 min (—), 60 min (—) und 90 min (—)

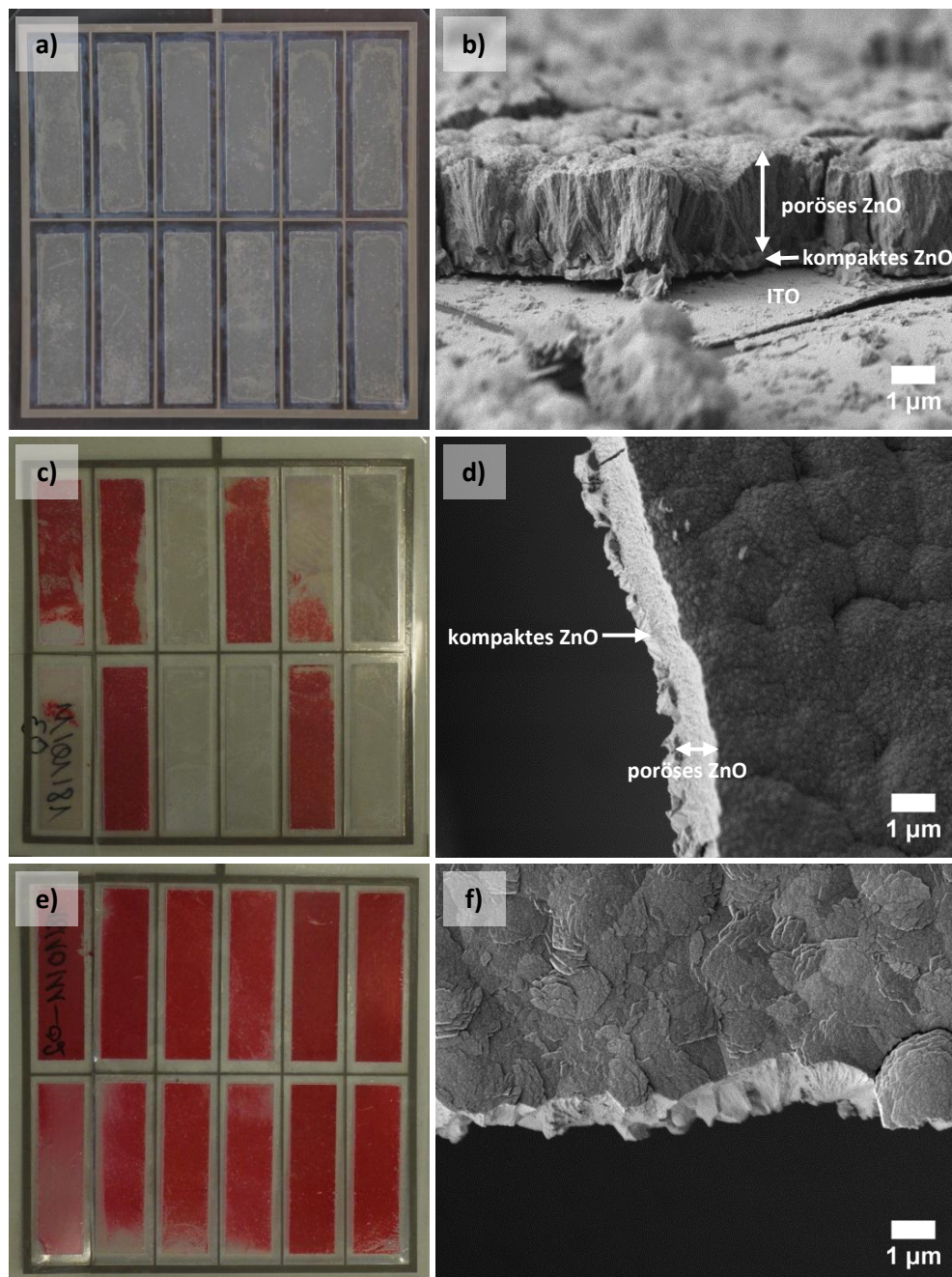


Abbildung 4-33: Fotografien und REM-Aufnahmen von elektrochemisch in der Miniplant-Anlage abgeschiedenen ZnO/EY-Hybridschichten auf kompakten ZnO-Schichten auf ITO-PET-Foliensubstraten OCTTM50 nach Desorption des EY; Abscheidungsdauer: a) & b) 40 min, c) & d) 60 min, e) & f) 90 min

Schlussfolgerungen

Durch den etwas niedrigeren Flächenwiderstand und das veränderte Substratlayout kann auf dem ITO-PET-Foliensubstrat OCTTM50 im Vergleich zum Typ KTO-60 mit höheren Stromdichten abgeschieden werden. Die resultierenden kompakten ZnO-

Schichten bedecken das Substrat allerdings auch hier nicht vollständig. Daher wären Abscheidungsauern über 20 min notwendig, um dichte kompakte ZnO-Schichten zu erhalten, die als effektive Sperrschichten dienen können. ZnO/EY-Hybridschichten können auf den vorhandenen kompakten ZnO-Schichten bis zu einer Gesamtschichtdicke von ca. 2,5 μm (Dicke der Hybridschicht: ca. 2,1 μm) abgeschieden werden, wofür eine Abscheidungsauer von 40 min notwendig ist. Bei längeren Abscheidungsauern wird die Oberfläche durch die erneute Abscheidung von kompaktem ZnO versiegelt, wodurch keine Desorption des EY mehr möglich ist.

Eine Hinauszögerung der Abscheidung von kompaktem ZnO auf der Oberfläche der Hybridschicht könnte möglicherweise durch eine Anpassung der KCl-Konzentration erreicht werden. Boeckler *et al.* konnten durch Reduktion der KCl-Konzentration bis auf $c = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ die Abscheidung von ZnO/EY-Hybridschichten bei einer um 100 mV positiveren Abscheidungsspannung realisieren. Sie erklären dies mit einer stärkeren Wechselwirkung des EY mit der Oberfläche der ZnO-Schicht, da mit der geringeren KCl-Konzentration die konkurrierende Bildung eines Komplexes aus K^+ und EY reduziert wird.^[138] Folglich könnte bei Abscheidungen auf dem ITO-PET-Foliensubstrat OCTM50 in der Miniplant-Anlage die Bildung von kompaktem ZnO durch den Spannungsabfall verhindert oder hinaus gezögert werden, wenn auch hier die KCl-Konzentration reduziert würde.

Die bisher in der Miniplant-Anlage erhaltenen porösen ZnO-Schichten mit einer Gesamtschichtdicke von 2,5 μm sind zwar deutlich dünner als die auf FTO-Glassubstraten im RDE-Aufbau und in der Miniplant-Anlage hergestellten Schichten, sollten aber dennoch als Photoanoden funktionsfähige Farbstoffsolarzellen ermöglichen (siehe Abschnitt 4.2.2).

4.1.4.7 ZnO-Dünnschichten auf ITO-PET-Foliensubstraten LR15

Kompakte ZnO-Schichten

Die ITO-PET-Foliensubstrate von Typ LR15 weisen einen deutlich niedrigeren Flächenwiderstand auf als die zwei anderen verwendeten Foliensubstrattypen. Der Flächenwiderstand von $15 \Omega\cdot\text{sq}^{-1}$ kommt dem Flächenwiderstand der verwendeten FTO-Glassubstrate von $7 \Omega\cdot\text{sq}^{-1}$ nahe, so dass ähnliche Abscheidungsauern erwartet werden können.

Als Vorbehandlungsagens hat sich das mildalkalische Reinigungsmittel deconex® 12 BASIC als vorteilhaft erwiesen, das auch zur Reinigung von FTO-Glassubstraten für TiO_2 -basierte Farbstoffsolarzellen verwendet wird.^[116]

Die Abscheidungen wurden bei einer Spannung von -0,95 V vs. U_{oc} durchgeführt. Die Ströme während der Abscheidung von kompakten ZnO-Schichten (Abbildung 4-34) zeigen einen langsamen Anstieg auf maximal ca. $0,3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Die Keimbildung scheint

auf diesem Substrattyp weniger begünstigt zu sein als auf den anderen untersuchten Substrattypen.

Die maximalen Stromdichten von $0,3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ entsprechen den Werten bei der Abscheidung auf den Foliensubstraten OCTM50. Die Stromdichten bleiben allerdings zurück hinter den auf FTO-Glassubstraten erreichten $0,4\text{-}0,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

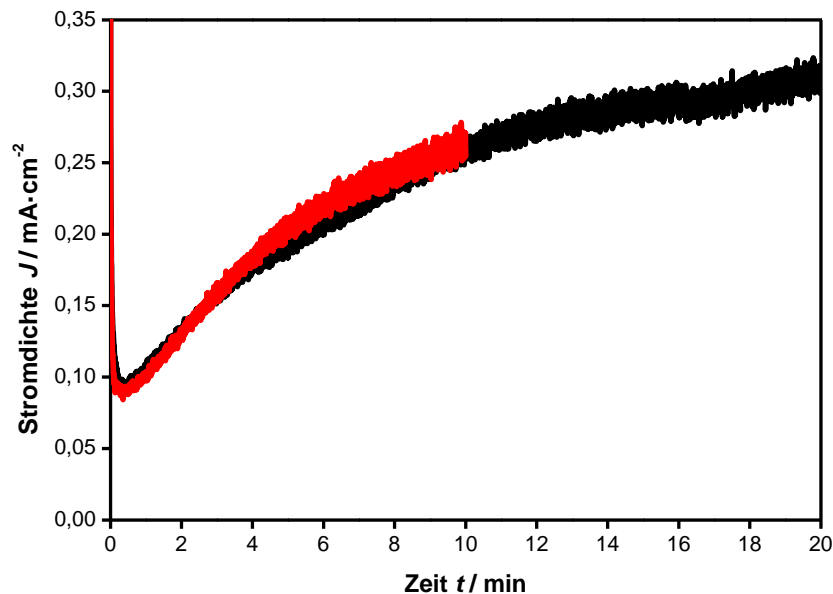


Abbildung 4-34: Verlauf der Abscheidungsströme während der Abscheidung von kompakten ZnO-Schichten auf ITO-PET-Foliensubstraten LR15 in der Miniplant-Anlage: Abscheidungsdauer 10 min (—) und 20 min (—)

Wie aus den REM-Aufnahmen in Abbildung 4-35 ersichtlich, ist die Bedeckung des Substrats mit kompaktem ZnO etwas schlechter als auf den ITO-PET-Foliensubstraten OCTM50 nach gleicher Abscheidungsdauer, was auf den nur langsamen Anstieg des Abscheidungsstroms zurückzuführen ist. Es wurde folglich auch mit diesem Substrattyp keine zufriedenstellende Bedeckung mit kompaktem ZnO erreicht.

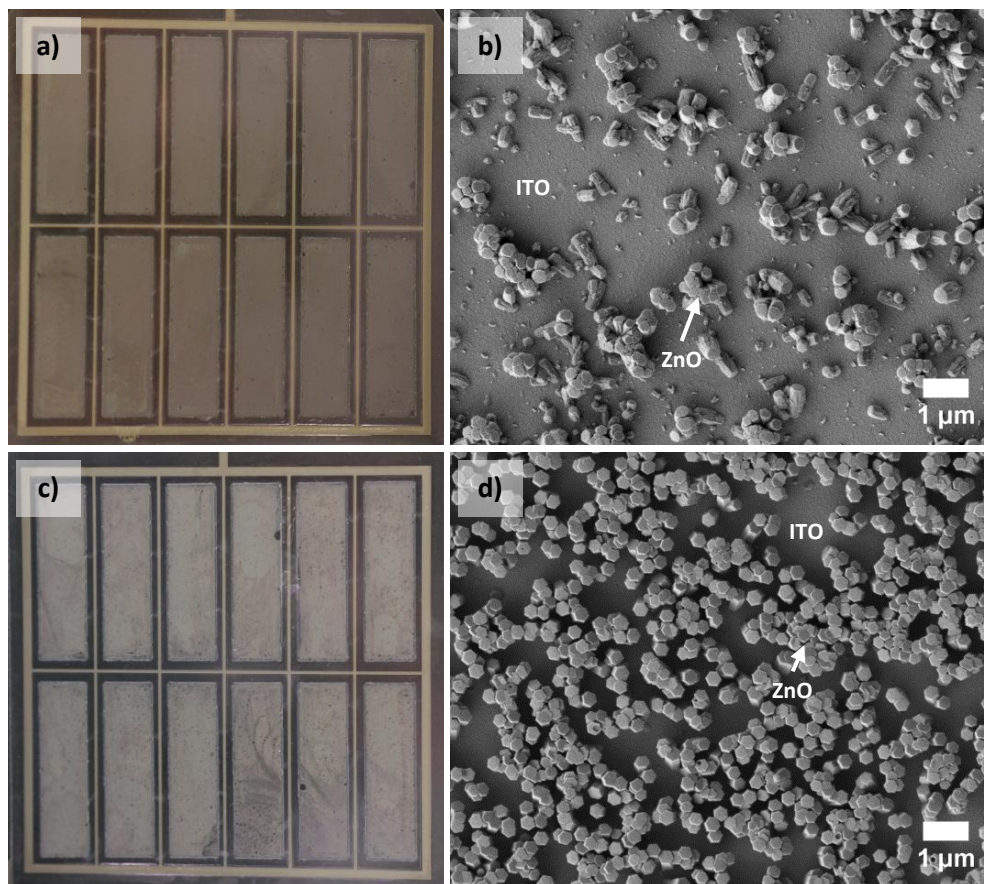


Abbildung 4-35: Fotografien und REM-Aufnahmen von elektrochemisch in der Miniplant-Anlage abgeschiedenen kompakten ZnO-Schichten auf ITO-PET-Foliensubstraten LR15; Abscheidungsdauer: a) & b): 10 min, c) & d): 20 min

ZnO/EY-Hybridschichten

Auch die Abscheidungen von ZnO/EY-Hybridschichten auf den 20-minütig abgeschiedenen kompakten ZnO-Schichten wurden bei einer Spannung von $-0,95\text{ V vs. }U_{oc}$ durchgeführt. Es zeigt sich dabei ein verändertes Bild im Vergleich zu den zwei anderen verwendeten Folientypen. Wie in Abbildung 4-36 ersichtlich wird über die gesamte Abscheidungsdauer von bis zu 120 min ein konstanter Abscheidungsstrom erreicht. Die Höhe des Abscheidungsstroms weicht bei den einzelnen Abscheidungen signifikant voneinander ab. Möglicherweise wird dies durch unterschiedliche Ausprägungen der Dichte der kompakten ZnO-Schichten verursacht. Mit Werten von mind. $0,5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ werden Abscheidungsstromdichten erreicht, die mindestens so hoch sind wie bei den Abscheidungen auf FTO-Glassubstraten. Die Abscheidungsstromdichte von $0,8\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ während der 120-minütigen Abscheidung ist die höchste überhaupt in der Miniplant-Anlage erreichte Stromdichte.

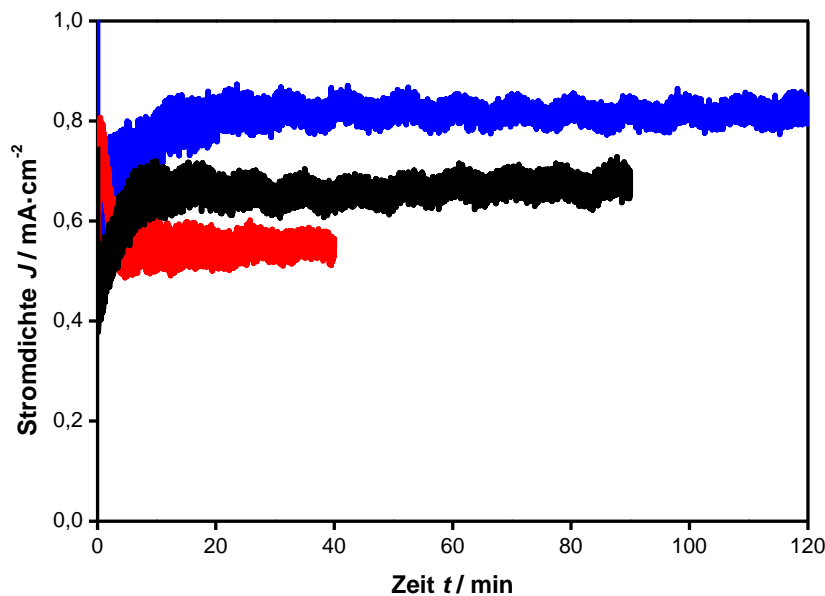


Abbildung 4-36: Verlauf der Abscheidungsströme während der Abscheidung von ZnO/EY-Hybrid-schichten auf kompakten ZnO-Schichten auf ITO-PET-Foliensubstraten LR15 in der Miniplant-Anlage: Abscheidungs-dauer 40 min (—), 90 min (—) und 120 min (—)

Die Struktur der Schichten nach der EY-Desorption, siehe Abbildung 4-37, ist vergleichbar mit der von ZnO-Schichten, die auf FTO-Glassubstraten und auf ITO-PET-Foliensubstraten OC™50 elektrochemisch abgeschieden wurden. Mit steigender Abscheidungs-dauer nehmen Schichtdicke und kugelförmiges Wachstum auf der Oberfläche zu, wie es schon bei den Schichten beobachtet wurde, die im RDE-Aufbau auf FTO-Glassubstraten abgeschieden wurden (sh. Abschnitt 4.1.2.2). Als Ursache wurde dort die zunehmende Blockade von ZnO-Wachstumsstellen durch EY vermutet, was auch hier aufgrund der hohen Schichtdicke plausibel erscheint. Die nach einer Abscheidungs-dauer von 120 min erreichte Schichtdicke beträgt ca. 9 μm . Die Fotografien lassen vermuten, dass bei den für 90 und 120 min abgeschiedenen Schichten geringe Mengen des EY nicht desorbiert werden konnten, was als unkritisch einzustufen ist, da die poröse Struktur dadurch nicht beeinträchtigt zu werden scheint (sh. auch die Ergebnisse der Solarzell-characterisierungen in Abschnitt 4.2.2). Für eine vollständige Desorption müsste möglicherweise die Desorptionslösung im Verlauf der Desorption erneuert werden.

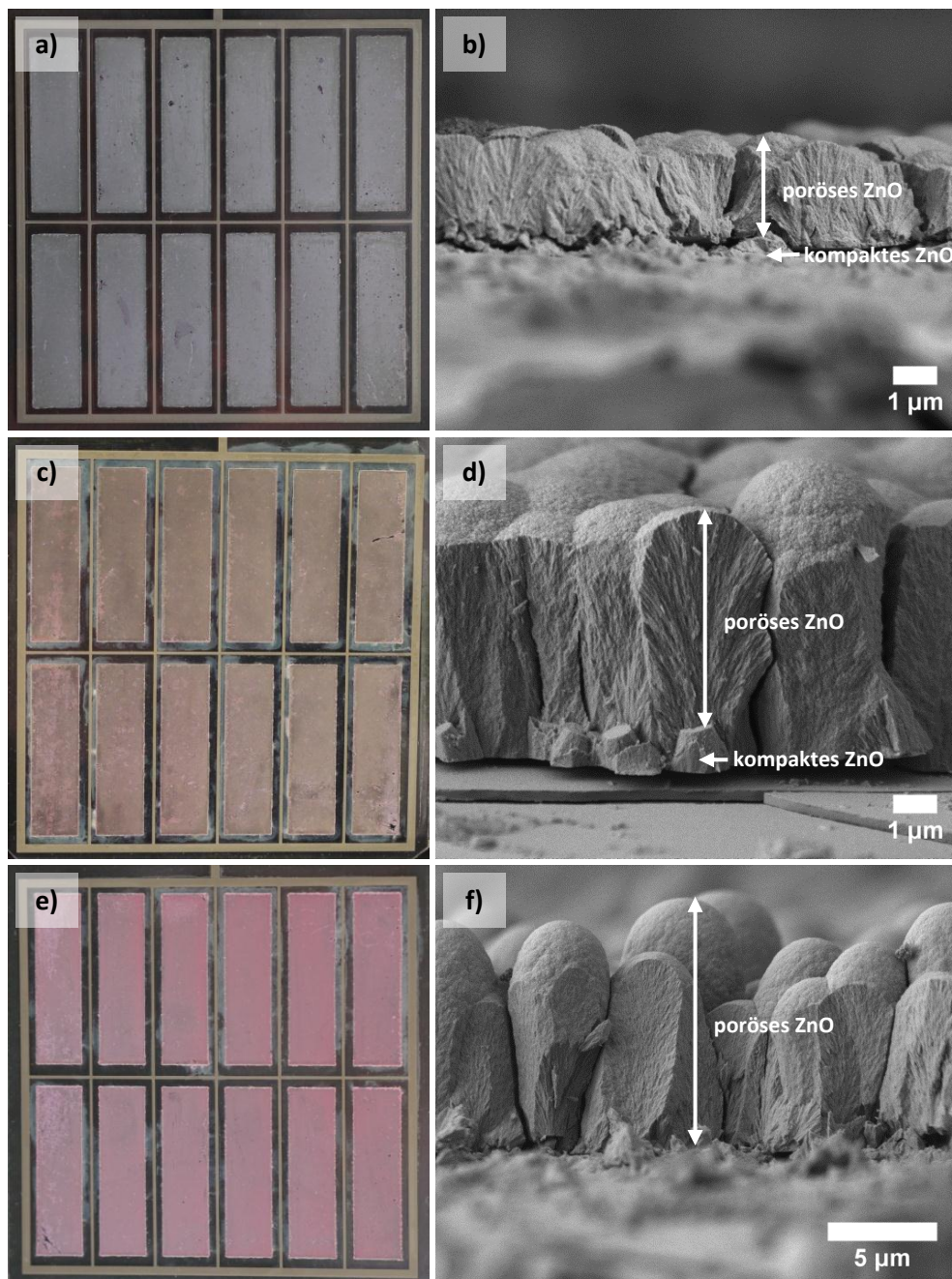


Abbildung 4-37: Fotografien und REM-Aufnahmen von elektrochemisch in der Miniplant-Anlage abgeschiedenen ZnO/EY-Hybridschichten auf kompakten ZnO-Schichten auf ITO-PET-Foliensubstraten LR15 nach Desorption des EY; Abscheidungsdauer: a) & b) 40 min, c) & d) 90 min, e) & f) 120 min

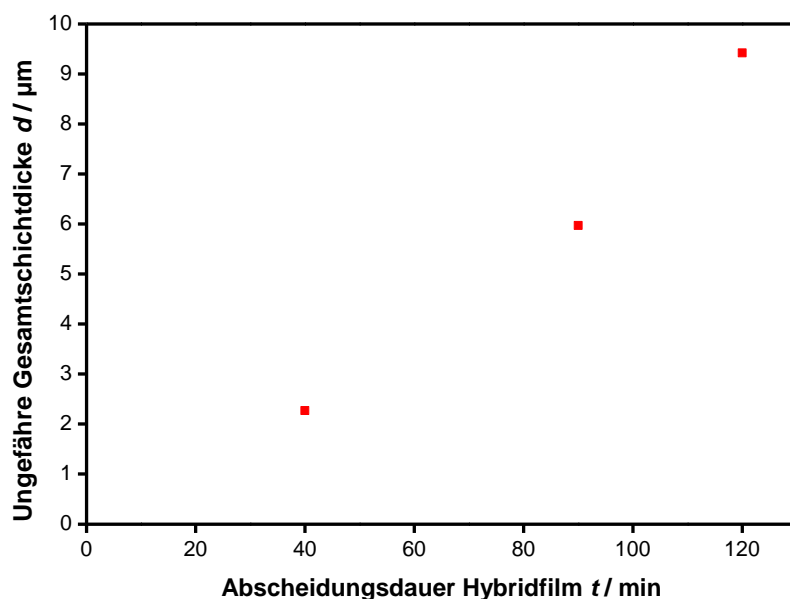


Abbildung 4-38: Abhängigkeit der Gesamtschichtdicke d von der Abscheidungsdauer t der ZnO/EY-Hybridschicht auf ITO-PET-Foliensubstraten LR15 in der Miniplant-Anlage

Schlussfolgerungen

Wie auf den beiden anderen untersuchten ITO-PET-Folientypen gestaltete sich auch auf den Folien vom Typ LR15 die Abscheidung dichter kompakter ZnO-Schichten als schwierig, da keine hinreichende Bedeckung erreicht werden konnte.

Bei der Abscheidung von ZnO/EY-Hybridschichten konnten hingegen homogene Schichten mit Schichtdicken von bis zu 9 μm erzielt werden. Damit wurde die Zielsetzung bezüglich einer Schichtdicke von ca. 8 μm , wie sie in den entsprechenden kleinformatigen Farbstoffsolarzellen vorliegen, erreicht. Auch wenn eine dichte kompakte ZnO-Schicht unter der porösen Schicht sehr wünschenswert wäre, um Ladungsträgerrekombination zu unterdrücken, erscheinen die nach 120 min Abscheidungsdauer erhaltenen Schichten aufgrund ihrer Schichtdicke als gut geeignet für den Einsatz als Photoanodenmaterial in flexiblen Farbstoffsolarzellen. Dies konnte auf einer Abscheidungsfläche von 34,56 cm^2 erreicht werden.

Wie die Versuche mit dem ITO-PET-Foliensubstrat KTO-60 in Abschnitt 4.1.4.5 zeigten, liegt in der Evaluation von substratspezifischen Vorbehandlungsmethoden noch Potential, um die Abscheidung der kompakten ZnO-Schicht zu verbessern.

Die spezifische Oberfläche und Porengrößenverteilung der Schichten könnte durch die Aufnahme von Krypton-Sorptionsisothermen ermittelt werden, auch um die in der Literatur berichteten Porositäten und spezifischen Oberflächen für derartige Schichten zu bestätigen.

Bei der Verwendung von noch leitfähigeren ITO-PET-Foliensubstraten, auf die hier nur kurz hingewiesen sein soll, konnten prinzipiell noch höhere Abscheidungsraten erzielt werden, allerdings war die Reproduzierbarkeit der Abscheidungen auf diesen Substraten sehr gering. Auch kam es teilweise zu Ablösungen der ITO-Schicht von der PET-Folie. Es handelte sich dabei um Substrate mit Flächenwiderständen von ca. $10 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$. Es kann davon ausgegangen werden, dass die ITO-Schichtdicke dieser Folien noch höher ist als bei den anderen Foliensubstraten. Vermutlich ist die rigide ITO-Schicht dadurch sehr anfällig für mechanische Schäden wie Brüche oder die Ablösung von der flexiblen Folie.

4.1.5 Herstellung und Charakterisierung von platinbeschichteten Gegenelektroden

Für die Herstellung von flexiblen Gegenelektroden für Farbstoffsolarzellen wurden drei Niedrigtemperaturverfahren zur Abscheidung von Platin-Dünnschichten auf ITO-PET-Foliensubstraten evaluiert. Weiterhin wurden durch Kathodenzerstäubung auf FTO-Glassubstraten hergestellte Platinschichten charakterisiert. Diese finden, da es sich um ein etabliertes Verfahren zur Herstellung von leistungsfähigen Gegenelektroden handelt, Verwendung in den in Abschnitt 4.2.1 beschriebenen kleinformatigen Solarzellen.

4.1.5.1 Herstellung von Platin-Dünnschichten durch Kathodenzerstäubung

In der Dimension des zur Verwendung kommenden Platintargets können mit der Kathodenzerstäubung sehr homogene Dünnschichten hergestellt werden. Dies ist auch in den Abbildungen 4-39 und 4-40 erkennbar, in denen die Substrate lückenlos mit sehr feinkörnigem Platin bedeckt sind. Dass die Morphologie der FTO- bzw. ITO-Schichten (vgl. Abschnitt 4.1.1) in den REM-Aufnahmen auch nach der Beschichtung noch erkennbar bleibt, ist auf die sehr dünne Platin-Schichtdicke von wenigen Nanometern zurückzuführen.

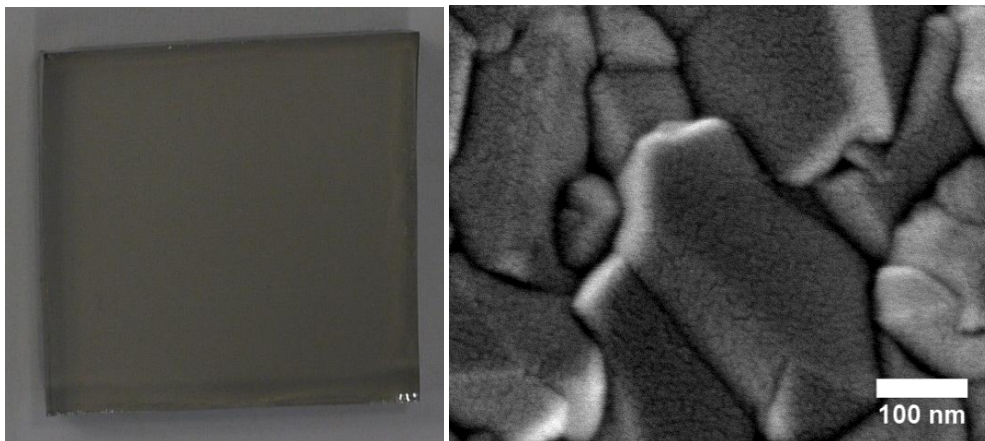


Abbildung 4-39: Fotografie und REM-Aufnahme einer durch Kathodenzerstäubung hergestellten Platinschicht auf einem FTO-Glassubstrat

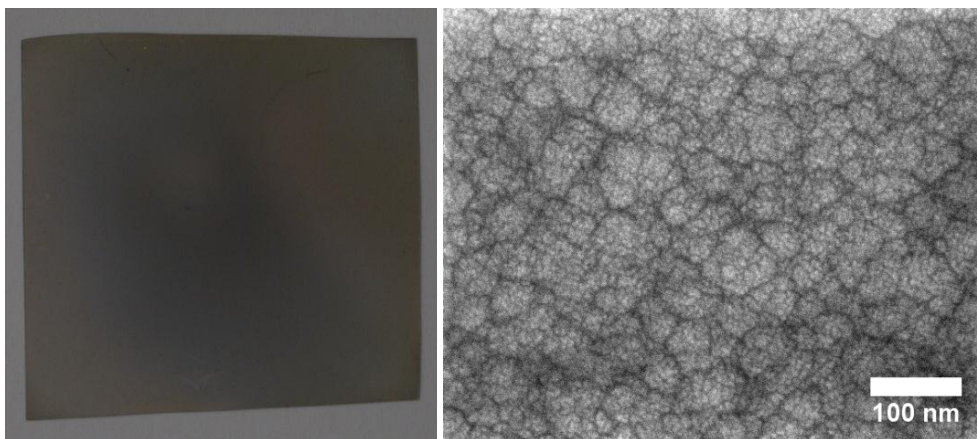


Abbildung 4-40: Fotografie und REM-Aufnahme einer durch Kathodenzerstäubung hergestellten Platinschicht auf einem ITO-PET-Foliensubstrat LR15

4.1.5.2 Elektrochemische Abscheidung von Platin-Dünnschichten

Mit den von Kim *et al.*^[111] angegebenen Parametern zur gepulsten Platinabscheidung konnten deren Ergebnisse nicht reproduziert werden, da die Abscheidungen unter diesen Bedingungen zu sehr dicken, aus großen Partikeln bestehenden Platinschichten führten. Auf ITO-PET-Foliensubstraten waren diese dicken Schichten nicht fest anhaftend.

Daher wurden in der Folge geringere Stromdichten und geringere Gesamtladungsmengen verwendet. Auf den ITO-PET-Foliensubstraten LR15 wurde Platin mit Stromdichten von $-1,5$ und $-2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ abgeschieden. Damit wurden mechanisch anhaftende transparente Schichten erhalten. Insbesondere die übertragene Ladungsmenge von $0,17 \text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$ bzw. $0,24 \text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$ weicht deutlich von der von Kim *et al.* angegebenen Ladungsmenge von $3 \text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$ ab.^[111]

Ursache für die Abweichungen könnte sein, dass Kim *et al.* eine andere Abscheidungsgeometrie verwendet haben. Hierüber finden sich in der Veröffentlichung^[111] allerdings keine Informationen. Ebenso wenig werden dort die erhaltenen Abscheidungskurven dargestellt, die Hinweise auf signifikante Unterschiede hätten geben können. Von Einfluss ist sicherlich auch, dass Kim *et al.* anscheinend auf kleinerer Fläche abgeschieden haben; die Fläche der dort gefertigten Farbstoffsolarzellen ist mit 0,25 cm² angegeben.

Durch die gepulste Abscheidungsführung werden die Abscheidungskurven (Abbildungen 4-41 und 4-42) alternierend durch die Abscheidungsspannung, die der festgelegten Stromdichte folgt, und die Spannung, die sich im stromlosen Zustand einstellt, bestimmt. Während die Pulsspannung mit dem Reduktionsvorgang des Platins verknüpft ist, wird die Pausenspannung durch die Gleichgewichtseinstellung der Galvanispannungen der Arbeits- und der Gegenelektrode bestimmt.

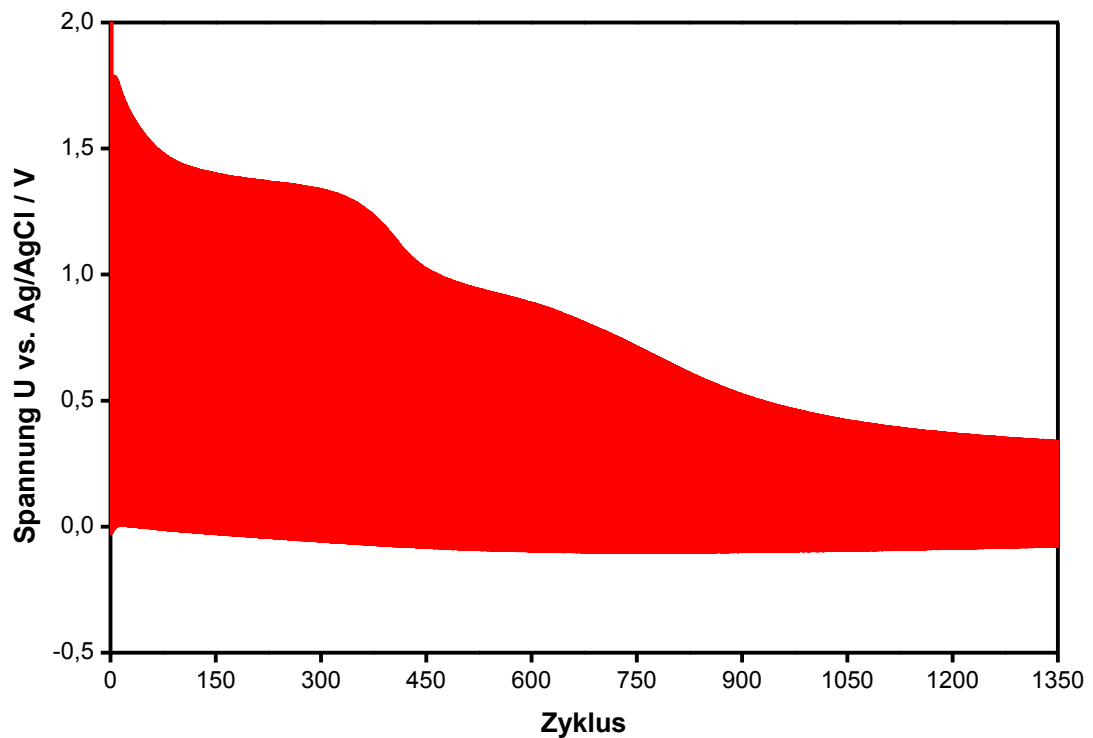


Abbildung 4-41: Spannungsverlauf während der gepulsten elektrochemischen Abscheidung einer Platinschicht auf einem ITO-PET-Foliensubstraten LR15 bei einer Stromdichte J von $-1,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

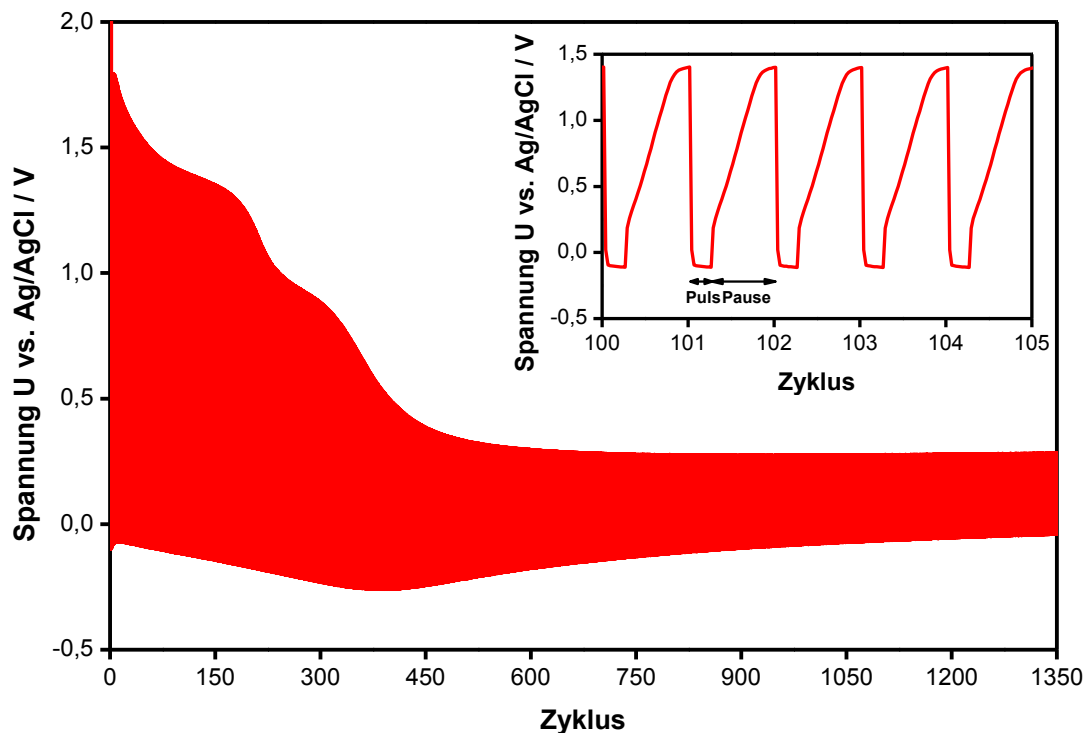


Abbildung 4-42: Spannungsverlauf während der gepulsten elektrochemischen Abscheidung einer Platinschicht auf einem ITO-PET-Foliensubstraten LR15 bei einer Stromdichte J von $-2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

Die Charakteristika der Abscheidungskurven bei den zwei verwendeten Stromdichten sind vergleichbar. Die Pausen-Spannung sinkt nach Abscheidungsbeginn schnell von ca. $1,7 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ auf unter $1,5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$. Es folgen zwei Plateaus bei ca. $1,4 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ und $0,9-1,0 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, im Anschluss fällt die Spannung bis auf $0,3-0,35 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ ab. Bei einer Stromdichte von $-2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ bleiben die Plateaus nur über jeweils ca. 100 Zyklen erhalten, bei einer Stromdichte von $-1,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ erstrecken sich die Plateaus über ca. 200 bzw. 150 Zyklen.

Die Puls-Spannung fällt im Laufe der Abscheidungen von einer leicht negativen Spannung ausgehend weiter ab, um anschließend wieder anzusteigen. Bei einer Stromdichte von $-1,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ fällt die Spannung bis auf einen Wert von $-0,1 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ und bei einer Stromdichte von $-2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ bis auf $-0,25 \text{ V vs. Ag/AgCl}$. Am Ende der Abscheidungen werden Puls-Spannungen von $-0,07$ bzw. $-0,04 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ erreicht.

Die Abscheidungskurven deuten auf unterschiedliche Wachstumsmechanismen des Platins im zeitlichen Verlauf der Abscheidungen hin. In den REM-Aufnahmen in Abbildung 4-43 sind sowohl kleine Platinpartikel mit Durchmessern unter 100 nm als auch größere flächige Partikel mit Durchmessern von ca. $1 \mu\text{m}$ zu erkennen. Die Abscheidung bei einer Stromdichte von $-2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ hat zu einer ungefähr 25-mal höheren Anzahl der flächigen Partikel geführt als die Abscheidung bei einer Stromdichte von $-1,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Eine Erklärung dafür könnte sein, dass sich die größeren Parti-

kel erst in der letzten Phase der Abscheidung, die durch eine positiver werdende Puls-spannung und ein Plateau der Pausenspannung charakterisiert ist, bilden, d.h. etwa ab dem 900. Zyklus bei der niedrigeren Stromdichte und bereits ab dem 400. Zyklus bei der höheren Stromdichte.

Eine Interpretation der Plateaus der Pausenspannung, die auf die geänderten Eigenschaften der Oberfläche zurückzuführen sind, gestaltet sich aufgrund der mehreren in Abschnitt 2.6.3 genannten Schritte, die involviert sein können, schwierig. Der Abfall der Spannung zum ersten Plateau ist vermutlich mit der primären Keimbildung verknüpft, wodurch sich die Oberflächeneigenschaften des Substrats ändern. Möglicherweise wird in dieser Phase aber auch lediglich nach Reaktionsgleichung 2-25 Pt^{IV} zu Pt^{II} reduziert, das dann an der Oberfläche adsorbiert. Das zweite Plateau wäre in diesem Fall mit dem Beginn der Abscheidung von Platin nach Gleichung 2-26 verknüpft. Alternativ könnte das zweite Plateau mit der Bildung von Keimen für die großen Partikel zusammenfallen, wenn diese die Galvanispannung des Substrats anders beeinflussen als die kleinen Partikel.

Auch kann Wasserstoffentwicklung einen Einfluss haben, sobald die ersten Platin-kristallite gebildet sind und katalytisch wirken können.

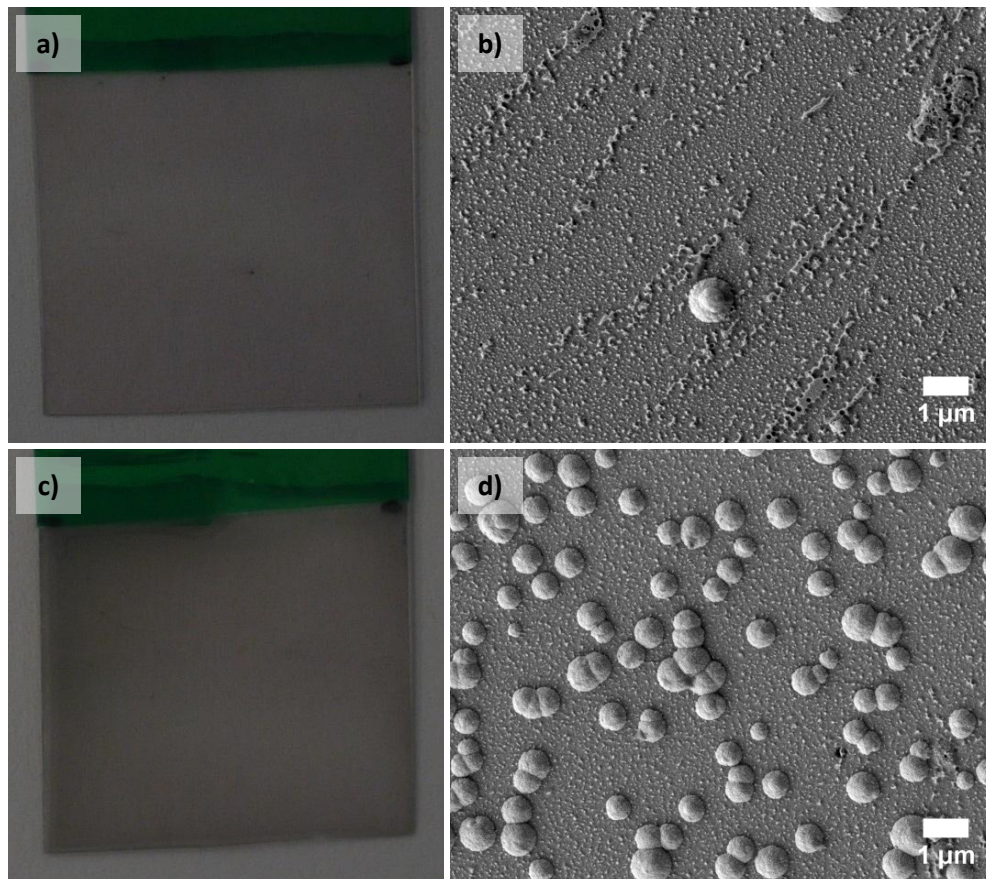


Abbildung 4-43: Fotografien und REM-Aufnahmen von elektrochemisch hergestellten Platinschichten auf ITO-PET-Foliensubstraten LR15; Abscheidungsstromdichte: a) & b) $-1,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, c) & d) $-2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

Die in Abbildung 4-44 dargestellte Elementverteilungskarte wurde erstellt, um festzustellen, ob sowohl die kleinen als auch die großen Partikel auf der Substratoberfläche aus Platin bestehen. Dies ist zweifelsfrei der Fall.

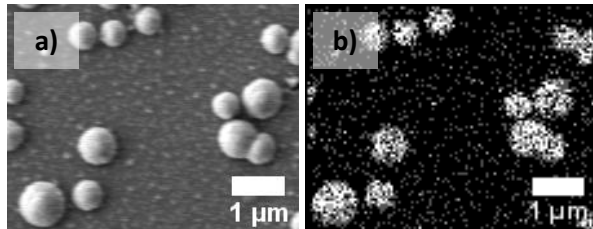


Abbildung 4-44: REM-EDXS-Verteilungskarte des Elements Platin von einer mit einer Abscheidungsstromdichte von $-2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ elektrochemisch hergestellten Platinschicht: a) Topographie, b) Elementhäufigkeit anhand der $M_{\alpha 1}$ -Linie

4.1.5.3 Herstellung von Platin-Dünnschichten durch chemische Reduktion

Auf vergleichsweise kleinen Flächen ist mit der Doctor Blading-Technik eine homogene Beschichtung von Substraten mit Pasten möglich. Dies ist in Abbildung 4-45 anhand einer mit dieser Methode hergestellten Platinschicht nach den Reduktions- und Nachbehandlungsschritten erkennbar. In der REM-Aufnahme ist eine nanostrukturierte Morphologie sichtbar. Ob es sich um eine poröse Struktur handelt, ist aufgrund der zu niedrigen Auflösung der Aufnahme nicht feststellbar.

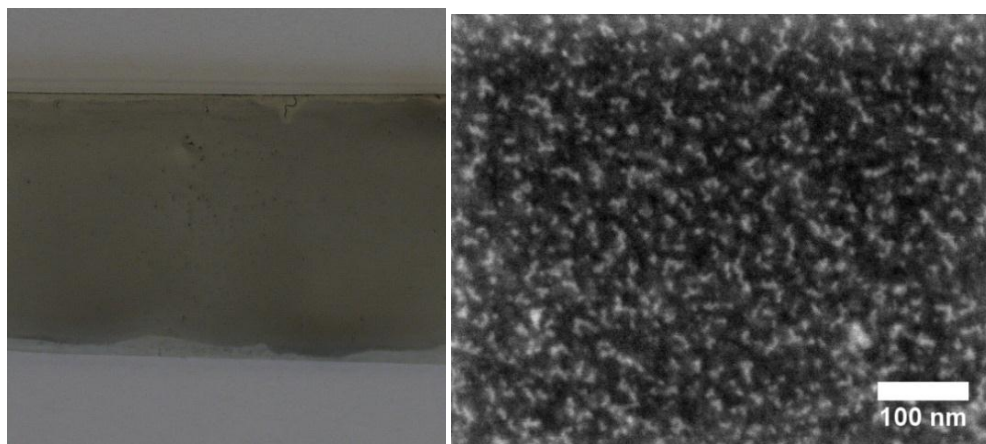


Abbildung 4-45: Fotografie und REM-Aufnahme einer durch chemische Reduktion hergestellten Platinschicht auf einem ITO-PET-Foliensubstrat LR15

4.1.5.4 Transmission von Platin-Dünnschichten

Erwartungsgemäß verursacht die Beschichtung mit Platin eine Verringerung der Lichtdurchlässigkeit der Substrate, da das Platin einen Teil des Lichts absorbiert. Dies ist in Abbildung 4-46 und

Tabelle 4-2 erkennbar. Einen nur geringen Transmissionsverlust im Vergleich zum unbeschichteten Substrat verursacht die elektrochemische Platinabscheidung mit $-1,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, was auf die geringe abgeschiedene Platinmenge, sichtbar in der REM-Aufnahme in Abbildung 4-43, zurückzuführen ist. Die ITO-PET-Foliensubstrate, die elektrochemisch mit $-2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ und die durch chemische Reduktion mit Platin beschichtet wurden, zeigen eine sehr vergleichbare Transmission. Die geringste Transmission weisen mit ca. 55 % im sichtbaren Spektralbereich die durch Kathodenzerstäubung mit Platin beschichteten Substrate auf.

Solange eine Farbstoffsolarzelle nicht in rückseitenbelichteter Konfiguration hergestellt wird, bei der die Bestrahlung durch die Gegenelektrode erfolgt, ist die Transparenz der Gegenelektrode für den Wirkungsgrad der Solarzelle unerheblich. Aus ästhetischen Gründen ist eine hohe Transparenz allerdings wünschenswert, um die Farbigkeit der Solarzelle weitest möglich zu erhalten.

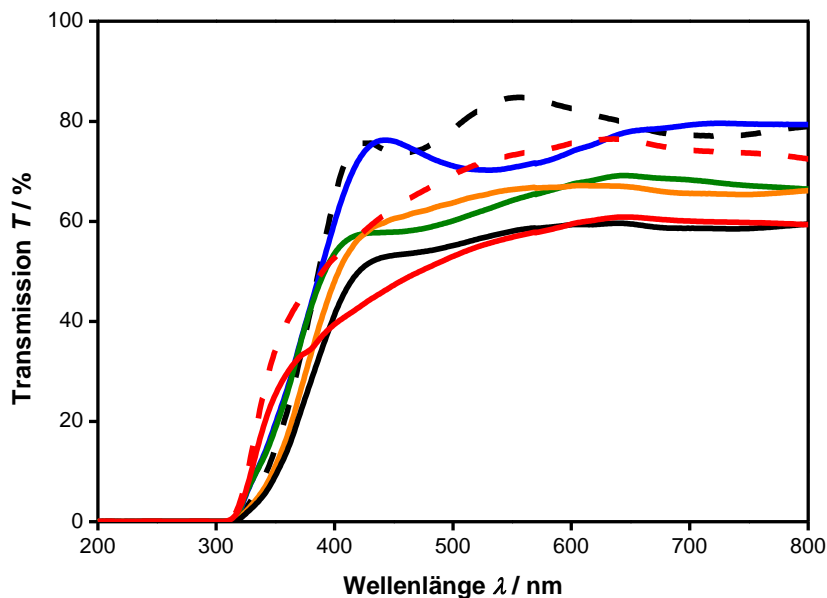


Abbildung 4-46: Transmission von unbeschichteten und platinbeschichteten Substraten: Unbeschichtetes FTO-Glasssubstrat (- -), durch Kathodenzerstäubung beschichtetes FTO-Glasssubstrat (—), unbeschichtetes ITO-PET-Foliensubstrat LR15 (- -), durch Kathodenzerstäubung beschichtetes ITO-PET-Foliensubstrat LR15 (—), elektrochemisch mit $-1,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ beschichtetes ITO-PET-Foliensubstrat LR15 (—), elektrochemisch mit $-2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ beschichtetes ITO-PET-Foliensubstrat LR15 (—), durch chemische Reduktion mit Platin beschichtetes ITO-PET-Foliensubstrat LR15 (—)

Tabelle 4-2: Transmissionswerte von unbeschichteten und platinbeschichteten Substraten (gemittelt von $\lambda = 380-780$ nm)

<i>Substrat</i>	<i>Transmission / %</i>
FTO-Glassubstrat	69,9
FTO-Glassubstrat, durch Kathodenzerstäubung mit Platin beschichtet	54,8
ITO-PET-Foliensubstrat LR15	77,4
ITO-PET-Foliensubstrat LR15, durch Kathodenzerstäubung mit Platin beschichtet	55,6
ITO-PET-Foliensubstrat LR15, elektrochemisch mit $-1,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ mit Platin beschichtet	73,8
ITO-PET-Foliensubstrat LR15, elektrochemisch mit $-2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ mit Platin beschichtet	63,5
ITO-PET-Foliensubstrat LR15, durch chemische Reduktion mit Platin beschichtet	63,1

4.1.5.5 Impedanzmessungen von symmetrischen Pt-Pt-Messzellen

Wie in Abschnitt 3.4.2 beschrieben, können durch impedanzspektroskopische Untersuchungen charakteristische Eigenschaften von Messobjekten durch die ihnen zugeordneten Ersatzschaltbildelemente beschrieben werden.

Die Impedanzspektren der symmetrischen Pt-Pt-Messzellen zeigen, wie in Abbildung 4-47 beispielhaft dargestellt ist, einen oder ansatzweise zwei Halbkreise. Auffallend ist, dass die Messzellen der elektrochemisch abgeschiedenen und durch chemische Reduktion abgeschiedenen Platinschichten teils deutlich höhere Impedanzen zeigen als die Messzellen der durch Kathodenzerstäubung hergestellten Platinschichten.

Der Widerstandswert, bei dem der linke Halbkreis die x-Achse schneidet, entspricht dem Serienwiderstand der Messzelle. Der linke Halbkreis ist dem Durchtrittswiderstand und der Doppelschichtkapazität an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt zuzuordnen. Der zweite Halbkreis wird, wenn sichtbar, durch die Warburg-Impedanz der Diffusionsvorgänge im Elektrolyten verursacht. Da die Warburg-Impedanz in den meisten gemessenen Spektren nicht sichtbar wird, wird ein Ersatzschaltbild ohne die Warburg-Impedanz verwendet und nur der linke Halbkreis angefügt.

Einschränkend muss angemerkt werden, dass die Auswertung der Impedanzspektren unter der Annahme erfolgt, dass die beiden Elektroden einer Messzelle identische Eigenschaften aufweisen, was nicht unbedingt der Realität entspricht.

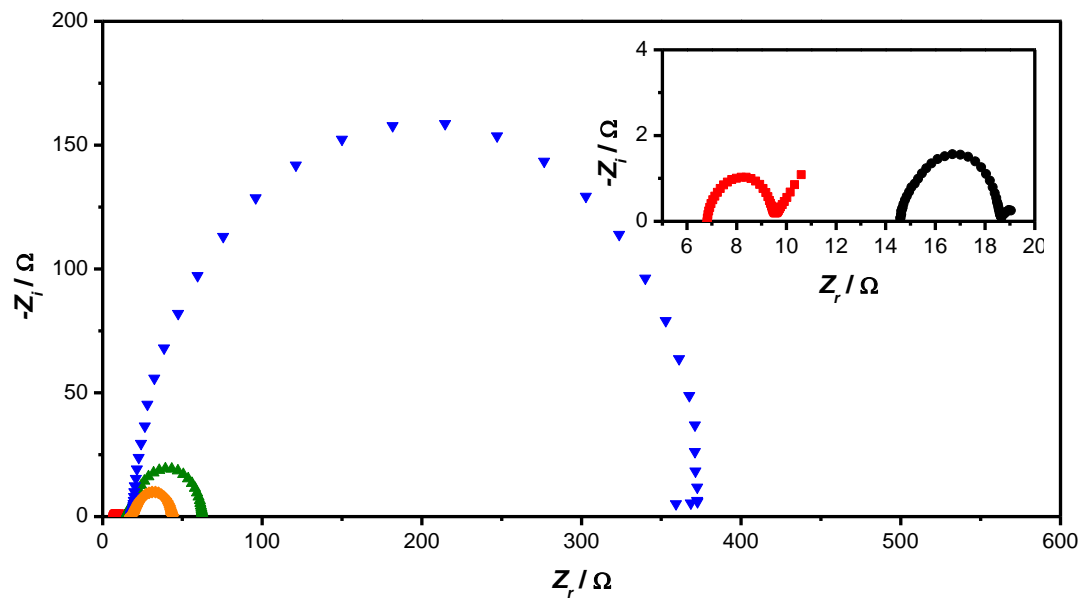


Abbildung 4-47: Impedanzspektren von symmetrischen Pt-Pt-Messzellen bei einer Spannung von 200 mV:

Durch Kathodenzerstäubung auf FTO-Glassubstraten abgeschieden (■), durch Kathodenzerstäubung auf ITO-PET-Foliensubstraten LR15 abgeschieden (●), elektrochemisch mit $-1,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ auf ITO-PET-Foliensubstraten LR15 abgeschieden (▼), elektrochemisch mit $-2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ auf ITO-PET-Foliensubstraten LR15 abgeschieden (▲), chemisch reduziert auf ITO-PET-Foliensubstraten LR15 (◆)

Die Abbildung 4-48 gibt die durch Anfitzen der Ersatzschaltbildparameter ermittelten Serienwiderstände R_S der untersuchten Pt-Pt-Messzellen wieder. Zum Serienwiderstand tragen auch Elektrolyt und Kabelwiderstände bei, in erster Linie wird er aber durch den Substratwiderstand bestimmt.^[128] Dementsprechend weist die auf FTO-Glassubstraten basierende Messzelle mit ca. 7Ω den geringsten Serienwiderstand auf, während die auf den ITO-PET-Foliensubstraten basierenden Messzellen Serienwiderstände von $14\text{-}20 \Omega$ besitzen.

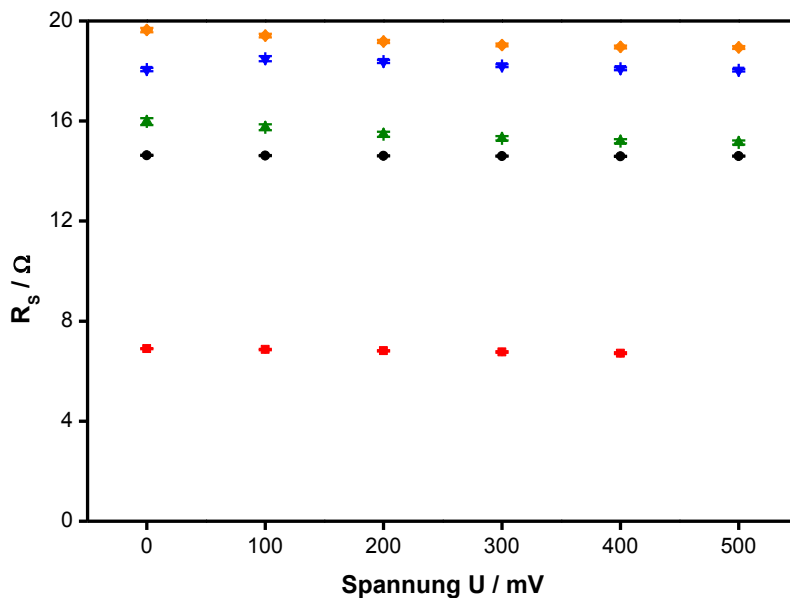


Abbildung 4-48: Serienwiderstand R_s von symmetrischen Pt-Pt-Messzellen:
 Durch Kathodenzerstäubung auf FTO-Glassubstraten abgeschieden (■), durch Kathodenzerstäubung auf ITO-PET-Foliensubstraten LR15 abgeschieden (●), elektrochemisch mit $-1,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ auf ITO-PET-Foliensubstraten LR15 abgeschieden (▼), elektrochemisch mit $-2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ auf ITO-PET-Foliensubstraten LR15 abgeschieden (▲), chemisch reduziert auf ITO-PET-Foliensubstraten LR15 (◆)

Der in Abbildung 4-49 dargestellte Durchtrittswiderstand R_{CT} ist die wichtigste Größe bei der Charakterisierung von Gegenelektroden für Farbstoffsolarzellen. Sie korreliert mit der katalytischen Aktivität der Platinschichten. Allgemein ist zu beobachten, dass mit zunehmender an die Messzelle angelegter Spannung der Durchtrittswiderstand sinkt, da durch das angelegte elektrische Feld die Durchtrittsreaktion forciert wird. Literaturangaben von Durchtrittswiderständen beziehen sich in der Regel auf Werte, die bei einer Spannung von 0 V ermittelt wurden.^[77]

Wie in Abschnitt 2.3.8 beschrieben, sollte ein Durchtrittswiderstand von unter $0,5 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ erreicht werden. Die in der Praxis erreichten Durchtrittswiderstände erstrecken sich bei platinbeschichteten Gegenelektroden von $0,06\text{-}10 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$.^[78]

In dieser Größenordnung bewegen sich im Rahmen dieser Arbeit lediglich die Durchtrittswiderstände der durch Kathodenzerstäubung hergestellten Platinschichten. Der Durchtrittswiderstand der durch chemische Reduktion hergestellten Platinschichten ist mit $8\text{-}35 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ signifikant höher. Die elektrochemisch abgeschiedenen Platinschichten weisen noch deutlich höhere Durchtrittswiderstände auf. Dies kann bei Letzteren auf die unvollständige Substratbedeckung und möglicherweise auch strukturelle Unterschiede oder eine schlechte Substratanhaftung zurückgeführt werden.

Auffallend ist, dass der Durchtrittswiderstand der durch Kathodenzerstäubung auf FTO-Glassubstraten abgeschiedenen Platinschichten mit steigender Spannung ansteigt, während bei allen anderen Messzellen ein gegenläufiger Trend zu beobachten ist. Eine

mögliche Erklärung für diese Anomalie wird im Folgenden bei der Diskussion der Doppelschichtkapazität geliefert.

Bei den mit derselben Methode auf ITO-PET-Foliensubstraten aufgetragenen Platinschichten ist der Durchtrittswiderstand nur wenig spannungsabhängig und fällt mit steigender Spannung leicht ab.

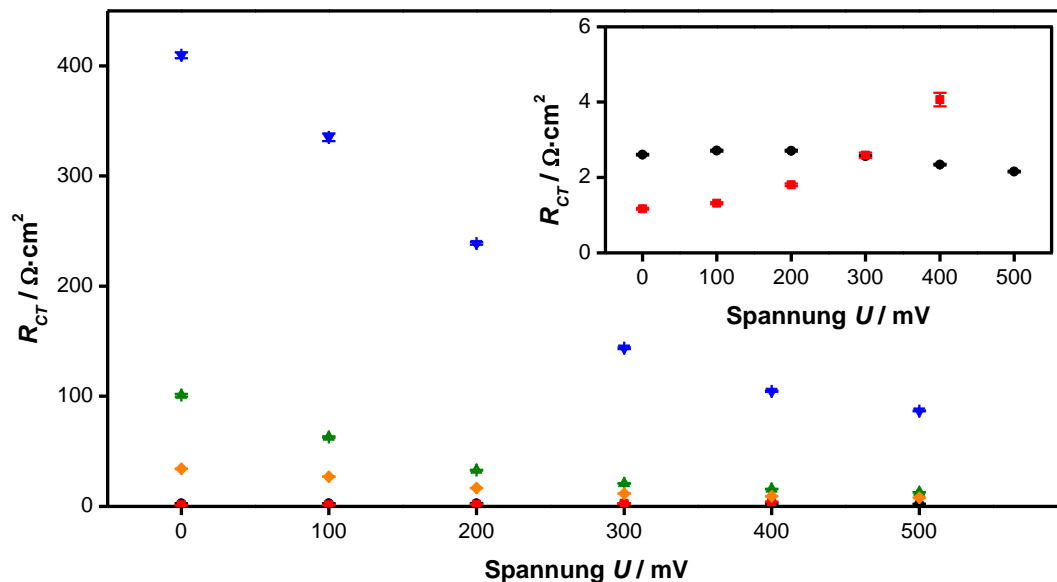


Abbildung 4-49: Durchtrittswiderstand R_{CT} von Platin-Dünnschichten in symmetrischen Pt-Pt-Messzellen:

Durch Kathodenzerstäubung auf FTO-Glassubstraten abgeschieden (■), durch Kathodenzerstäubung auf ITO-PET-Foliensubstraten LR15 abgeschieden (●), elektrochemisch mit $-1,5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ auf ITO-PET-Foliensubstraten LR15 abgeschieden (▼), elektrochemisch mit $-2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ auf ITO-PET-Foliensubstraten LR15 abgeschieden (▲), chemisch reduziert auf ITO-PET-Foliensubstraten LR15 (◆)

Die Doppelschichtkapazität C_{DL} wurde nach Gleichung 3-13 aus dem Durchtrittswiderstand R_{CT} und den CPE-Parametern B und β berechnet. Die Kapazität der Doppelschicht ist von der Schichtdicke des Platins abhängig.^[110,144] Wie in Abbildung 4-50 sichtbar, sind die Kapazitäten C_{DL} der elektrochemisch abgeschiedenen Schichten am geringsten, was auf eine geringe Platinmenge als in den anderen Schichten hindeutet – eine nicht vollständige Substratbedeckung hatten bereits die REM-Aufnahmen (sh. Abschnitt 4.1.5.2) gezeigt.

Die Doppelschichtkapazität der durch chemische Reduktion erhaltenen Platinschichten befindet sich in der gleichen Größenordnung wie die der durch Kathodenzerstäubung auf dem gleichen Substrattyp hergestellten Platinschichten.

Bei hohen angelegten Spannungen weist die Messzelle mit den durch Kathodenzerstäubung auf FTO-Glassubstraten abgeschiedenen Platinschichten eine deutlich erhöhte Kapazität auf, die allerdings mit großen Fehlern behaftet ist. Möglicherweise trägt die in diesem Fall vorhandene FTO-Schicht, die deutlich dicker als die ITO-Schichten ist,

zur Kapazität an den Elektroden bei. Wenn dies dazu führt, dass sich die Elektroden bei hohen Spannungen elektrisch stark aufladen, könnte dies auch eine Erklärung für den beobachteten anomalen Anstieg des Durchtrittswiderstands darstellen.

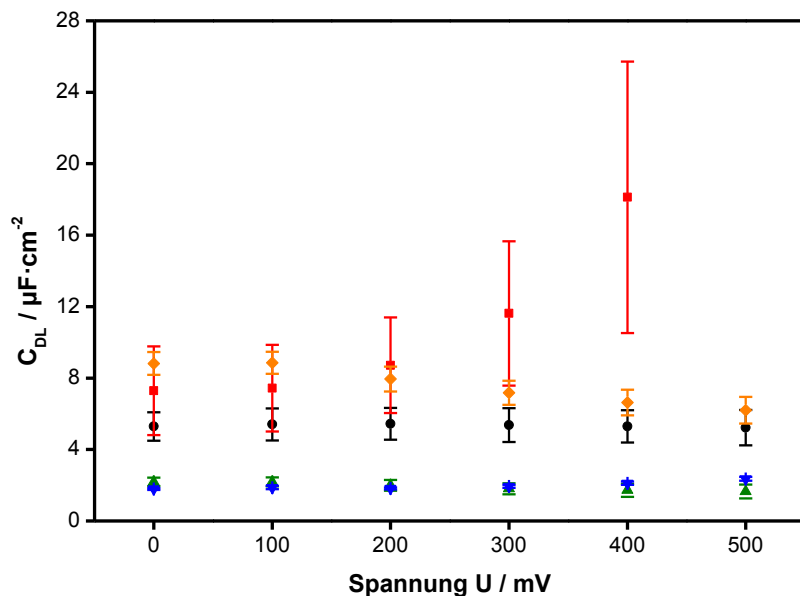


Abbildung 4-50: Doppelschichtkapazität C_{DL} von Platin-Dünnschichten in symmetrischen Pt-Pt-Messzellen:
 Durch Kathodenzerstäubung auf FTO-Glassubstraten abgeschieden (■), durch Kathodenzerstäubung auf ITO-PET-Foliensubstraten LR15 abgeschieden (●), elektrochemisch mit $-1,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ auf ITO-PET-Foliensubstraten LR15 abgeschieden (▼), elektrochemisch mit $-2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ auf ITO-PET-Foliensubstraten LR15 abgeschieden (▲), chemisch reduziert auf ITO-PET-Foliensubstraten LR15 (◆)

Der CPE-Index β reflektiert die Rauigkeit der Substrat- und der Platinoberfläche.^[110] Je näher β dem Wert 1 ist, desto ebener ist die Oberfläche der Platinschicht. Ein klarer Trend ist aus den in Abbildung 4-51 dargestellten Verläufen nicht ersichtlich.

Die mit $-1,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ elektrochemisch abgeschiedene Schicht zeigt die höchsten CPE-Indizes. Dies kann auf die geringere Bedeckung des Substrats mit Platin zurückzuführen sein.

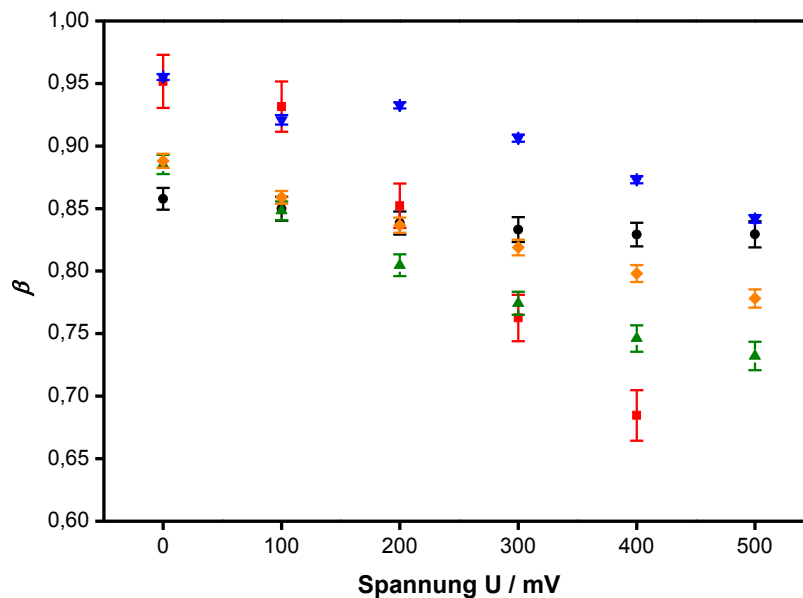


Abbildung 4-51: CPE-Indizes β von Platin-Dünnschichten in symmetrischen Pt-Pt-Messzellen: Durch Kathodenzerstäubung auf FTO-Glassubstraten abgeschieden (■), durch Kathodenzerstäubung auf ITO-PET-Foliensubstraten LR15 abgeschieden (●), elektrochemisch mit $-1,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ auf ITO-PET-Foliensubstraten LR15 abgeschieden (▼), elektrochemisch mit $-2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ auf ITO-PET-Foliensubstraten LR15 abgeschieden (▲), chemisch reduziert auf ITO-PET-Foliensubstraten LR15 (◆)

4.1.5.6 Schlussfolgerungen

Während es möglich war, mit allen drei verwendeten Methoden Platinschichten bei niedrigen Temperaturen herzustellen, zeigten sich bei den impedanzspektroskopischen Untersuchungen große Unterschiede bezüglich der Leistungsfähigkeit der Schichten als Gegenelektrodenmaterialien für Farbstoffsolarzellen. Die durch Kathodenzerstäubung hergestellten Schichten weisen die mit Abstand geringsten Durchtrittswiderstände R_{CT} auf. Daher scheinen sie am besten für die Herstellung von Gegenelektroden für flexible Farbstoffsolarzellen geeignet zu sein. Das Ziel, eine für die industrielle Fertigung geeignete kostengünstige Alternative zur Kathodenzerstäubung aufzuzeigen, wurde somit nicht erreicht.

Bei der Herstellung von aufskalierten Gegenelektroden ist zu beachten, dass die Substrate mit dem zur Verfügung stehenden Aufbau zur Kathodenzerstäubung nicht homogen beschichtet werden können. Der Targetdurchmesser in dieser Anlage beträgt lediglich 57 mm. Somit ist bei diesen Gegenelektroden von schlechteren Eigenschaften als bei den entsprechenden kleinformatigen Gegenelektroden auszugehen. Dies ist in Hinblick auf die Leistungsfähigkeit der Farbstoffsolarzellenmodule (sh. Abschnitt 4.2.2) von Bedeutung.

4.2 Charakterisierung von Farbstoffsolarzellen

4.2.1 Kleinformatige Farbstoffsolarzellen

In den Abschnitten 4.1.2 und 4.1.3 wurden zwei verschiedene Arten von ZnO-Schichten vorgestellt – hergestellt durch elektrochemische Abscheidung und durch Siebdruck. Nachdem die strukturellen Nachteile der durch Siebdruck hergestellten Schichten bereits Erwähnung fanden, sollen im folgenden Abschnitt die Auswirkungen der unterschiedlichen Morphologien und Schichtdicken auf die photoelektrochemischen Eigenschaften von Farbstoffsolarzellen, die auf diesen Schichten basieren, dargestellt werden.

Da sich die durch Siebdruck hergestellten Schichten als ungeeignet für den Einsatz auf Kunststofffoliensubstraten erwiesen haben, wurde dieser Vergleich ausschließlich auf FTO-Glassubstraten vorgenommen.

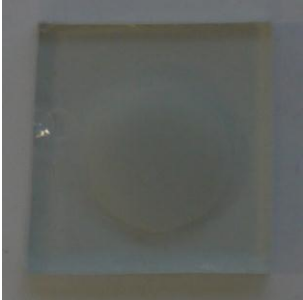
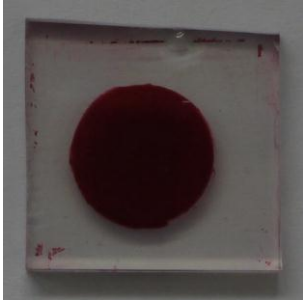

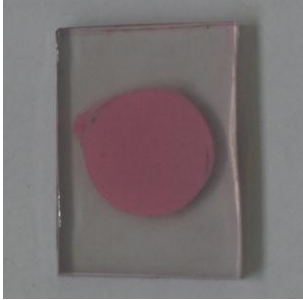
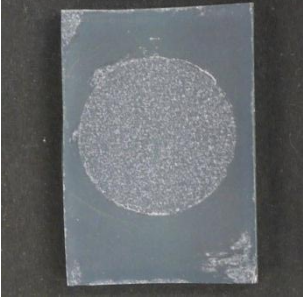
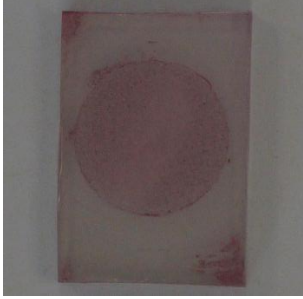
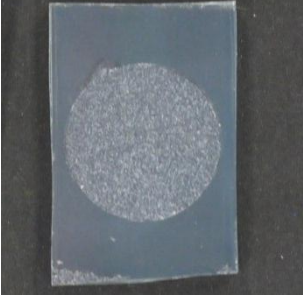
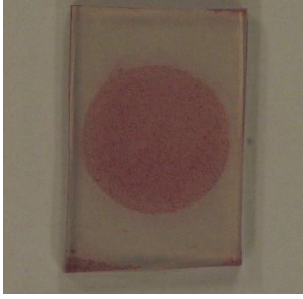
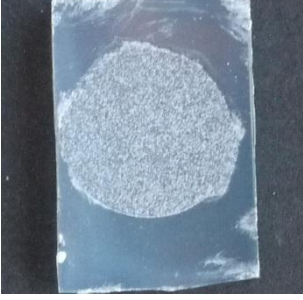
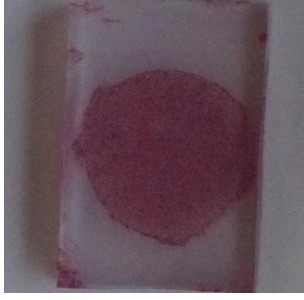
4.2.1.1 Farbstoffadsorption

Tabelle 4-3 stellt das Aussehen der ZnO-Schichten vor und nach der Adsorption des Sensibilisatorfarbstoffs D149 dar. Die elektrochemisch abgeschiedene ZnO-Schicht ist semitransparent, im Vergleich zu den teilweise opaken ZnO-Siebdruckschichten. Eine Semitransparenz der Schichten ist aus ästhetischen und funktionellen Gründen erwünscht, z.B. wenn eine Integration in Fenster erfolgen soll.

Nach der Farbstoffadsorption ist die elektrochemisch abgeschiedene ZnO-Schicht sehr homogen und deutlich stärker gefärbt als die ZnO-Siebdruckschichten, wurde also mit einer größeren Menge an Farbstoff beladen. Dies bestätigt die Vermutung, dass elektrochemisch abgeschiedene ZnO-Schichten deutlich höhere spezifische bzw. absolute Oberflächen besitzen als die verwendeten ZnO-Siebdruckschichten.

Während die ZnO-Siebdruckschicht mit Partikelgrößen von 90-210 nm eine sehr gleichmäßige Färbung aufweist, haben die Schichten mit Partikelgrößen von 20 nm eine sehr ungleichmäßige Erscheinung. Dies ist auf die großen ZnO-Agglomerate zurückzuführen, die optisch vor der Adsorption weiß und nach der Adsorption stark gefärbt hervorstechen.

Tabelle 4-3: ZnO-Schichten vor und nach der Farbstoffadsorption

	vor Farbstoff-Adsorption	nach Farbstoff-Adsorption
Elektrochemisch abgeschiedene ZnO-Schicht		
ZnO-Siebdruckschicht: Einfachdruck mit Partikelgrößen von 90-210 nm		
ZnO-Siebdruckschicht: Einfachdruck mit Partikel- größe von 20 nm		
ZnO-Siebdruckschicht: Doppeldruck mit Partikel- größe von 20 nm		
ZnO-Siebdruckschicht: Dreifachdruck mit Partikel- größe von 20 nm		

4.2.1.2 Strom-Spannungs-Kennlinien von kleinformatigen Farbstoff-solarzellen

Die Strom-Spannungs-Kennlinien, die zur Bestimmung des Wirkungsgrades aufgenommen wurden, sind in Abbildung 4-52 dargestellt, die ermittelten Kenndaten sind in Tabelle 4-4 gegenübergestellt.

Der wesentliche Unterschied zu den Solarzellen mit Siebdruckschichten liegt in dem deutlich höheren Photostrom, der von der Farbstoffsolarzelle mit elektrochemisch abgeschiedener ZnO-Schicht erzeugt wird. Dies ist auf die höhere Farbstoffbeladung zurückzuführen. Auch die Leerlaufspannung ist höher als bei den Farbstoffsolarzellen mit ZnO-Siebdruckschichten, die Füllfaktoren sind insgesamt vergleichbar. Aus dem höheren Photostrom resultiert ein im Vergleich zur besten Siebdruck-Solarzelle um den Faktor 3 höherer Wirkungsgrad für die Farbstoffsolarzelle mit elektrochemisch abgeschiedener ZnO-Schicht.

Der Vergleich der Siebdruck-Solarzellen ergibt die deutlich besten Kenndaten J_{sc} , U_{oc} und η für die Solarzelle, die auf ZnO-Partikeln mit Größen von 90-210 nm basiert. Der höhere Photostrom im Vergleich zu den Schichten mit 20 nm-Partikeln ist vermutlich in erster Linie auf die deutlich größere Substanzmenge an ZnO, wie sie in den REM-Aufnahmen erkennbar war, und die damit höhere absolute Oberfläche zurückzuführen. Dies wird auch durch den mit steigender Anzahl an Siebdruckschichten ansteigenden Photostrom unterstützt.

Die höhere Leerlaufspannung der Solarzelle mit ZnO-Partikelgrößen von 90-210 nm hat ihre Ursache darin, dass das Substrat von der ZnO-Schicht vollständiger bedeckt wird und damit die Ladungsträgerrekombination zwischen Substrat und Elektrolyt unterdrückt wird.

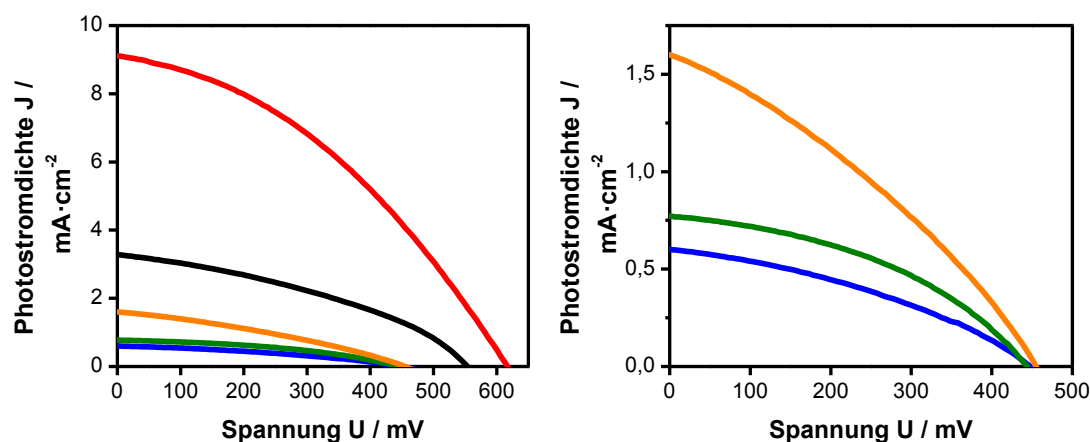


Abbildung 4-52: Strom-Spannungs-Kennlinien von ZnO-Farbstoffsolarzellen: Elektrochemisch abgeschiedenes ZnO (—), einfacher Siebdruck mit Partikelgrößen von 90-210 nm (—), einfacher Siebdruck mit Partikelgröße von 20 nm (—), doppelter Siebdruck mit Partikelgröße von 20 nm (—), dreifacher Siebdruck mit Partikelgröße von 20 nm (—).

Tabelle 4-4: Kenndaten von Farbstoffsolarzellen basierend auf elektrochemisch abgeschiedenem ZnO und ZnO-Siebdruckschichten

	Farbstoffsolarzellen basierend auf:				
	elektrochemisch abgeschiedener ZnO-Schicht	ZnO-Siebdruckschichten:			
		Einfachdruck mit Partikelgrößen von 90-210 nm	Einfachdruck mit Partikelgröße von 20 nm	Doppeldruck mit Partikelgröße von 20 nm	Dreifachdruck mit Partikelgröße von 20 nm
$J_{SC} / \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	9,11	3,28	0,60	0,77	1,61
U_{OC} / mV	620	551	448	444	487
$J_{MPP} / \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	6,07	2,00	0,38	0,51	0,98
U_{MPP} / mV	350	341	258	276	279
$FF / \%$	37,65	37,77	36,06	41,24	34,77
$\eta / \%$	2,13	0,68	0,10	0,14	0,27

4.2.1.3 Impedanzmessungen von kleinformatigen Farbstoffsolarzellen

Durch die Auswertung der Impedanzspektren können die Eigenschaften der Photoanoden hinsichtlich chemischer Kapazität des ZnO, Ladungstransport und Rekombination ermittelt werden.

Auffällig an den in Abbildung 4-53 beispielhaft für eine Spannung von 200 mV aufgetragenen Impedanzspektren sind die hohen Impedanzen der Farbstoffsolarzellen mit Siebdruckschichten mit 20 nm-Partikeln. Auch die Solarzelle mit Siebdruckschicht mit Partikelgrößen von 90-210 nm weist höhere Impedanzen auf als die Solarzelle mit elektrochemisch abgeschiedenem ZnO.

Das Impedanzspektrum der Solarzelle mit elektrochemisch abgeschiedenem ZnO weist die typischen 3 Halbkreise auf, die der Elektronenübertragung an der Gegenelektrode, den Transport- und Rekombinationsvorgängen sowie der Kapazität an bzw. in der ZnO-Schicht und der Diffusion von Ladungsträgern im Elektrolyten zugeordnet werden können (sh. auch Abschnitt 3.4.2.4).^[24] In den Impedanzspektren der anderen vier Solarzellen dominiert der mittlere Halbkreis der Impedanz der porösen Halbleiterschicht. Die beiden anderen Halbkreise werden dadurch teilweise oder vollständig überlagert.

Als Konsequenz daraus wird ein Ersatzschaltbild ohne die Warburg-Impedanz für die Diffusion im Elektrolyten verwendet und der dritte Halbkreis in den Fällen, in denen er in Erscheinung tritt, nicht angefügt. Dies geschieht unter der Annahme, dass der Beitrag der Warburg-Impedanz vernachlässigbar ist, wenn diese durch den mittleren Halbkreis überlagert wird. Bei den höchsten Spannungen ist der erste Halbkreis bei allen Solarzellen vom mittleren Halbkreis abgegrenzt, so dass hier die Parameter der Elektronenübertragung an der Gegenelektrode ermittelt werden können. Diese werden unter der Annahme, dass sie weitgehend potentialunabhängig sind, auch für das Anfitzen der bei geringeren Spannungen aufgenommenen Impedanzspektren verwendet.

Eine Ausnahme bilden die Spektren der Solarzelle mit elektrochemisch abgeschiedenem ZnO, wo der erste Halbkreis bei allen Spannungen erkennbar bleibt und spannungsabhängig eine unterschiedliche Ausprägung zeigt. (sh. auch Anhang 7.3). Hier wird, da dies mit einem geringeren Fehler der Fits verbunden ist, der Gegenelektrodenhalbkreis für jede Spannung angefitet.

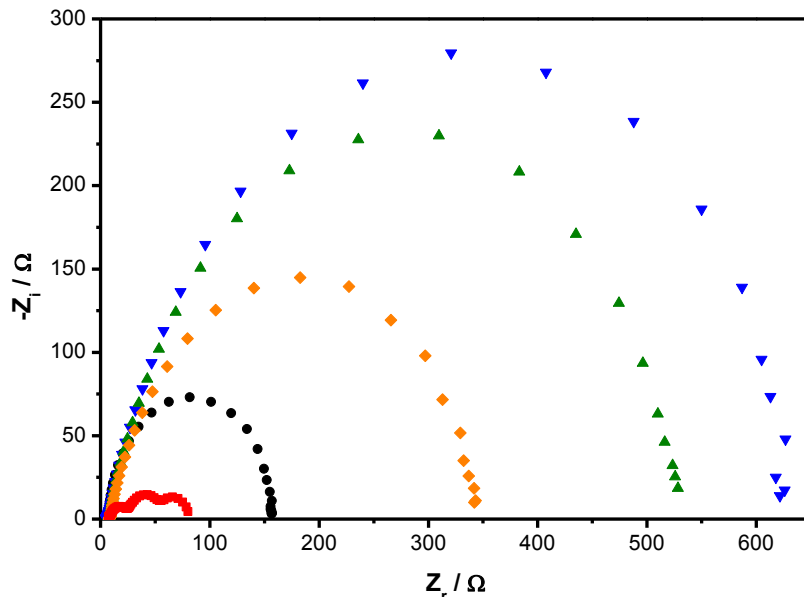


Abbildung 4-53: Impedanzspektren von ZnO-Farbstoffsolarzellen bei einer Spannung von 200 mV: Elektrochemisch abgeschiedenes ZnO (■), einfacher Siebdruck mit Partikelgrößen von 90-210 nm (●), einfacher Siebdruck mit Partikelgröße von 20 nm (▼), doppelter Siebdruck mit Partikelgröße von 20 nm (▲), dreifacher Siebdruck mit Partikelgröße von 20 nm (◆).

Prinzipiell können anhand der Auswertung der Spektren die Ursachen für Unterschiede in den Kenndaten identifiziert werden. Im vorliegenden Fall wird die Auswertung allerdings dadurch erschwert, dass die Schichtdicken d der Siebdruckschichten mit 20 nm-Partikeln nicht ermittelt werden konnten und die Schichten zweifelsfrei auch dünner und inhomogener als die anderen ZnO-Schichten sind. Dies hat großen Einfluss auf die untersuchten Eigenschaften.

Aufgrund der nicht ermittelbaren Schichtdicken handelt es sich bei den Größen in den Abbildungen 4-54, 4-56 und 4-58 daher um die absoluten Kapazitäten C_μ bzw. -widerstände R_{rec} und R_{tr} der Schichten. Nur für die elektrochemisch abgeschiedene ZnO-Schicht und die Siebdruckschicht mit Partikelgrößen von 90-210 nm konnten auch schichtdickennormalisierte Werte c_μ , r_{rec} und r_{tr} bestimmt werden, die in den Abbildungen 4-55, 4-57 und 4-59 aufgetragen sind.

Zur chemischen Kapazität C_μ (Abbildung 4-54) von Halbleiterschichten in Farbstoffsolarzellen tragen Leitungsbandelektronen und Elektronen in Elektronenfallen bei. Als dominierend wird dabei der Beitrag der Kapazität durch Elektronenfallen angesehen. Er korreliert mit der Zustandsdichte beim Fermi-Niveau des Halbleiters.^[24,145]

Die chemischen Kapazitäten C_μ der Siebdruckschichten sind untereinander sehr vergleichbar. Mit steigender Spannung nehmen erwartungsgemäß die Kapazitäten zu, da damit ein Anstieg des Fermi-Niveaus verbunden ist.^[24]

Mit steigender Anzahl an Siebdruckschichten ist im Falle der Partikelgröße von 20 nm ein entsprechender Anstieg der Kapazität zu beobachten, verursacht durch die steigende ZnO-Substanzmenge. Die elektrochemisch abgeschiedene Schicht besitzt sowohl absolut (Abbildung 4-54) als auch schichtdickennormalisiert (Abbildung 4-55) eine höhere chemische Kapazität als die Siebdruckschichten. Neben der insbesondere in der Auftragung von C_μ relevanten höheren Substanzmenge könnte dies mit einer hohen Dotierung des elektrochemisch abgeschiedenen ZnO zu erklären sein, wie es in der Literatur bereits als Erklärung für eine vergrößerte Bandlückenenergie E_g vorgeschlagen wurde. Hierdurch würde die Zustandsdichte im ZnO erhöht werden.^[70,95]

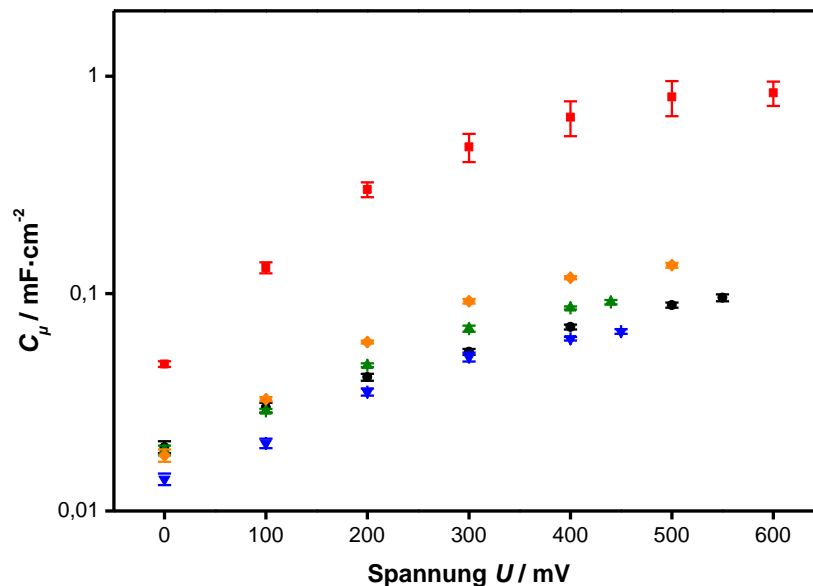


Abbildung 4-54: Chemische Kapazität C_μ von ZnO-Farbstoffsolarzellen: Elektrochemisch abgeschiedenes ZnO (■), einfacher Siebdruck mit Partikelgrößen von 90-210 nm (●), einfacher Siebdruck mit Partikelgröße von 20 nm (▼), doppelter Siebdruck mit Partikelgröße von 20 nm (▲), dreifacher Siebdruck mit Partikelgröße von 20 nm (◆).

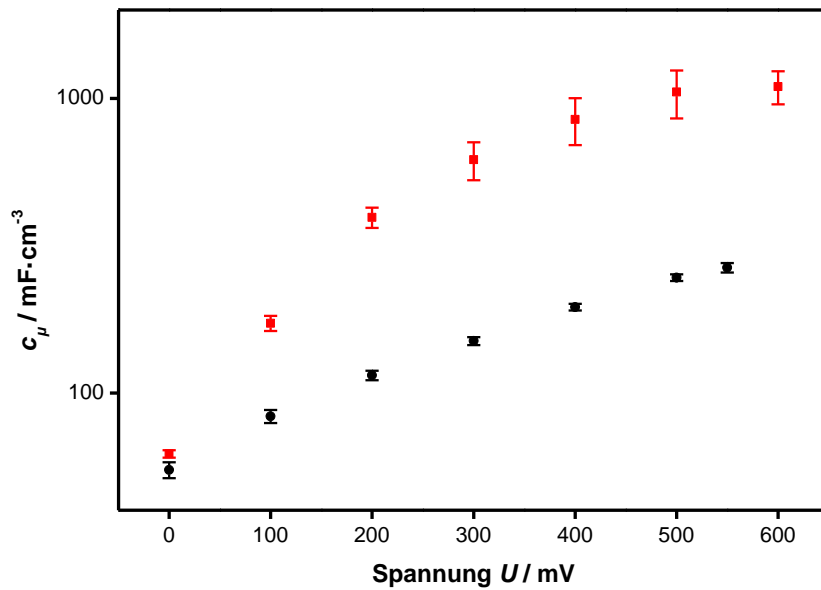


Abbildung 4-55: Schichtdickennormalisierte chemische Kapazität c_μ von ZnO-Farbstoffsolarzellen: Elektrochemisch abgeschiedenes ZnO (■), einfacher Siebdruck mit Partikelgrößen von 90-210 nm (●).

Je größer der Rekombinationswiderstand R_{Rec} (Abbildung 4-56) an der Grenzfläche von ZnO und Elektrolyt ist, desto stärker wird die Rekombination von Elektronen mit dem Elektrolyten unterdrückt. Vorteilhaft ist folglich ein großer Rekombinationswiderstand. Die Rekombinationswiderstände sinken allgemein mit steigender Spannung, da mit steigender Spannung mehr Elektronen im ZnO akkumulieren und damit der Rekombination unterliegen können.

Die elektrochemisch abgeschiedene ZnO-Schicht weist tendenziell den niedrigsten Rekombinationswiderstand R_{Rec} auf. Auch bei Betrachtung des schichtdickennormalisierten Rekombinationswiderstandes r_{rec} in Abbildung 4-57 zeigt sich ein niedrigerer Rekombinationswiderstand für die elektrochemisch abgeschiedene ZnO-Schicht. Beim Verlauf des Rekombinationswiderstands ist bei den Siebdruckschichten ein Plateau bei niedrigen Spannungen zu beobachten, erst bei hohen Spannungen fällt der Rekombinationswiderstand deutlich ab. Ein solches Verhalten ist eine allgemeine Voraussetzung für einen hohen Füllfaktor.

Ursache für den niedrigen Rekombinationswiderstand der elektrochemisch abgeschiedenen ZnO-Schicht sind die größere Schichtdicke sowie die höhere spezifische Oberfläche im Vergleich zu den Siebdruckschichten, wodurch eine größere absolute Oberfläche vorhanden ist, über die Rekombination stattfinden kann. Die unterschiedliche Schichtdicke beeinflusst dabei nur R_{rec} . Weiterhin könnten mit der mutmaßlich hohen Dotierung des ZnO eine höhere Anzahl an Elektronenfallen und damit eine erhöhte Rekombinationsrate einhergehen.

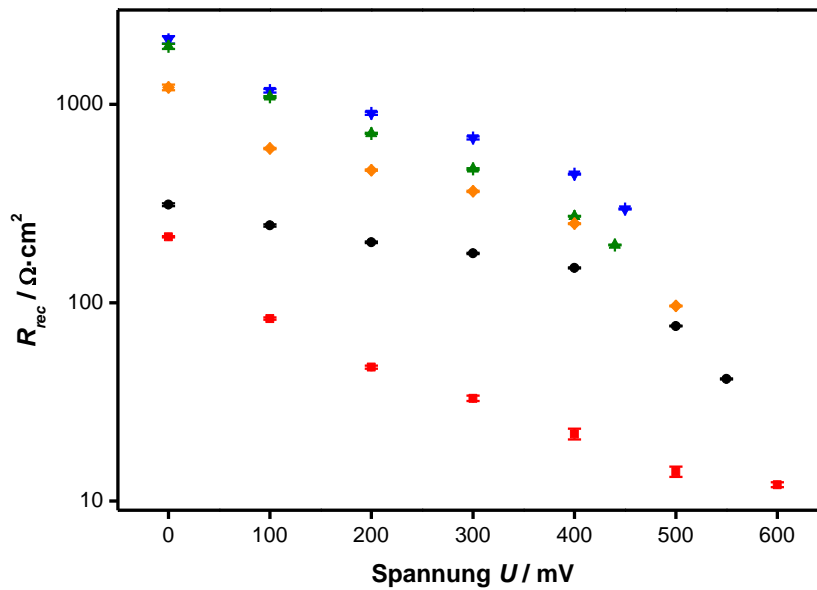


Abbildung 4-56: Rekombinationswiderstand R_{rec} von ZnO-Farbstoffsolarzellen: Elektrochemisch abgeschiedenes ZnO (■), einfacher Siebdruck mit Partikelgrößen von 90-210 nm (●), einfacher Siebdruck mit Partikelgröße von 20 nm (▼), doppelter Siebdruck mit Partikelgröße von 20 nm (▲), dreifacher Siebdruck mit Partikelgröße von 20 nm (◆).

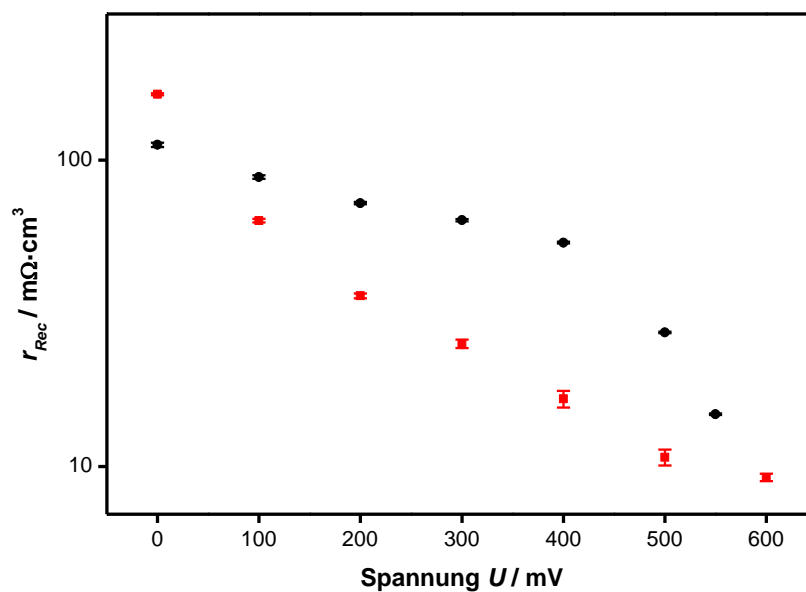


Abbildung 4-57: Schichtdickennormalisierter Rekombinationswiderstand r_{rec} von ZnO-Farbstoffsolarzellen: Elektrochemisch abgeschiedenes ZnO (■), einfacher Siebdruck mit Partikelgrößen von 90-210 nm (●).

Die ermittelten Transportwiderstände R_{tr} bzw. r_{tr} zeigen sich wenig aussagekräftig. Dies trifft insbesondere auf die Werte der elektrochemisch abgeschiedenen ZnO-

Schicht zu, für welche sehr große Fehlerbereiche ermittelt wurden und zudem die Werte bei Spannungen von 0 und 100 mV als offensichtliche Messfehler aus den Auftragsungen entfernt werden mussten. Die Betrachtung aller untersuchten Solarzellen lässt insgesamt keinen Trend der Transportwiderstände erkennen.

Unter Berücksichtigung dessen unterscheiden sich die Transportwiderstände R_{tr} bzw. r_{tr} der verschiedenen Schichten weder in den absoluten noch in den schichtdickennormalisierten Werten signifikant.

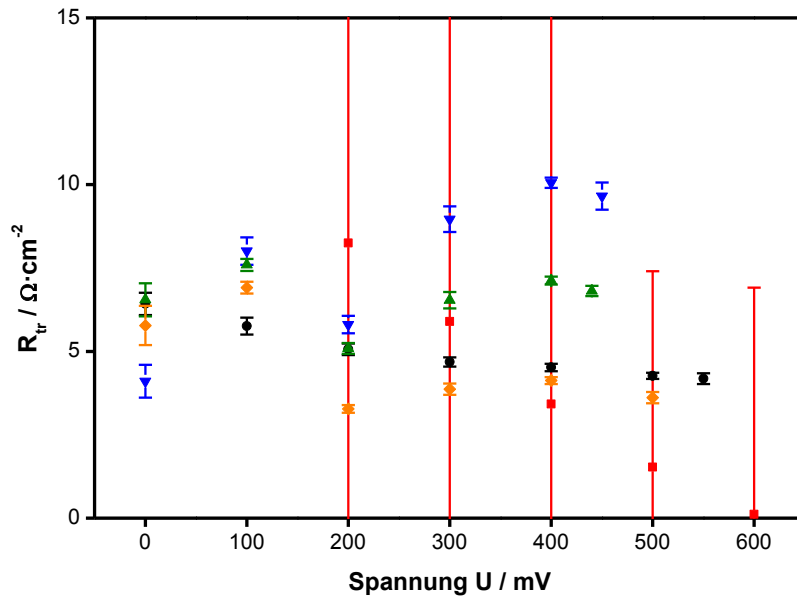


Abbildung 4-58: Transportwiderstand R_{tr} von ZnO-Farbstoffsolarzellen: Elektrochemisch abgeschiedenes ZnO (■), einfacher Siebdruck mit Partikelgrößen von 90-210 nm (●), einfacher Siebdruck mit Partikelgröße von 20 nm (▼), doppelter Siebdruck mit Partikelgröße von 20 nm (▲), dreifacher Siebdruck mit Partikelgröße von 20 nm (◆).

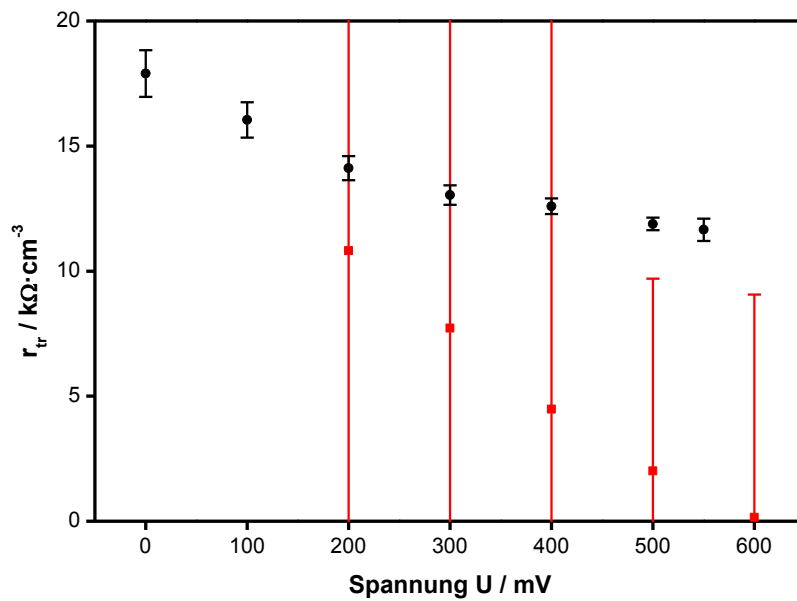


Abbildung 4-59: Schichtdickennormalisierter Transportwiderstand r_{tr} von ZnO-Farbstoffsolarzellen: Elektrochemisch abgeschiedenes ZnO (■), einfacher Siebdruck mit Partikelgrößen von 90-210 nm (●).

4.2.1.4 Intensitätsmodulierte Photospektroskopie

Die IMPS- und IMVS-Messungen der Farbstoffsolarzellen geben Aufschluss über die Diffusions- und Rekombinationsvorgänge in den ZnO-Schichten. Wie aus Abbildung 4-60 ersichtlich, unterscheiden sich die IMPS-Antworten der verschiedenen Solarzellen deutlich. Auffällig ist die Ausbildung eines zweiten Halbkreises bei den Solarzellen mit Siebdruckschichten, die 20 nm-Partikel enthalten. Dies deutet auf zwei unterschiedliche Transportvorgänge in den ZnO-Schichten hin, wie auf Seite 154 erläutert werden wird. Mit steigender Anzahl von Siebdruckschichten wird die Ausprägung dieses Halbkreises geringer.

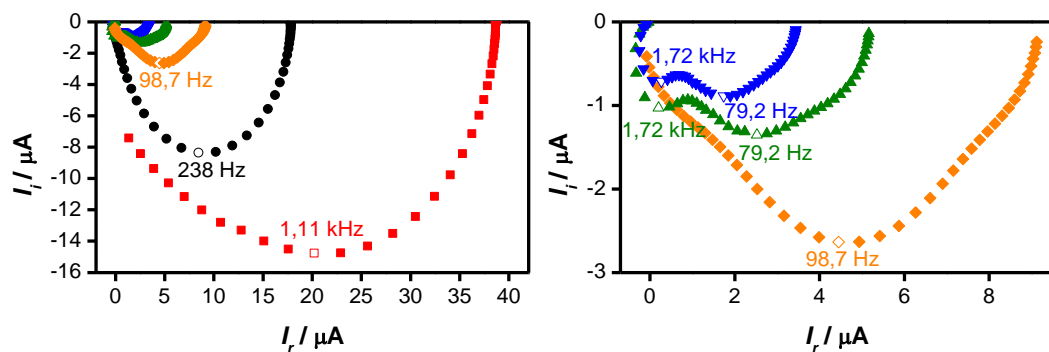


Abbildung 4-60: IMPS-Plots von ZnO-Farbstoffsolarzellen: Elektrochemisch abgeschiedenes ZnO (■), einfacher Siebdruck mit Partikelgrößen von 90-210 nm (●), einfacher Siebdruck mit Partikelgröße von 20 nm (▼), doppelter Siebdruck mit Partikelgröße von 20 nm (▲), dreifacher Siebdruck mit Partikelgröße von 20 nm (◆). Die f_{min} -Messpunkte sind durch nicht ausgefüllte Symbole markiert.

Die IMVS-Antworten sind in ihrer Form im Rahmen der Messgenauigkeit sehr vergleichbar, sh. Abbildung 4-61. Allgemein ist zu beobachten, dass die Beträge der Spannungsantwort mit steigender Schichtdicke geringer werden.

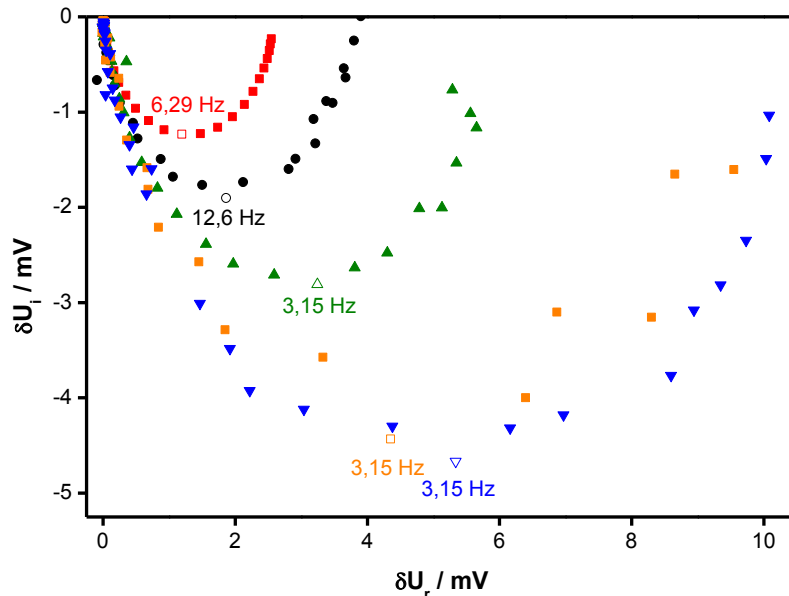


Abbildung 4-61: IMVS-Plots von ZnO-Farbstoffsolarzellen: Elektrochemisch abgeschiedenes ZnO (■), einfacher Siebdruck mit Partikelgrößen von 90-210 nm (●), einfacher Siebdruck mit Partikelgröße von 20 nm (▼), doppelter Siebdruck mit Partikelgröße von 20 nm (▲), dreifacher Siebdruck mit Partikelgröße von 20 nm (◆). Die f_{min} -Messpunkte sind durch nicht ausgefüllte Symbole markiert.

Die mit Hilfe der Gleichungen 3-15, 3-16 und 3-17 aus den Frequenzen der Minima der komplexen Darstellungen ermittelten Werte sind in Tabelle 4-5 zusammengefasst.

Die elektrochemisch abgeschiedene ZnO-Schicht weist eine sehr kurze mittlere Elektronentransitzeit τ_D von 0,14 ms auf, verbunden mit einer mittleren Lebensdauer τ_n von 25,3 ms ergibt sich eine hohe Sammelrate von über 99 %.

Die Siebdruckschicht mit Partikelgrößen von 90-210 nm erreicht durch eine höhere Transitzeit und eine niedrigere Lebensdauer eine geringere Sammelrate von ca. 95 %. Der langsamere Elektronentransport in der ZnO-Siebdruckschicht könnte auf einen schlechten elektrischen Kontakt der ZnO-Partikel untereinander und zur FTO-Schicht zurückzuführen sein, der bereits aufgrund der schlechten Abriebfestigkeit der Schicht vermutet worden war.

Die zwei Halbkreise, die bei den IMPS-Messungen der Siebdruckschichten mit 20 nm-Partikeln beobachtet werden können, deuten auf zwei verschiedene Transportvorgänge hin. In den REM-Aufnahmen (Abbildung 4-10) wurde eine sehr ungleichmäßige Verteilung der ZnO-Partikel offensichtlich. Der langsamere Transportvorgang ist vermutlich auf Elektronen, die in den großen ZnO-Agglomeraten erzeugt werden, zurückzuführen. In den ZnO-Partikeln, die eine sehr dünne Schicht auf dem Substrat bilden,

könnte der sehr schnelle Transportvorgang mit einer Transitzeit von nur 0,09 ms stattfinden. Dies würde erklären, warum der Halbkreis des schnellen Transportvorgangs bei drei Siebdruckschichten nur noch schwach ausgeprägt ist, da mit steigender Anzahl an Schichten das Substrat vollständiger mit den ZnO-Agglomeraten bedeckt wird. Die Transitzeit in den Agglomeraten ist anscheinend deutlich länger als in den Siebdruckschichten mit größeren Partikeln und in den elektrochemisch abgeschiedenen Schichten. Dies hängt vermutlich damit zusammen, dass die Agglomerate sehr groß sind und sich damit längere Transportwege und eine höhere Anzahl zu überwindender Korngrenzen ergeben als in den anderen Schichten.

Im Vergleich mit der Siebdruckschicht mit Partikelgrößen von 90-210 nm ergeben sich für die Siebdruckschichten mit 20 nm-Partikeln durch die etwas höheren Lebensdauern wiederum sehr ähnliche Sammelraten von 96-97 %.

Zu der Ermittlung der Sammelraten sei kritisch angemerkt, dass die Elektronentransitzeit τ_D und die mittlere Lebensdauer τ_n unter sehr unterschiedlichen Betriebsbedingungen der Solarzelle ermittelt werden, nämlich im einen Fall unter Kurzschlussbedingungen und im anderen Fall unter Leerlaufbedingungen. Dies ist erforderlich, um die vorausgesetzten Randbedingungen eines diffusionslimitierten Elektronentransports (IMPS) bzw. einer durch Rekombination limitierten Lebensdauer (IMVS) zu erfüllen. Daraus ergeben sich zwischen den beiden Messungen deutliche Unterschiede in den Elektronenkonzentrationen und auch Fermi-Niveaus. Es ist daher fraglich, ob durch die Kombination dieser beiden Werte die Sammelrate der Solarzelle an einem beliebigen Arbeitspunkt der Solarzelle, z.B. dem Punkt maximaler Leistung, angemessen beschrieben wird. Für den Vergleich der Transporteigenschaften verschiedener Halbleiterschichten untereinander sind die mit IMPS und IMVS ermittelten Elektronentransitzeiten und Lebensdauern gleichwohl gut geeignet.

Tabelle 4-5: Mittlere Elektronentransitzeiten τ_D , mittlere Elektronenlebensdauern τ_n und Sammelraten η_{COL} für erzeugte Ladungsträger in Farbstoffsolarzellen basierend auf elektrochemisch abgeschiedenem ZnO und ZnO-Siebdruckschichten

Farbstoffsolarzellen basierend auf:					
	elektrochemisch abgeschiedene ZnO-Schicht	ZnO-Siebdruckschichten:			
		Einfachdruck mit Partikelgrößen von 90-210 nm	Einfachdruck mit Partikelgröße von 20 nm	Doppeldruck mit Partikelgröße von 20 nm	Dreifachdruck mit Partikelgröße von 20 nm
τ_D / ms	0,14	0,67	0,09 / 2,01	0,09 / 2,01	1,61
τ_n / ms	25,3	12,7	50,4	50,4	50,4
η_{COL} / %	99,5	94,7	99,8 / 96,0	99,8 / 96,0	96,8

4.2.1.5 Externe Quantenausbeute

Abbildung 4-62 zeigt die EQE-Spektren von zwei der untersuchten Farbstoffsolarzellen.

Die Quantenausbeute der Solarzelle basierend auf elektrochemisch abgeschiedenem ZnO erreicht bei Wellenlängen zwischen ca. 530 und 590 nm ein Maximum mit über 60 %. Ein weiteres Maximum findet sich bei ca. 450 nm. Dies korreliert gut mit Absorptions- und EQE-Messungen aus der Literatur^[146], bei denen TiO₂-Schichten mit dem D149-Farbstoff sensibilisiert und in Farbstoffsolarzellen verwendet wurden. Dort zeigt sich, dass die Absorptionsspeaks des Farbstoffs durch die Adsorption auf der TiO₂-Oberfläche deutlich verbreitert werden im Vergleich zur Absorption des Farbstoffs in Lösung. Das Absorptionmuster des Farbstoffs auf der TiO₂-Oberfläche findet seine Wiederholung in den EQE-Messungen der entsprechenden Farbstoffsolarzellen. Erwartungsgemäß wird die Wellenlängenabhängigkeit der EQE folglich in erster Linie durch die Absorptionseigenschaften des Sensibilisatorfarbstoffs bestimmt.

Das EQE-Spektrum der Solarzelle basierend auf einer ZnO-Siebdruckschicht mit Partikelgrößen von 90-210 nm zeigt über den gesamten Wellenlängenbereich deutlich geringere Quantenausbeuten als die Solarzelle basierend auf der elektrochemisch abgeschiedenen ZnO-Schicht. Dies ist auf die bereits erwähnte geringere Menge an adsorbiertem Sensibilisatorfarbstoff zurückzuführen. Die Maxima des EQE-Spektrums sind nur sehr gering ausgeprägt.

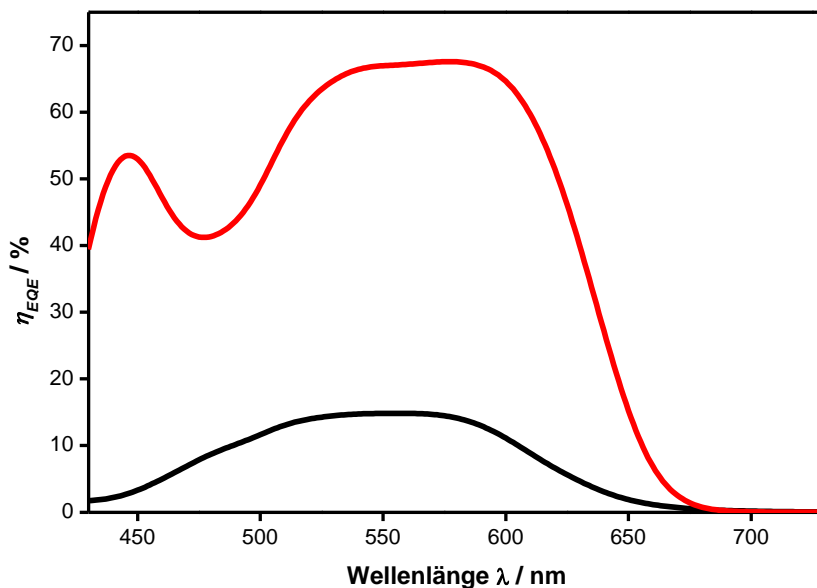


Abbildung 4-62: Externe Quantenausbeute von Farbstoffsolarzellen basierend auf elektrochemisch abgeschiedenem ZnO (—) und einfachem Siebdruck mit Partikelgrößen von 90-210 nm (—)

4.2.1.6 Schlussfolgerungen

Die Charakterisierung der Farbstoffsolarzellen mit verschiedenen ZnO-basierten Photoanoden hat ergeben, dass mit den verwendeten Siebdruckschichten nicht die Wirkungsgrade erreicht werden konnten, die mit elektrochemisch abgeschiedenen ZnO-Schichten möglich sind. Hauptursache hierfür ist die geringere Oberfläche der Schichten aufgrund von zu großen ZnO-Partikeln bzw. Agglomeratbildung und ungleichmäßiger Substratbedeckung im Falle der 20 nm-Partikel.

Die impedanzspektroskopischen Untersuchungen zeigten, dass die ZnO-Siebdruckschichten allgemein niedrigere chemische Kapazitäten sowie größere Rekombinationswiderstände als die elektrochemisch abgeschiedene Schicht aufweisen. Dies deutet für die Siebdruckschichten auf weniger Elektronenfallen und eine geringere Rekombinationsrate hin, was höhere Sammelraten erzeugter Ladungsträger ermöglichen sollte. Die ermittelten Transportwiderstände sind wenig aussagekräftig.

Die aus den IMPS-Messungen erhaltenen mittleren Elektronentransitzeiten zeigen, dass der Elektronentransport in der elektrochemisch abgeschiedenen Schicht schneller ist als in der Siebdruckschicht mit Partikelgrößen von 90-210 nm, was wiederum der elektrochemisch abgeschiedenen Schicht eine höhere Sammelrate ermöglichen könnte. Für die Siebdruckschichten mit 20 nm-Partikeln kann angenommen werden, dass der Elektronentransport in dünnen Bereichen der Schicht ähnlich schnell ist wie in der elektrochemisch abgeschiedenen Schicht, während er in den großen ZnO-Agglomeraten deutlich langsamer ist. Die mittleren Lebensdauern, erhalten aus den IMVS-Messungen, unterscheiden sich zwischen den Schichten nur wenig. Die kürzeste Lebensdauer weist die Siebdruckschicht mit Partikelgrößen von 90–210 nm auf.

Zusammenfassend deuten die impedanzspektroskopischen Untersuchungen an, dass die Siebdruckschichten bessere Eigenschaften bezüglich chemischer Kapazität und Rekombinationswiderstand aufweisen als die elektrochemisch abgeschiedene Schicht. Die Messungen mittels intensitätsmodulierter Photospektroskopie zeigen, dass die Siebdruckschichten mit 20 nm-Partikeln unter bestimmten Voraussetzungen einen ähnlich schnellen Elektronentransport zeigen können wie die elektrochemisch abgeschiedene Schicht, während der Elektronentransport in der Schicht mit Partikelgrößen von 90–210 nm deutlich langsamer ist.

Allerdings unterscheiden sich die untersuchten Schichten sehr deutlich in ihrer Schichtdicke, ihren Partikelgrößen und auch der Homogenität. Insbesondere eine deutlich höhere nanopartikuläre Schichtdicke der Siebdruckschichten – die notwendig ist, um eine hohe Oberfläche und damit eine hohe Farbstoffbeladung zu erreichen – könnte zu deutlich anderen Ergebnissen führen. Für einen aussagekräftigen Vergleich von Siebdruckschichten mit den elektrochemisch abgeschiedenen Schichten wäre es notwendig, homogene Siebdruckschichten, bestehend aus den 20 nm-Partikeln, mit einer Schichtdicke von ca. 8 μm zur Verfügung zu haben.

Falls sich solche Schichten als ebenbürtig oder überlegen gegenüber elektrochemisch hergestellten Schichten zeigen würden, wäre es eine weitere Herausforderung, Siebdruckpasten zu entwickeln, deren Bindemittel bei Temperaturen von max. 150 °C entfernbar wären. Nur auf diese Weise könnten die Siebdruckschichten auf ITO-PET-Foliensubstraten verwendet werden.

Augenblicklich erscheint die elektrochemische Abscheidung als die vielversprechendste Methode, um ZnO als Photoanodenmaterial auf ITO-PET-Foliensubstraten aufzubringen. Die damit erhaltenen Schichten sind homogen, besitzen eine hohe Porosität und zeigen gute Elektronentransporteigenschaften, wodurch sich Farbstoffsolarzellen mit passablen Wirkungsgraden erreichen lassen. Innerhalb der Arbeitsgruppe wurden so durch M.Sc. Juan Du bereits kleinformatige flexible Farbstoffsolarzellen (Fläche 0,2 cm²) mit einem Wirkungsgrad von bis zu 3,7 % realisiert^[139], in der Literatur wurden für glasbasierte Zellen Wirkungsgrade bis zu 5,6 % berichtet.^[9,10] Bei der in dieser Arbeit untersuchten Solarzelle basierend auf FTO-Glassubstraten mit einem im Vergleich dazu geringen Wirkungsgrad von 2,13 % handelte es sich nicht um eine auf einen maximalen Wirkungsgrad optimierte Zelle, da die Zelle in erster Linie dem Systemvergleich dienen sollte.

4.2.2 Flexible Farbstoffsolarzellenmodule

4.2.2.1 Modulkomponenten und Modulfertigung

Im Folgenden werden exemplarisch drei flexible Farbstoffsolarzellenmodule diskutiert, die im Rahmen dieser Arbeit entstanden. Als Photoanoden der Module dienten elektrochemisch hergestellte poröse ZnO-Schichten auf dünnen kompakten ZnO-Schichten auf den ITO-PET-Foliensubstraten OCTM50 und LR15 (sh. Abschnitte 4.1.4.6 und 4.1.4.7). Es wurden die jeweils höchsten zur Verfügung stehenden Schichtdicken verwendet, also ca. 9,5 µm im Falle des ITO-PET-Foliensubstrats LR15 und ca. 2,5 µm im Falle des ITO-PET-Foliensubstrats OCTM50.

Als Gegenelektroden kamen ITO-PET-Foliensubstrate LR15 zum Einsatz, die durch Kathodenzerstäubung mit Platin beschichtet wurden. Obgleich die Substrate in dieser Größe nicht homogen mit Platin beschichtet werden konnten, ist bei diesem Gegenelektrodentyp unter den zur Verfügung stehenden Methoden der geringste Durchtrittswiderstand R_{CT} zu erwarten (sh. Abschnitt 4.1.5.5).

Durch die elektrische Verschaltung der einzelnen aktiven Flächen in der Substratebene ergibt sich für die zusammengefügte Module eine Parallelschaltung (sh. auch Abbildung 2-12), durch die sich der Photostrom der Einzelzellen summiert, während die Photospannung im Vergleich zu den Einzelzellen unverändert bleibt.

Eine Übersicht der Spezifikationen der drei flexiblen Farbstoffsolarzellenmodule gibt Tabelle 4-6. Die Module DSC15 und DSC16 basieren auf vergleichbaren Komponenten und sollten daher ähnliche Eigenschaften aufweisen.

Tabelle 4-6: Übersicht der flexiblen Farbstoffsolarzellenmodule

	DSC15	DSC16	DSC19
Photoanodensubstrat	ITO-PET LR15	ITO-PET LR15	ITO-PET OC™50
Schichtdicke ZnO / μm	ca. 9,5	ca. 9,5	ca. 2,5
Gegenelektrodensubstrat	ITO-PET LR15	ITO-PET LR15	ITO-PET LR15

Aus Abbildung 4-63 ist ersichtlich, dass alle drei Photoanoden nach der Adsorption des Sensibilisatorfarbstoffs D149 eine sehr gleichmäßige Färbung aufweisen, was als Hinweis auf eine gute Homogenität der ZnO-Schichten gewertet werden kann.

Die beiden Photoanoden der Module DSC15 und DSC16 zeigen eine sehr vergleichbare Intensität der Färbung. Außerdem sind hier kleine Bereiche erkennbar, in denen sich die ZnO-Schicht vom Substrat abgelöst hat. Dies geschah bereits während der elektrochemischen Abscheidungen.

Die Photoanode des Moduls DSC19 weist im Vergleich dazu eine geringere Färbung auf. Aufgrund des höheren Flächenwiderstands des ITO-PET-Foliensubstrats OC™50 war hier die erreichbare ZnO-Schichtdicke auf ca. 2,5 μm begrenzt, womit auch nur geringere Mengen des Sensibilisatorfarbstoffs adsorbiert werden konnten.

Bei Betrachtung der Gegenelektroden, von denen eine exemplarisch abgebildet ist, ergibt sich visuell der Eindruck, dass die Platinbeschichtung zu den Rändern hin geringer ist als in der Substratmitte. Anhand der Fotografie ist dies allerdings kaum erkennbar. Die Ursache hierfür ist, wie bereits erwähnt, dass der Targetdurchmesser der Anlage zur Kathodenzerstäubung kleiner als die Substratfläche ist.



Abbildung 4-63: Fotografien der Zellkomponenten: Farbstoffsensibilisierte Photoanoden der Module a) DSC15, b) DSC16, c) DSC19; d) Exemplarische Gegenelektrode

Abbildung 4-64 zeigt die zusammengesetzten flexiblen Farbstoffsolarzellenmodule nach der Befüllung mit dem Elektrolyten. Teilweise ist der Elektrolyt zwischen die Haftklebmasse und das Substrat gelaufen. Für eine längerfristige Stabilität der Module wäre es unabdingbar, einen Kontakt zwischen Elektrolyt und den Silberleitbahnen zu verhindern, damit die Leitbahnen nicht korrodieren. Für die innerhalb relativ kurzer Zeit abgeschlossenen Messungen an den vorliegenden Modulen kann davon ausgegangen werden, dass dieser Effekt vernachlässigbar ist.

Bei der Fertigung vorhergegangener Farbstoffsolarzellenmodule traten bei der Verwendung von Haftklebmassen mit einer Schichtdicke von $25\ \mu\text{m}$ Kurzschlüsse nach dem Zusammenfügen der Elektroden auf. Die Schichtdicke der Silberleitbahnen selbst beträgt jeweils ca. $10\ \mu\text{m}$. Als Ursache kann daher vermutet werden, dass die Silberleitbahnen auf den beiden Substraten die zwischen ihnen liegende Klebmasse durch den

Druck beim Zusammenfügen der Elektroden zertrennt haben. Dadurch wäre ein elektrischer Kontakt zwischen den beiden Substraten möglich. Um dies zu verhindern, wurden in der Folge Haftklebmassen mit einer Schichtdicke von $50\ \mu\text{m}$ verwendet. Hierdurch erhöht sich zwangsläufig die Dicke der Elektrolytschicht. Ein unerwünschter Nebeneffekt, der damit einhergeht, ist ein höherer Elektrolytwiderstand. Auch die Semitransparenz der Solarzellen wird dadurch negativ beeinflusst.

Erwähnenswert ist weiterhin, dass die Module mit einer ZnO-Schichtdicke von ca. $9,5\ \mu\text{m}$ eine sehr geringe Transparenz besitzen, während bei dem Modul mit der geringeren ZnO-Schichtdicke die Semitransparenz deutlich stärker ausgeprägt ist.

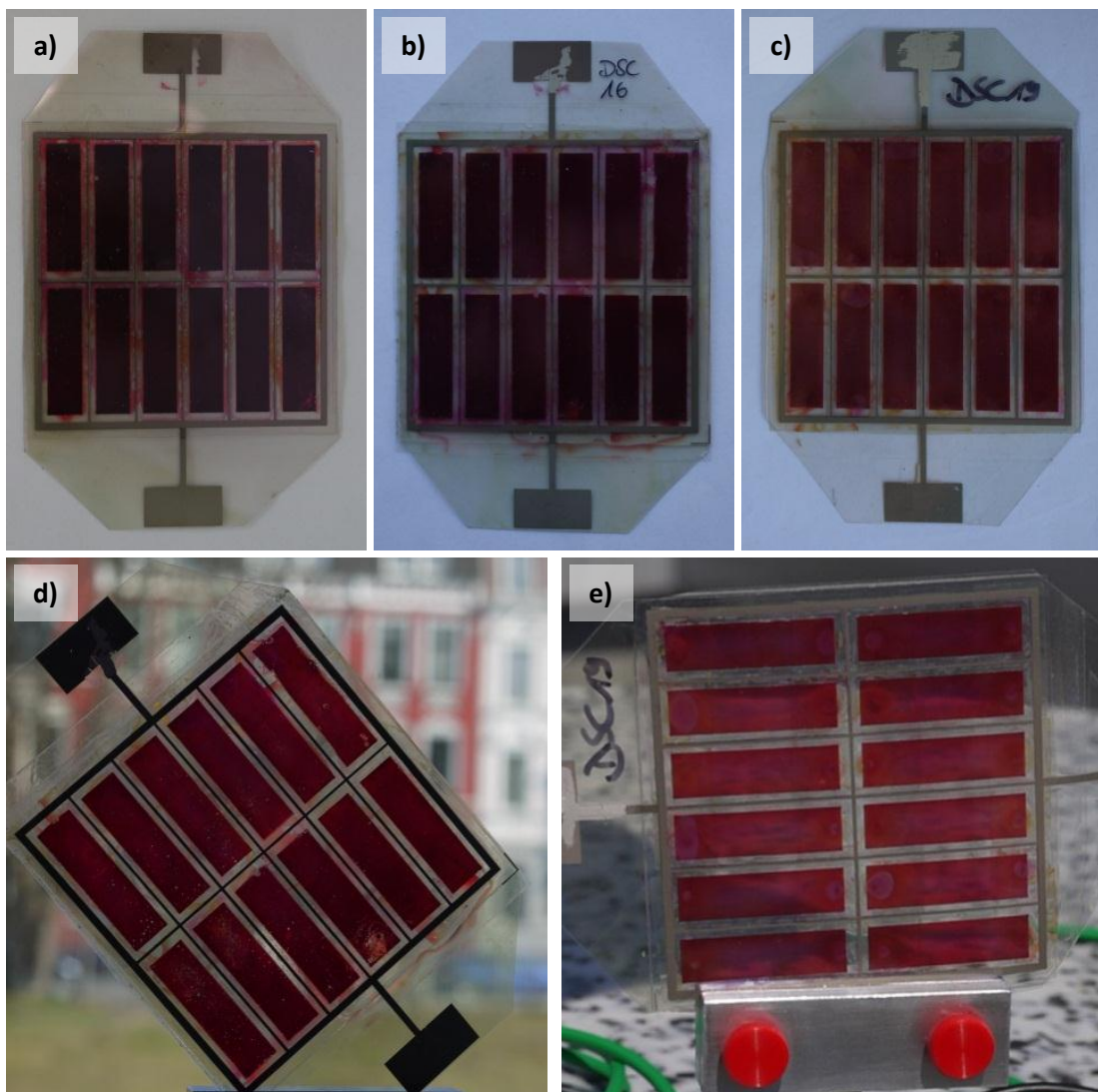


Abbildung 4-64: Fotografien der flexiblen Farbstoffsolarzellenmodule:
a) DSC15, b) & d) DSC16, c) & e) DSC19

4.2.2.2 Strom-Spannungs-Kennlinien von flexiblen Farbstoffsolarzellenmodulen

Die Aufnahme der Strom-Spannungs-Kennlinien der flexiblen Farbstoffsolarzellenmodule erfolgte unter realem Sonnenlicht, um eine gleichförmige Bestrahlung über die Modulfläche zu gewährleisten. Als Konsequenz daraus unterschieden sich die Lichtintensitäten Φ , unter denen die Kennlinien der verschiedenen Module aufgenommen wurden, teilweise deutlich. Generell wurden Kennlinien jeweils unter freiem Himmel sowie im Gebäudeinneren aufgenommen. Die Abbildungen 4-65 bis 4-67 zeigen von den drei Farbstoffsolarzellenmodulen jeweils eine Kennlinie im Gebäudeinneren und eine Kennlinie unter freiem Himmel, die zugehörigen Kenndaten sind in Tabelle 4-7 zusammengefasst. Alle in diesem Kapitel angegebenen Stromdichten sowie die resultierenden Wirkungsgrade beziehen sich auf die designierte Bestrahlungsfläche der Module von $34,56 \text{ cm}^2$.

Bei geringen Lichtintensitäten Φ zeigen die Kennlinien aller drei Module ein Diodenverhalten. Bei hohen Lichtintensitäten nähert sich die Kennlinienform in allen Fällen einer Geraden und damit einem Füllfaktor von 25 % an. Auf die Ursache hierfür wird ab Seite 165 eingegangen.

Folglich werden die höchsten Wirkungsgrade bei geringer Lichtintensität erreicht. Die Solarzellenmodule DSC15 und DSC16 erreichen mit dem höher leitfähigen Photoanodensubstrat und der höheren ZnO-Schichtdicke mit 1,86 % bzw. 2,58 % bessere Wirkungsgrade η als das Solarzellenmodul DSC19 mit 0,94 %. Auch bei hohen Lichtintensitäten, wo von allen Modulen geringere Wirkungsgrade erreicht werden, sind die Module DSC15 und DSC16 dem Modul DSC19 überlegen.

Den deutlichsten Unterschied der Kennlinien des Moduls DSC19 zu den Kennlinien der beiden anderen Module stellt der deutlich geringere Photostrom dar, der von diesem Modul erreicht wird. Unter jeweils ähnlichen Lichtintensitäten ist die Kurzschlussstromdichte J_{sc} des Moduls DSC19 bei geringer Lichtintensität ca. 50 % geringer und bei hoher Lichtintensität ca. 75 % geringer als bei den Modulen DSC15 bzw. DSC16.

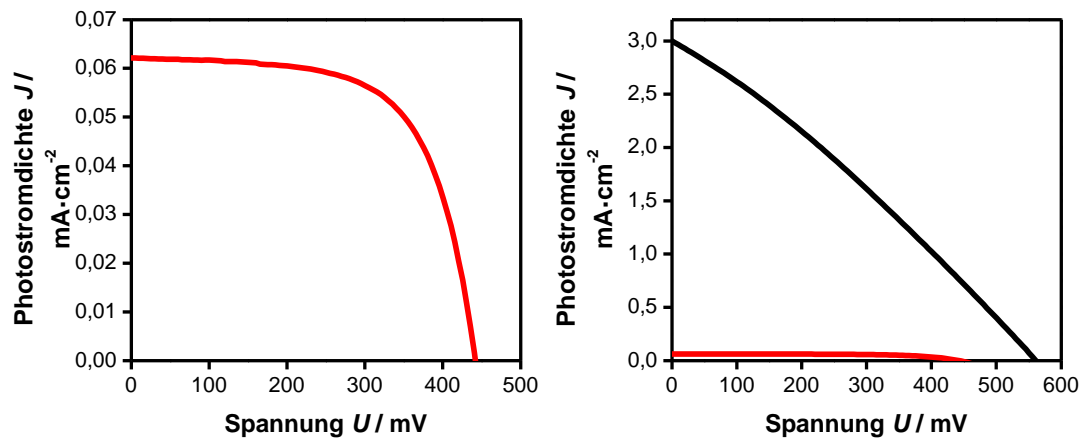


Abbildung 4-65: Kennlinien des flexiblen Farbstoffsolarzellenmoduls DSC15 unter verschiedenen Bestrahlungssituationen: $\Phi = 9,48 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ (—), $\Phi = 456,4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ (—).

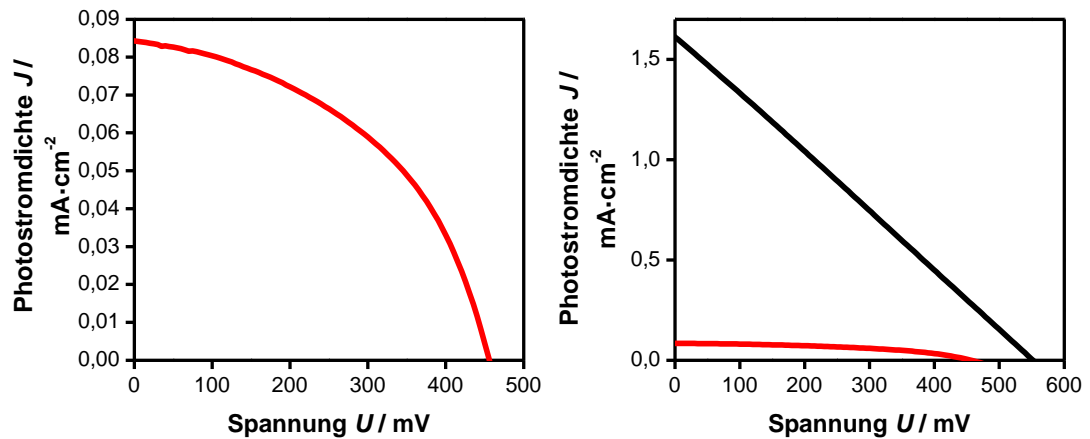


Abbildung 4-66: Kennlinien des flexiblen Farbstoffsolarzellenmoduls DSC16 unter verschiedenen Bestrahlungssituationen: $\Phi = 6,86 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ (—), $\Phi = 776,86 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ (—).

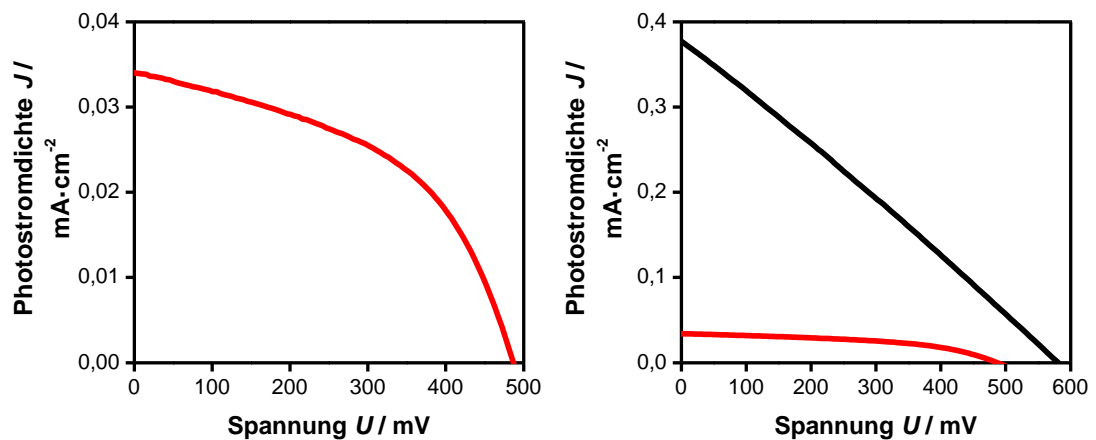


Abbildung 4-67: Kennlinien des flexiblen Farbstoffsolarzellenmoduls DSC19 unter verschiedenen Bestrahlungssituationen: $\Phi = 8,39 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ (—), $\Phi = 956,43 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ (—).

Tabelle 4-7: Kenndaten der flexiblen Farbstoffsolarzellenmodule unter verschiedenen Bestrahlungssituationen

	DSC15	DSC16	DSC19
$\Phi_{\text{niedrig}} / \text{W}\cdot\text{m}^{-2}$	9,48	6,86	8,39
$T_{\text{Modul}} / ^\circ\text{C}$	19	27	24
$J_{\text{SC}} / \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	0,062	0,084	0,034
$U_{\text{OC}} / \text{mV}$	441	455	487
$J_{\text{MPP}} / \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	0,053	0,056	0,023
$U_{\text{MPP}} / \text{mV}$	335	315	342
$FF / \%$	64,53	46,17	47,68
$\eta / \%$	1,86	2,58	0,94
$\Phi_{\text{hoch}} / \text{W}\cdot\text{m}^{-2}$	456,43	776,86	956,43
$T_{\text{Modul}} / ^\circ\text{C}$	18	27	36
$J_{\text{SC}} / \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	3,00	1,61	0,377
$U_{\text{OC}} / \text{mV}$	561	554	583
$J_{\text{MPP}} / \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	1,64	0,813	0,189
$U_{\text{MPP}} / \text{mV}$	295	277	307
$FF / \%$	28,79	25,26	26,37
$\eta / \%$	1,06	0,29	0,06

Einen leichter erfassbaren Überblick über die Abhängigkeit der Kenndaten von der Lichtintensität Φ – ergänzt mit weiteren Messwerten – liefert Abbildung 4-68.

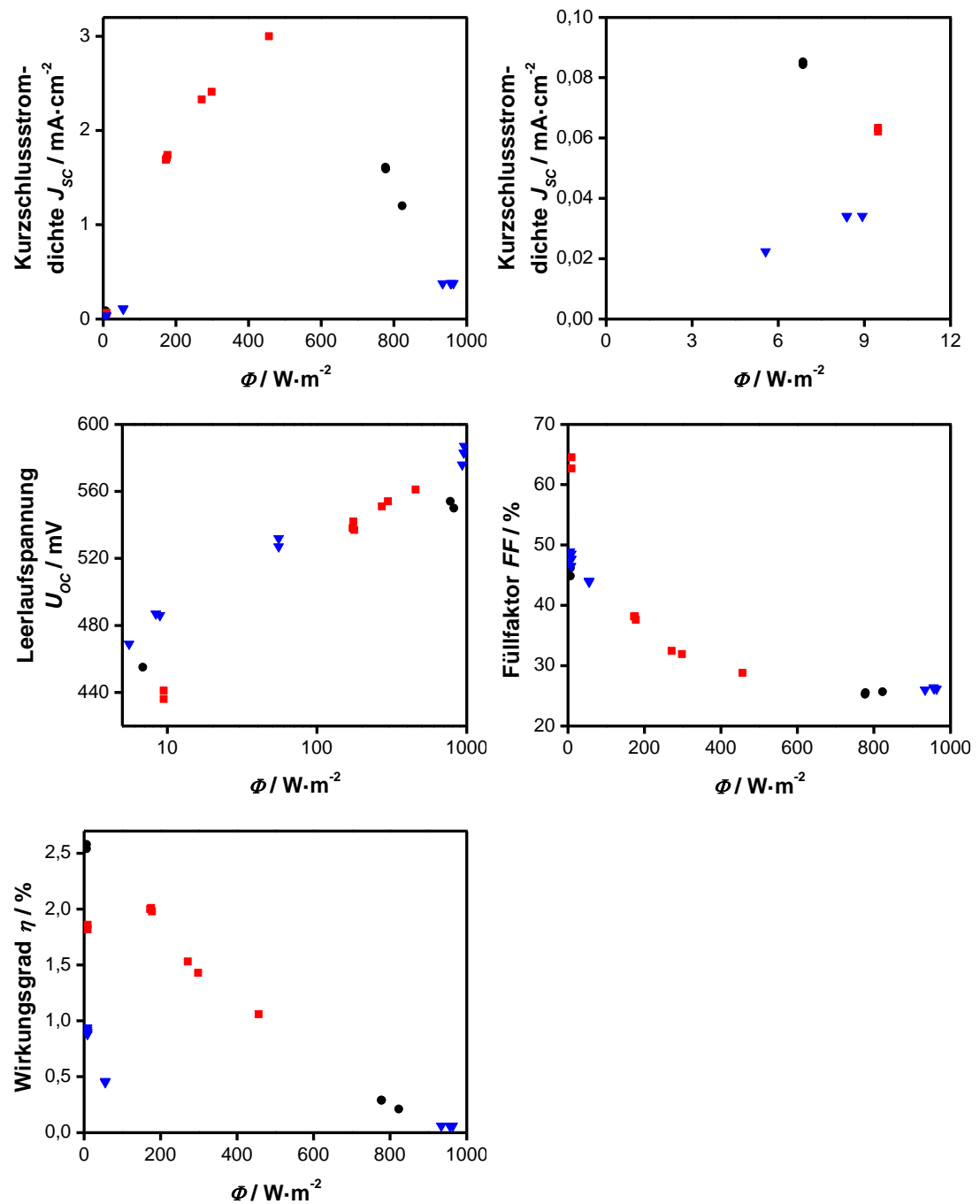


Abbildung 4-68: Kenndaten der flexiblen Farbstoffsolarzellenmodule in Abhängigkeit von der Bestrahlungssituation: DSC15 (■), DSC16 (●), DSC19 (▼).

Die Kurzschlussstromdichte J_{sc} des Moduls DSC15 steigt nahezu linear mit steigender Lichtintensität. Dieser Trend wird durch das Modul DSC16 mit identischen Spezifikationen bei Lichtintensitäten Φ über $700 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ nicht bestätigt, da hier eine fallende Kurzschlussstromdichte beobachtet wird. Zwischen 500 und $700 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ scheint möglicherweise ein Maximalwert der Kurzschlussstromdichte für diesen Modultyp

erreicht zu werden, was aufgrund der begrenzten Datenmenge allerdings lediglich eine Spekulation darstellt. Eine Kurzschlussstromdichte von über $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, wie sie vergleichbare kleinformatische Farbstoffsolarzellen bei einer Lichtintensität Φ von $1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ zeigen, kann somit mit diesen Modulen nicht erreicht werden. Die Kurzschlussstromdichte des Moduls DSC19 liegt, wie bereits erwähnt, in beiden Intensitätsbereichen unter denen der Module DSC15 und DSC16. Bei geringer Lichtintensität ist dies höchstwahrscheinlich auf die geringere Schichtdicke und damit die geringere Menge an adsorbiertem Sensibilisatorfarbstoff zurückzuführen. Bei hoher Lichtintensität kann sich zusätzlich der höhere Flächenwiderstand des Photoanoden-substrats verstärkt auswirken. Dies wird weiter unten eingehender diskutiert.

Die Leerlaufspannung U_{oc} wird erwartungsgemäß weitaus geringer von der Lichtintensität Φ beeinflusst als die Kurzschlussstromdichte J_{sc} . Die einzelnen Module zeigen sehr vergleichbare Verläufe der Leerlaufspannung, die einen Bereich von ca. 440 bis 590 mV umfassen und einem logarithmischen Zusammenhang entsprechen. Dies hängt, wie in Abschnitt 2.3.2 erläutert, mit der Abhängigkeit des Fermi-Niveaus von der Elektronenkonzentration im Halbleiter zusammen. Die Leerlaufspannungen bei hohen Lichtintensitäten sind vergleichbar mit den von kleinformatischen ZnO-basierten Farbstoffsolarzellen allgemein erreichten Leerlaufspannungen.

Für den Füllfaktor FF ist bei allen drei Modulen ein starker Abfall mit steigender Lichtintensität zu beobachten. Kombiniert mit der bei hohen Lichtintensitäten abfallenden Kurzschlussstromdichte J_{sc} führt dies bei allen Modulen zu einem mit steigender Lichtintensität sinkenden Wirkungsgrad η . Für eine Lichtintensität von $1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ kann für alle Module ein Wirkungsgrad deutlich unter 1 % abgeschätzt werden.

Die mit der Aufskalierung von Farbstoffsolarzellen einhergehende Verringerung des Füllfaktors ist ein allgemein bekanntes Problem, das durch zu hohe Serienwiderstände R_s verursacht wird. Der Serienwiderstand wird in erster Linie durch den Substratwiderstand, aber auch durch den Widerstand der Leiterbahnen und des Elektrolyten bestimmt. Die Abhängigkeit des Füllfaktors vom Serienwiderstand bzw. speziell vom Substratwiderstand wurde sowohl theoretisch beschrieben^[55,83,147] als auch in der Praxis für glasbasierte^[148,149] und kunststofffolienbasierte^[85] Farbstoffsolarzellen beobachtet.

Wie in Abschnitt 2.3.9 beschrieben, bewirkt der Serienwiderstand einen ohmschen Spannungsabfall, der proportional zum fließenden Strom ist. Die resultierende Verlustleistung besitzt eine quadratische Abhängigkeit vom fließenden Strom. Sie wirkt sich in erster Linie auf den Füllfaktor und damit den Wirkungsgrad aus. Da mit steigender Lichtintensität der erzeugte Photostrom zunimmt, nimmt auch die Bedeutung des ohmschen Spannungsabfalls zu. Wenn sich der Füllfaktor einem Wert von 25 % nähert, wird auch die erreichbare Kurzschlussstromdichte J_{sc} zunehmend beeinträchtigt.^[55,82,149] Aus diesem Grund sind auch bei glasbasierten Farbstoffsolarzellenmodulen, deren Substrate geringe Flächenwiderstände als die verwendeten Foliensub-

strate aufweisen, Leiterbahnen notwendig, um die ohmschen Verluste zu reduzieren.^[149]

Die Serienwiderstände R_S aller drei Module scheinen folglich zu hoch zu sein. Es ist davon auszugehen, dass das Modul DSC19 den größten Serienwiderstand besitzt, da die Photoanode auf einem ITO-PET-Foliensubstrat mit einem Flächenwiderstand von $50 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ basiert. Die Photoanodensubstrate der beiden anderen Module besitzen hingegen einen Flächenwiderstand von $15 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$, ebenso wie alle verwendeten Gegen-elektrodensubstrate.

Dazu, dass der Serienwiderstand trotz der verwendeten Silberleitbahnen anscheinend zu hoch ist, können mehrere Effekte beitragen: Die Flächenwiderstände der verwendeten Foliensubstrate sind mindestens doppelt so hoch wie die von FTO-Glassubstraten; des Weiteren können Silberleitbahnen, die wie in diesem Fall bei niedrigen Temperaturen hergestellt werden, hohe Kontaktwiderstände an den Grenzflächen zur ITO-Schicht aufweisen.^[85] Diese wurden experimentell allerdings nicht bestimmt. Auch der gegenüber den kleinformatischen Farbstoffsolarzellen verdoppelte Elektrodenabstand könnte in Form eines erhöhten Elektrolytwiderstandes einen Einfluss haben.

4.2.2.3 Impedanzmessungen von flexiblen Farbstoffsolarzellenmodulen

In Abbildung 4-69 sind beispielhaft die Impedanzspektren der drei untersuchten Module bei einer Spannung von 300 mV aufgetragen.

Die Impedanzspektren der Module DSC15 und DSC16 weisen die typischen drei Halbkreise auf, wie sie auch bei der kleinformatischen Farbstoffsolarzelle mit elektrochemisch abgeschiedener ZnO-Schicht zu beobachten waren. Der mittlere Halbkreis, der durch die Impedanz der porösen ZnO-Schicht bestimmt wird, dominiert dabei und überlagert die anderen beiden Halbkreise teilweise. Beim Anfitten der Spektren wurde so vorgegangen wie bei den kleinformatischen Farbstoffsolarzellen, also ohne Berücksichtigung der Warburg-Impedanz und unter Verwendung der Fitparameter des ersten Halbkreises bei der höchsten Spannung zum Anfitten bei den übrigen Spannungen. Beim Vergleich der beiden aufgetragenen Spektren der Module DSC15 und DSC16 fällt auf, dass das Spektrum des Moduls DSC15 zu niedrigeren Realteilen der Impedanz verschoben ist und insgesamt niedrigere Impedanzbeiträge aufweist.

Das Impedanzspektrum des Moduls DSC19 zeigt eine atypische Form, die auch bei den übrigen gemessenen Spannungen im Wesentlichen gegeben ist: Das Spektrum schneidet bei hohen Frequenzen nicht die x-Achse, außerdem ist die Ausprägung der Halbkreise ungewöhnlich, da bei Spannungen von 300-550 mV der rechte Halbkreis größer als der mittlere Halbkreis ist. Üblicherweise ist der mittlere Halbkreis, der auf der Impedanz der ZnO-Schicht beruht, größer als die beiden anderen Halbkreise. Bei Spannungen unter 200 mV überlagern sich die zwei Halbkreise so stark, dass sie nicht mehr einzeln aufgelöst werden.

Es kann vermutet werden, dass der rechte Halbkreis im Impedanzspektrum des Moduls DSC19 auf einen Übergangswiderstand zurückzuführen ist, durch den die Warburg-Impedanz der Diffusion im Elektrolyten überdeckt wird. Da der rechte Halbkreis keine Spannungsabhängigkeit zeigt, wie es im Falle eines Übergangswiderstands zur ZnO-Schicht zu vermuten wäre, erscheint ein Übergangswiderstand zwischen ITO-Schicht und Silberleitbahnen plausibel. Dieser könnte durch den hohen Flächenwiderstand der als Photoanodensubstrat verwendeten ITO-PET-Folie OCTM50 von $50 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ verursacht sein. Aufgrund der starken Überlagerung des mittleren Halbkreises durch den rechten Halbkreis und die nicht zweifelsfrei mögliche Zuordnung der Halbkreise erscheint ein Anfitzen der Spektren des Moduls DSC19 an ein Ersatzschaltbild nicht sinnvoll.

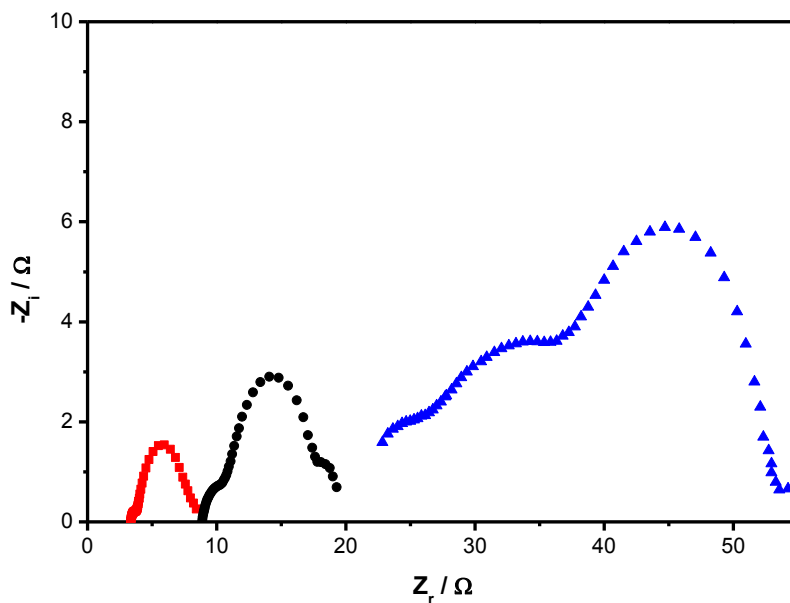


Abbildung 4-69: Impedanzspektren der flexiblen Farbstoffsolarzellenmodule bei einer Spannung von 300 mV: DSC15 (■), DSC16 (●), DSC19 (▼).

Im Folgenden werden die Größen, die aus dem Anfitzen der Impedanzspektren der Module DSC15 und DSC16 erhaltenen wurden, im Vergleich zu denen der kleinformatigen Farbstoffsolarzelle mit elektrochemisch abgeschiedener ZnO-Schicht dargestellt. Diese basiert auf FTO-Glassubstraten. Mit Ausnahme des Serienwiderstands R_S werden alle Größen flächen- und schichtdickennormalisiert angegeben.

Es ist zu beachten, dass die Impedanzspektren der Module bei einer Lichtintensität von ca. $550 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ aufgenommen wurden, um eine möglichst homogene Bestrahlung zu erreichen. Die Impedanzspektren der kleinformatigen Solarzelle wurden hingegen bei einer Lichtintensität von $1000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ gemessen. Dadurch ist die direkte Vergleichbarkeit der Werte eingeschränkt, zumindest können jedoch Aussagen darüber getroffen werden, ob die Trends und Größenordnungen der erhaltenen Werte zwischen der kleinformatigen Zelle und den Modulen vergleichbar sind.

Die in Abbildung 4-70 dargestellten Serienwiderstände R_s stellen die Absolutwerte der Widerstände dar. Eine Flächennormierung ist bei den Modulen nicht sinnvoll, da die Leitfähigkeit der Substrate aufgrund der Silberleitbahnen über die Substratfläche betrachtet sehr inhomogen ist. Gleichwohl muss bei der Interpretation der erhaltenen Serienwiderstände die unterschiedliche Größe von kleinformatischen Solarzellen und Modulen berücksichtigt werden, da sich dadurch die erzeugten Photoströme und damit auch die mit dem Serienwiderstand verbundenen Spannungsabfälle deutlich unterscheiden.

Das Modul DSC16 weist mit ca. 8Ω einen höheren Serienwiderstand auf als das Modul DSC15 mit ca. $3,3 \Omega$. Dieser Unterschied zwischen den eigentlich spezifikationsgleichen Modulen ist damit zu erklären, dass das Modul DSC16 eine Beschädigung an einer der beiden äußeren Kontaktierungsflächen aufwies. Diese musste mit Silberleitlack beseitigt werden, was anscheinend nicht zufriedenstellend gelang. Damit erklären sich auch die etwas geringeren Füllfaktoren des Moduls DSC16 im Vergleich zum Modul DSC15. Der Serienwiderstand des Moduls DSC19 kann, auch wenn ein Anfitten der Spektren nicht möglich war, anhand der Spektrenverläufe auf ca. 20Ω abgeschätzt werden.

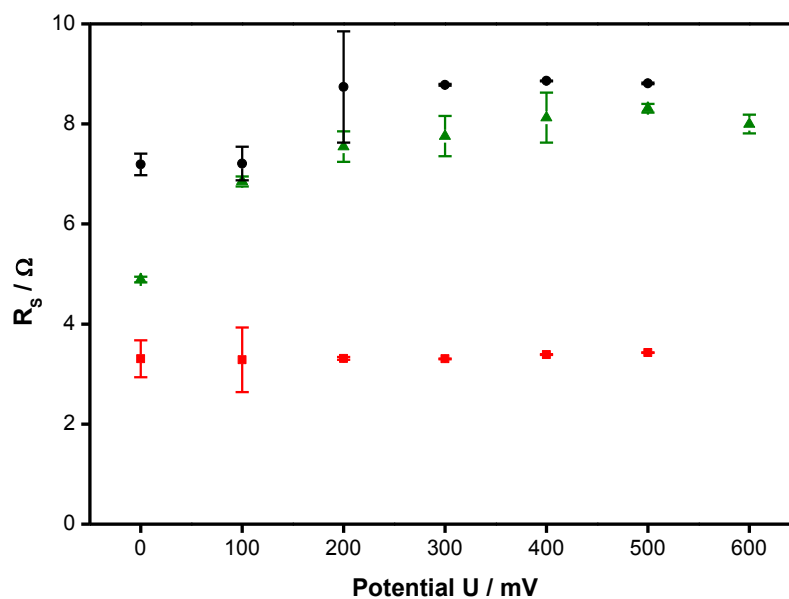


Abbildung 4-70: Serienwiderstand R_s von flexiblen Farbstoffsolarzellenmodulen im Vergleich mit kleinformatiger Solarzelle: Modul DSC15 (■), Modul DSC16 (●), kleinformatische Solarzelle basierend auf FTO-Glassubstrat (▲).

Im Vergleich zum Serienwiderstand der kleinformatischen Solarzelle von ca. 7Ω sind die Serienwiderstände aller Module bezogen auf ihre größere Fläche deutlich zu hoch. Da in den Modulen signifikant höhere Ströme erzeugt werden, die dementsprechend größere Spannungsabfälle erzeugen, sollten die Module deutlich geringere Serienwiderstände aufweisen als die kleinformatische Solarzelle.

Für ein FTO-glasbasiertes Modul – bestehend aus zwei intern in Reihe geschalteten Zellen – mit einer Fläche von 100 cm^2 wurde beispielsweise ein Serienwiderstand von nur $0,44 \Omega$ berichtet.^[41]

Somit bestätigt sich auch die im vorhergegangenen Abschnitt geäußerte Interpretation zur Ursache der niedrigen Füllfaktoren bei hohen Lichtintensitäten. Bei hohen Lichtintensitäten wird die Form der Strom-Spannungs-Kennlinien durch das Widerstandsverhalten der Module dominiert, so dass die Kennlinien das Verhalten eines ohmschen Widerstands zeigen. Dies lässt sich auch anhand der Widerstände illustrieren, die sich anhand der linearen Kennlinien mit Füllfaktoren von ca. 25 % (sh. Abbildungen 4-65 bis 4-67) berechnen lassen: Wird der Quotient aus Leerlaufspannung U_{oc} und Kurzschlussstrom I_{sc} gebildet, so ergibt sich für das Modul DSC15 ein Widerstand von $5,41 \Omega$, für das Modul DSC16 ein Widerstand von $9,95 \Omega$ und für das Modul DSC19 ein Widerstand von $44,7 \Omega$, was dem Trend der impedanzspektroskopisch ermittelten Serienwiderstände R_S entspricht.

Betrachtet man die Photostromdichte J_{sc} von ca. $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, die ein Modul idealerweise bei einer Lichtintensität von $1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ erreichen sollte, so würde dies bei der gegebenen aktiven Fläche einem Stromfluss von ca. 350 mA entsprechen. Um den Spannungsabfall beispielsweise auf 10 mV zu begrenzen, dürfte der Serienwiderstand R_S $0,03 \Omega$ nicht überschreiten, für einen Spannungsabfall von 50 mV müsste der Serienwiderstand noch auf $0,14 \Omega$ begrenzt sein. Folglich müsste bei Beibehaltung der Parallelschaltung der Einzelzellen der Serienwiderstand deutlich verringert werden, um den Füllfaktor und die Leistung der Module bei hohen Lichtintensitäten zu erhöhen.

Basierend auf den ermittelten hohen Serienwiderständen wäre die Kenntnis der Kontaktwiderstände zwischen den ITO-Schichten und den Silberleitbahnen hilfreich, die wie berichtet hoch sein können, wenn die Leitbahnen bei niedrigen Temperaturen gedruckt werden.^[85] Sollten sich dies im vorliegenden Fall bestätigen, wäre die Entwicklung bzw. Evaluation neuer Silberdruckpasten ein wichtiger Ansatzpunkt zur Verbesserung der Leistungsfähigkeit der Module.

Neben den Beiträgen von Substrat- und Leiterbahnenwiderständen zum Serienwiderstand R_S hat auch der Elektrolytwiderstand R_W einen Einfluss. Gegenüber den kleinformatischen Solarzellen ist dieser in den Modulen aufgrund des vergrößerten Elektrodenabstands näherungsweise verdoppelt. Dies haben exemplarisch durchgeführte Auswertungen der Warburg-Impedanz gezeigt.

Abbildung 4-71 zeigt die chemischen Kapazitäten c_μ der untersuchten Zellen. Die ZnO-Schicht des Moduls DSC15 weist eine zur ZnO-Schicht der kleinformatischen Solarzelle vergleichbare Kapazität auf. Die ZnO-Schicht des Moduls DSC16 besitzt im Vergleich dazu eine etwas geringere Kapazität, die sich aber noch in der gleichen Größenordnung befindet.

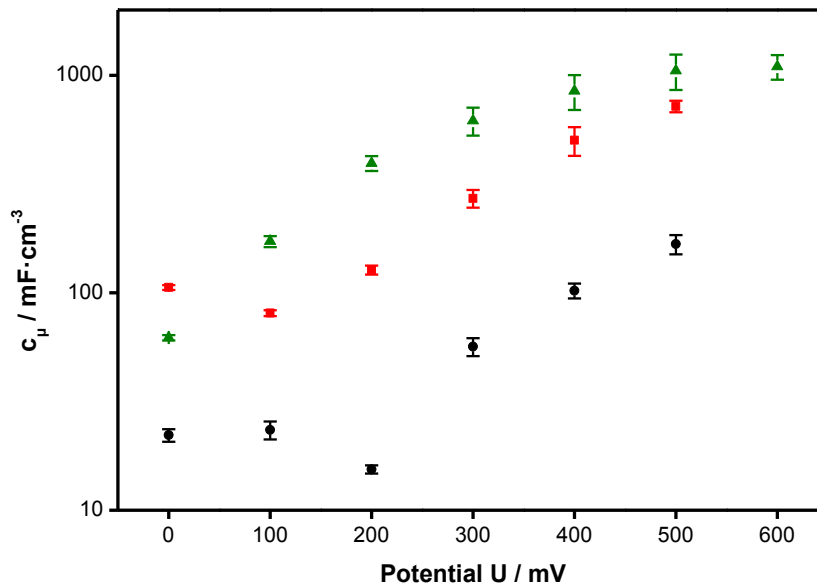


Abbildung 4-71: Chemische Kapazität c_μ von flexiblen Farbstoffsolarzellenmodulen im Vergleich mit kleinformatiger Solarzelle: Modul DSC15 (■), Modul DSC16 (●), kleinformatige Solarzelle basierend auf FTO-Glassubstrat (▲).

Die in Abbildung 4-72 dargestellten Rekombinationswiderstände r_{rec} zeigen eine gute Übereinstimmung dieser Größe zwischen den ZnO-Schichten der beiden Modulen DSC15 und DSC16. Sie weisen bei vergleichbarem Verlauf einen höheren Rekombinationswiderstand auf als die ZnO-Schicht der kleinformatigen Solarzelle. Hierfür dürfte in erster Linie die höhere Lichtintensität verantwortlich sein, der die kleinformatige Solarzelle während der Messung ausgesetzt war. Dadurch wurden eine höhere Elektroneninjektion in das ZnO und damit eine verstärkte Rekombination induziert.

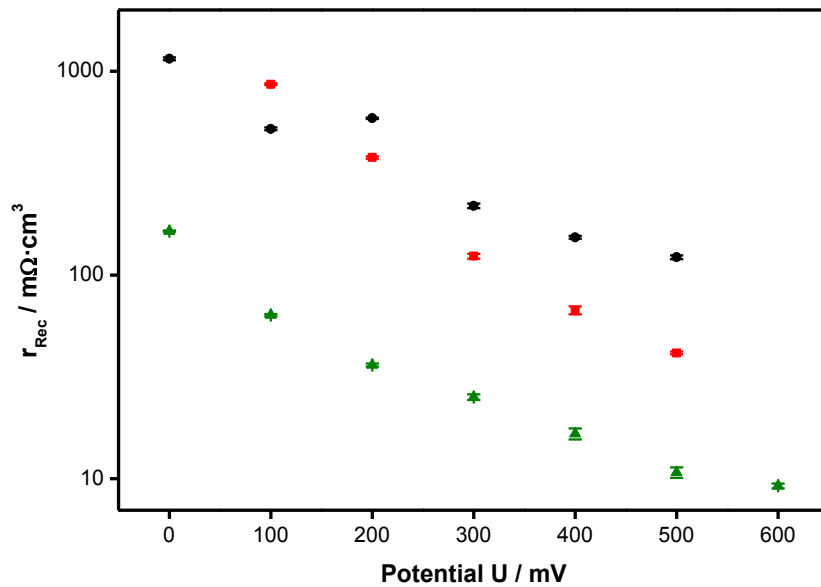


Abbildung 4-72: Rekombinationswiderstand r_{rec} von flexiblen Farbstoffsolarzellenmodulen im Vergleich mit kleinformatiger Solarzelle: Modul DSC15 (■), Modul DSC16 (●), kleinformatige Solarzelle basierend auf FTO-Glassubstrat (▲).

Die Bestimmung der Transportwiderstände war bei der Auswertung der Impedanzspektren der kleinformatigen Solarzellen großen Fehlern und Unsicherheiten unterworfen (sh. Abschnitt 4.2.1.3). Bei der Auswertung der Spektren der Module mussten die bei Spannungen unterhalb von 300 mV erhaltenen Transportwiderstände verworfen werden, da auch hier das Anfitzen mit großen Fehlern behaftet war. Ein Vergleich der Transportwiderstände r_{tr} der ZnO-Schichten der Module mit denen der ZnO-Schicht der kleinformatigen Solarzelle ist aufgrund der großen Fehlerbereiche der Letzteren nicht sinnvoll. Das Modul DSC16 weist etwas höhere Transportwiderstände der ZnO-Schicht auf als das Modul DSC15. Dies korreliert möglicherweise mit der geringeren chemischen Kapazität c_{μ} , die für die ZnO-Schicht des Moduls DSC16 festgestellt wurde und die auf eine niedrigere Dotierung hindeutet.

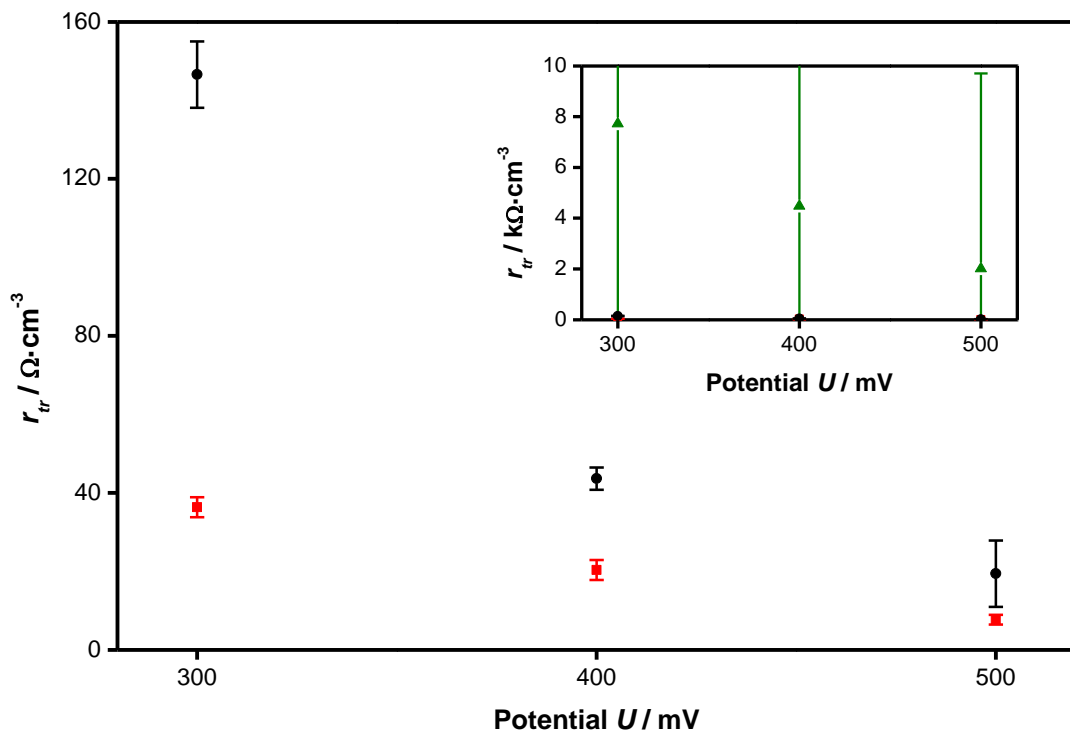


Abbildung 4-73: Transportwiderstand r_{tr} von flexiblen Farbstoffsolarzellenmodulen im Vergleich mit kleinformatiger Solarzelle: Modul DSC15 (\blacksquare), Modul DSC16 (\bullet), kleinformatige Solarzelle basierend auf FTO-Glassubstrat (\blacktriangle).

Die bei einer Spannung von 500 mV ermittelten Durchtrittswiderstände an der Gegenelektrode R_{CT} , - aufgeführt in Tabelle 4-8 - zeigen, dass der Wert der kleinformatigen Solarzelle zwischen denen der Module liegt. Die Durchtrittswiderstände aller drei Zellen sind größer als der angestrebte Wert von unter $0,5 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Tabelle 4-8: Durchtrittswiderstand an der Gegenelektrode R_{CT} bei einer Spannung von 500 mV

	DSC15	DSC16	Kleinformatige Solarzelle
$R_{CT} / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$7,3 \pm 0,4$	$29,3 \pm 2,7$	$19,2 \pm 3,8$

Der Durchtrittswiderstand in der kleinformatigen Solarzelle ist auch höher als bei den in Abschnitt 4.2.1 beschriebenen kleinformatigen Farbstoffsolarzellen mit ZnO-Siebdruckschichten – hier betragen die Durchtrittswiderstände zwischen $0,3$ und $3,2 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Dies lässt auf eine herstellungsbedingte Streuung bezüglich der Qualität der Gegenelektroden schließen. Ursächlich ist möglicherweise der Bohrprozess für das Loch zur Elektrolytbefüllung, da die eigentliche Beschichtung mittels Kathodenzerstäubung auf kleiner Fläche sehr gut reproduzierbar ist.

Der große Unterschied der Durchtrittswiderstände der Module DSC15 und DSC16 könnte auf eine schlechte Reproduzierbarkeit des Beschichtungsprozesses zurückzuführen sein. Wie bereits beschrieben, ist hier nur eine ungleichmäßige Beschichtung möglich, da der Targetdurchmesser der Anlage zur Kathodenzerstäubung kleiner ist als die Substratfläche. Weiterhin verursacht vermutlich auch hier die manuelle Bohrung der Löcher zur Elektrolytbefüllung in den Gegenelektrodensubstraten Unterschiede in den Eigenschaften der einzelnen Gegenelektroden.

4.2.2.4 Stabilität von flexiblen Farbstoffsolarzellenmodulen

Wenngleich keine explizite Studie zur Langzeitstabilität durchgeführt wurde, so musste beobachtet werden, dass die flexiblen Farbstoffsolarzellenmodule bereits wenige Tage nach ihrer Fertigung nicht mehr funktionsfähig waren.

Eine Untersuchung der Zellkomponenten nach Feststellung des Ausfalls ergab, dass visuell und rasterelektronenmikroskopisch keine Beeinträchtigungen an den ZnO-Schichten beobachtet werden konnten. Auch der Farbstoff scheint nicht in dem Maße von der ZnO-Schicht abgelöst worden zu sein, dass es den Ausfall der Module erklären würde. Somit können als Hauptursache für den Defekt der Verlust von Elektrolyt bzw. Lösungsmittel in den Einzelzellen und die Korrosion der Silberleitbahnen durch Elektrolyt, der unter die Haftklebmassen getreten ist, angenommen werden. Beides war visuell zu beobachten.

In Abbildung 4-74 a) ist anhand der orangen Färbung des iodidhaltigen Elektrolyten zu erkennen, dass dieser unter die Haftklebmassen gelaufen ist. Abbildung 4-74 b) zeigt die Korrosion einer Silberleitbahn auf einem Gegenelektrodensubstrat. In Abbildung 4-74 c) ist erkennbar, dass die Silberleitbahn aufgrund von Korrosion durch den Elektrolyten nicht mehr auf dem Photoanodensubstrat anhaftet. Die in Abbildung 4-74 d) sichtbaren Blasen in den Einzelzellen illustrieren den Elektrolyt- bzw. Lösungsmittelverlust.

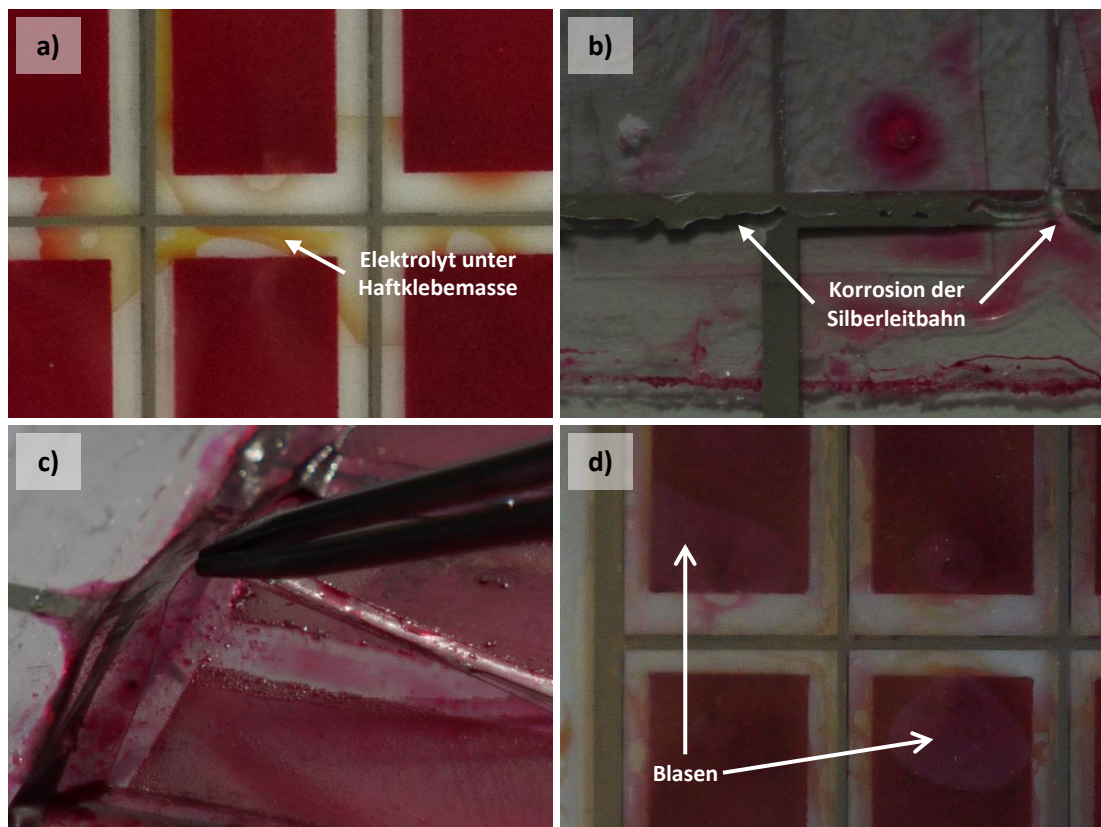


Abbildung 4-74: a) Unter Haftklebmasse gelaufener Elektrolyt, b) & c) durch Elektrolyt korrodierte Silberleitbahnen, d) Elektrolyt- bzw. Lösungsmittelverlust in den Einzelzellen

Innerhalb der Arbeitsgruppe wurden durch M.Sc. Juan Du Langzeitstabilitätsuntersuchungen mit kleinformatischen flexiblen Farbstoffsolarzellen vorgenommen, die auf vergleichbaren ZnO-Schichten, Elektrolyten, Substraten und Haftklebmassen basierten. Die kleinformatischen Solarzellen zeigten eine höhere Stabilität, wenngleich auch diese noch unzureichend war. Als Hauptursache für die Degradation wurde auch hier der Elektrolyt- bzw. Lösungsmittelverlust angenommen.^[139]

Zu einer Verbesserung der Stabilität der Module sollte eine Optimierung des Zusammenlaminierens der Elektroden führen, um einen dichten Abschluss der Zellsegmente durch die Haftklebmasse zu erreichen. Wichtig wäre dazu ein gleichmäßiger und ausreichender Druck auf die Haftklebmasse über die gesamte Fläche der Module. Flachere Silberleitbahnen könnten das erleichtern. Auch könnte eine Verbreiterung der Haftklebmassenstege hierzu vorteilhaft sein, dies würde allerdings auf Kosten der Größe der aktiven Oberfläche geschehen. Weiterhin ist die Versiegelung der Befüllungslöcher in den Gegenelektroden bisher nicht zufriedenstellend gelöst. Verbesserte Klebmassen zur Erhöhung der Modulstabilität werden von der Firma tesa SE bereits entwickelt, wurden aber nicht mehr untersucht.

Förderlich für die Langzeitstabilität wären auch Elektrolytsysteme mit geringerem Dampfdruck wie z.B. solche, die auf ionischen Flüssigkeiten basieren. In o.g. Langzeitstabilitätsstudie haben Elektrolyte mit ionischen Flüssigkeiten zwar insgesamt niedrigere Wirkungsgrade, dafür aber höhere Langzeitstabilitäten gezeigt.^[139]

Auf einer längeren Zeitskala könnte sich auch die im Vergleich zu TiO_2 geringere chemische Stabilität von ZnO als problematisch für die Stabilität der Solarzellen erweisen.

4.2.2.5 Schlussfolgerungen

Die generelle Funktionsfähigkeit der flexiblen Farbstoffsolarzellenmodule mit einer designierten Bestrahlungsfläche von $34,56 \text{ cm}^2$ wurde demonstriert. Die besten Ergebnisse wurden dabei mit Modulen erreicht, deren Elektroden auf ITO-PET-Folien-substraten LR15 mit einem Flächenwiderstand von $15 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ basieren. Die ZnO -Schichten auf den Photoanodensubstraten dieser Module haben eine Schichtdicke von ca. $9,5 \mu\text{m}$.

Während bei geringen Lichtintensitäten respektable Wirkungsgrade von bis zu $2,6 \%$ erreicht wurden, war bei hohen Lichtintensitäten ein deutlicher Abfall der Füllfaktoren und Wirkungsgrade zu beobachten. Bei Lichtintensitäten, die der unter Standardbedingungen vorgegebenen Lichtintensität von $1000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ nahekamen, wurden nur Wirkungsgrade von maximal $0,3 \%$ erhalten.

Hauptursache für die nicht zufrieden stellende Leistung der Module bei hoher Lichtintensität sind die zu hohen Serienwiderstände, die hohe Spannungsabfälle verursachen. Auch ist die Leistungsfähigkeit der Gegenelektroden unzureichend.

Ausgehend von den Auswertungen der impedanzspektroskopischen Messungen konnte gezeigt werden, dass die in der Miniplant-Anlage abgeschiedenen ZnO -Schichten vergleichbare chemische Kapazitäten, Rekombinations- und Transportwiderstände besitzen wie kleinformatige ZnO -Schichten, die an rotierenden Scheibenelektroden abgeschieden wurden.

Die beiden spezifikationsgleichen Module DSC15 und DSC16 stimmen in ihren Kenn-daten und den mittels Impedanzspektroskopie gewonnenen Größen verhältnismäßig gut überein. Somit scheinen die Fertigung der einzelnen Komponenten und das Zusammenfügen der Module reproduzierbar zu sein.

Das Modul DSC19 weist im Vergleich zu den beiden anderen Modulen schlechtere Kenn-daten auf, wie es aufgrund des höheren Widerstands des Photoanodensubstrats und der geringeren ZnO -Schichtdicke auch zu erwarten gewesen war.

Um höhere Wirkungsgrade der Module bei hohen Lichtintensitäten zu erreichen, könnten die Serienwiderstände der Module durch verschiedene Maßnahmen verringert werden. Hilfreich wären höher leitfähige Substrate, wobei im Rahmen dieser Arbeit untersuchte ITO-PET-Folien-substrate mit Flächenwiderständen von $10 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ sich als ungeeignet erwiesen haben, da sie u.a. Probleme bei der Reproduzierbarkeit der elek-

trochemischen ZnO-Abscheidung verursachten. Möglich wäre auch die Verwendung von inerten gut leitfähigen Metallfolien für eine der Elektroden, durch die allerdings die Semitransparenz verloren gehen würde. Weiterhin könnte das Substratlayout dahingehend verändert werden, dass die aktiven Flächen weiter verschmälert werden. Die Leitfähigkeit der Silberleitbahnen könnte durch eine höhere Schichtdicke verbessert werden.^[46] Dies würde allerdings unter Umständen erzwingen, dass die Stärke der Haftklebmassen weiter erhöht wird. Würden entsprechende Messungen zeigen, dass der Kontaktwiderstand zwischen Silber und ITO hoch ist, könnte die Verwendung anderer Silberdruckpasten evaluiert werden.^[85]

Eine weitere Möglichkeit, um den Spannungsabfall der Module zu verringern, wäre eine Reihenschaltung der Einzelzellen (sh. Abschnitt 2.3.9), wodurch die Stromstärke zu Gunsten der Spannung verringert werden würde. Die Widerstände der in Reihe geschalteten Segmente würden sich dadurch zwar addieren, durch die quadratische Proportionalität der Verlustleistung zum Strom wären insgesamt jedoch eine verringerte Verlustleistung und damit ein verbesserter Füllfaktor zu erwarten. Auch der mit einer Konfiguration in Reihenschaltung verbundene Verlust an designierter Bestrahlungsfläche wäre durch den erhöhten Wirkungsgrad vernachlässigbar. Die Integration einer Reihenschaltung würde die Modulfertigung allerdings deutlich verkomplizieren.^[7,46]

Ebenfalls nicht zufrieden stellend ist die Stabilität der Module, die nur für kurze Zeit gegeben ist. Um diese zu verbessern, müsste eine verlässliche Separierung der Einzelzellen erreicht werden.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit hatte die Untersuchung verschiedener Aspekte zur Herstellung von flexiblen Farbstoffsolarzellen zum Thema. Ein besonderes Augenmerk war dabei auf die Photoanoden gerichtet, die in dieser Arbeit auf ZnO als Halbleitermaterial basierten.

Die zentrale Methode zur Herstellung von porösen ZnO-Schichten stellte die elektrochemische Abscheidung von ZnO/Eosin Y-Hybridschichten dar, die mit einer Prozesstemperatur von 70 °C eine Niedrigtemperaturmethode darstellt. Nach der Entfernung der Templatmoleküle werden ZnO-Schichten mit hoher Porosität und Quasikristallinität erhalten. Auf Glassubstraten ermöglichen derartige Schichten Farbstoffsolarzellen mit Wirkungsgraden von bis zu 5,6 %.^[9,10]

Nach dieser Methode elektrochemisch abgeschiedene ZnO-Schichten wurden mit im Siebdruck aufgetragenen ZnO-Pasten des Unternehmens Pröll KG verglichen (sh. Abschnitte 4.1.2 und 4.1.3). Neben den ZnO-Partikeln enthielten die Siebdruckschichten ein Bindemittel auf Basis eines Polyesterharzes. Die ZnO-Partikel hatten eine spezifizierte Partikelgröße von entweder 90-210 nm oder von 20 nm. Da sich das Bindemittel nicht bei Temperaturen entfernen ließ, bei denen die in dieser Arbeit verwendeten flexiblen ITO-PET-Kunststofffoliensubstrate noch beständig sind, war lediglich ein Vergleich der beiden Arten von ZnO-Schichten auf starren FTO-Glassubstraten möglich. Elektrochemisch konnten poröse ZnO-Schichten mit Schichtdicken von ca. 7-10 µm hergestellt werden. Die Hybridschichten wurden auf dünnen, aber dichten Schichten aus kompaktem ZnO abgeschieden, die ebenfalls elektrochemisch hergestellt wurden und die als Sperrschichten den Kontakt von Elektrolyt und leitfähiger Substratschicht in der Solarzelle verhindern sollten.

Die Siebdruckschichten mit ZnO-Partikelgrößen von 90-210 nm hatten, nachdem das Bindemittel durch Calcination bei 400 °C entfernt worden war, eine Schichtdicke von ca. 3,6 µm. Durch die hohe Partikelgröße besaßen die Schichten nur vergleichsweise geringe spezifische Oberflächen, was in einer geringen Farbstoffadsorption sichtbar wurde. Außerdem konnte eine schlechte Anhaftung der ZnO-Schichten auf den Substraten beobachtet werden.

Im Gegensatz dazu bestanden die Siebdruckschichten mit ZnO-Partikelgrößen von 20 nm zwar aus deutlich kleineren Partikeln, wiesen aber nach der Calcination eine sehr inhomogene Struktur auf. Die ZnO-Nanopartikel bedeckten die Substrate nur unvollständig in sehr dünnen Schichten, daneben fanden sich sehr große Agglomerate der Nanopartikel. Mehrfach (maximal dreifach) gedruckte Schichten wiesen mehr ZnO-Material auf, die wesentlichen Eigenschaften änderten sich dadurch allerdings nicht. In der Folge adsorbierte der Sensibilisatorfarbstoff auf diesen ZnO-Schichten sehr ungleichmäßig.

Die Charakterisierung von Farbstoffsolarzellen, die mit den beschriebenen kleinformatigen ZnO-Schichten mit einer aktiven Fläche von 1,33 cm² auf FTO-Glassubstraten gefertigt wurden (sh. Abschnitt 4.2.1), ergab den höchsten Wirkungsgrad ($\eta = 2,13\%$) für die Solarzelle mit elektrochemisch abgeschiedener ZnO-Schicht, gefolgt von der Solarzelle mit siebgedruckter ZnO-Schicht mit Partikelgrößen von 90-210 nm ($\eta = 0,68\%$). Nochmals geringer waren die Wirkungsgrade der Solarzellen mit Siebdruckschichten mit 20 nm-Partikeln ($\eta = 0,10-0,27\%$). Die Kennlinien unterschieden sich signifikant in den erreichten Photostromdichten. Die geringen Photostromdichten der Solarzellen mit siebgedruckten Schichten sind auf die geringere bzw. sehr ungleichmäßige Farbstoffbeladung zurückzuführen, was als Hauptursache für die geringen Wirkungsgrade angesehen werden kann.

Weitergehende impedanzspektroskopische Untersuchungen deuten darauf hin, dass die Siebdruckschichten prinzipiell vorteilhaftere chemische Kapazitäten und Rekombinationswiderstände aufweisen als elektrochemisch abgeschiedene Schichten. Messungen mittels intensitätsmodulierter Photostrom- und Photospannungsspektroskopie zeigten dagegen für die Siebdruckschicht mit Partikelgrößen von 90-210 nm lange Transportzeiten und kurze Lebensdauern der in das ZnO injizierten Elektronen. Bei den Siebdruckschichten mit 20 nm-Partikeln gab es Hinweise auf zwei verschiedene Transportwege in den Schichten: Mutmaßlich ergaben sich für injizierte Elektronen in den großen ZnO-Agglomeraten sehr lange Transportzeiten und in den sehr dünnen Schichtbereichen Transportzeiten, die mit denen in elektrochemisch abgeschiedenen Schichten vergleichbar sind.

Durch die sehr unterschiedlichen Schichtdicken, Partikelgrößen und auch Schicht-homogenitäten ist die Relevanz dieser Ergebnisse bezüglich der Eignung von ZnO-Siebdruckschichten für Farbstoffsolarzellen allerdings begrenzt. Für einen aussagekräftigen Vergleich wären homogene ZnO-Siebdruckschichten notwendig, die bei einer zu den elektrochemisch abgeschiedenen Schichten vergleichbaren Schichtdicke eine hohe spezifische Oberfläche aufweisen.

Darüber hinaus wäre es für die Realisierung von flexiblen Farbstoffsolarzellen auf Basis von Kunststofffolien erforderlich, ZnO-Siebdruckpasten zu entwickeln, deren Pastenbestandteile sich mit Ausnahme des ZnO bei niedrigen Temperaturen entfernen ließen. Eine solche Siebdruckpaste ist aktuell nicht bekannt.

Als Fazit lässt sich ziehen, dass die elektrochemische Abscheidung von ZnO/Eosin Y-Hybridschichten eine praktikable Methode darstellt, um poröse ZnO-Schichten auf Kunststofffoliensubstrate als Komponenten für flexible Farbstoffsolarzellen aufzubringen.

Eine weitere Zielsetzung dieser Arbeit war die Evaluierung von verschiedenen Niedrigtemperaturmethoden zur Herstellung von Platindünnschichten auf Kunststofffolien substraten (sh. Abschnitt 4.1.5). Diese dienen als Gegenelektroden von Farbstoffsolarzellen. Idealerweise sollte eine technisch einfache und kostengünstige Beschichtungsmethode ermittelt werden. Elektrochemisch abgeschiedene Platinschichten erwiesen sich bezüglich ihres Durchtrittswiderstandes R_{CT} als nicht konkurrenzfähig. Auch der Durchtrittswiderstand von Platinschichten, die durch chemische Reduktion von Platinsalzen erhalten wurden, war größer als für Gegenelektroden von Farbstoffsolarzellen gefordert. Akzeptabel niedrige Durchtrittswiderstände von $1\text{-}4\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ erzielten nur Platinschichten, die durch Kathodenzerstäubung aufgebracht wurden. Da es sich hierbei allerdings um ein technisch aufwändiges Verfahren handelt, ist dieses Ergebnis nicht zufrieden stellend.

Das zentrale Ziel der vorliegenden Arbeit bestand in der Demonstration der Aufskalierbarkeit der elektrochemischen Herstellung von porösen ZnO-Schichten (sh. Abschnitt 4.1.4). Hierzu wurde eine Miniplant-Anlage entwickelt, mit der Abscheidungen auf Flächen bis ca. $50\ \text{cm}^2$ möglich sind. Von dem Unternehmen tesa SE wurden die mit Silberleitbahnen und Haftklebmassen versehenen Foliensubstrate bereitgestellt. Die Anlage wurde charakterisiert und es wurden geeignete Abscheidungsparameter für die verschiedenen verwendeten Substrattypen ermittelt. Im Vergleich zum Abscheidungsaufbau mit rotierender Scheibenelektrode, wie er für kleinformatige Schichten Verwendung findet, wurden allgemein niedrigere Stromdichten beobachtet, was auf die höheren ohmschen Widerstände der Anordnung zurückzuführen ist. Dadurch werden längere Abscheidungsauern benötigt, um vergleichbare Schichtdicken zu erhalten. In Hinblick auf die Qualität der Schichten und die Reproduzierbarkeit der Abscheidungen haben sich die Substrateigenschaften als entscheidender Faktor erwiesen.

Auf FTO-Glassubstraten mit einem Flächenwiderstand von $7\ \Omega\cdot\text{sq}^{-1}$ konnten homogene ZnO-Schichten, bestehend aus dichter kompakter und poröser Schicht, auf einer Fläche von $38,88\ \text{cm}^2$ hergestellt werden. Die Abscheidungsfläche war dabei in drei von Silberleitbahnen umfasste Segmente unterteilt. Nach einer Abscheidungsdauer der Hybrid-schicht von 120 min wurde eine Gesamtschichtdicke des ZnO von ca. $5\ \mu\text{m}$ erreicht.

Die höheren Flächenwiderstände der ITO-PET-Foliensubstrate erforderten eine Anpassung des Substratlayouts, um die Spannungsabfälle über die Substratfläche zu verringern. Dazu wurde die Fläche der einzelnen Abscheidungssegmente verkleinert. Die Anzahl der Segmente wurde damit einhergehend von 3 auf 12 erhöht, die Gesamtabscheidungsfläche verringerte sich nur geringfügig auf $34,56\ \text{cm}^2$.

Auf allen untersuchten Foliensubstraten gestaltete es sich schwierig, kompakte ZnO-Schichten abzuscheiden, die die Substrate vollständig bedecken. Das zeigt, dass der chemischen Oberflächenbeschaffenheit der Substrate eine entscheidende Rolle zufällt. Möglicherweise könnte der Einsatz anderer als der untersuchten Vorbehandlungsmethoden zur Substrataktivierung zu besseren Ergebnissen führen.

Die Abscheidung von ZnO/Eosin Y-Hybridschichten auf Foliensubstraten gestaltete sich weniger problematisch und ist gut reproduzierbar. Bei Substrattypen mit hohen Flächenwiderständen war allerdings die erreichbare Schichtdicke begrenzt; auf Foliensubstraten mit einem Flächenwiderstand von $50 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ konnten so nur Gesamtschichtdicken von maximal ca. $2,5 \mu\text{m}$ erhalten werden. Die Foliensubstrate mit dem vergleichsweise niedrigen Flächenwiderstand von $15 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ erlaubten hingegen, Gesamtschichtdicken von $9,5 \mu\text{m}$ zu erzielen. Damit wurde ein Schichtdickenbereich erreicht, wie er für Farbstoffsolarzellen, basierend auf den porösen ZnO-Schichten, gut geeignet ist. Die Verfügbarkeit von hoch leitfähigen Foliensubstraten ist folglich essentiell für eine erfolgreiche Abscheidung von ZnO/Eosin Y-Hybridschichten in einem aufskalierten Abscheidungsaufbau.

Die mit der Miniplant-Anlage erzielten Ergebnisse haben bewiesen, dass die elektrochemische Abscheidung von ZnO/Eosin Y-Hybridschichten auf vergrößerte Herstellungsmaßstäbe übertragbar ist – auch bei einem von der rotierenden Scheibenelektrode abweichenden Durchmischungsprinzip. Somit erscheint auch die Entwicklung eines Rolle-zu-Rolle-Prozesses, in dem Substratbahnen durch verschiedene Abscheidungs- und Behandlungsbäder befördert werden, möglich. Damit könnten hohe Produktionsraten erreicht werden.

Dass sich die in der Miniplant-Anlage hergestellten porösen ZnO-Schichten für die Herstellung flexibler Farbstoffsolarzellenmodule eignen, wurde anhand von funktionsfähigen Modulen demonstriert (sh. Abschnitt 4.2.2). Die impedanzspektroskopischen Untersuchungen wiesen darauf hin, dass die aufskalierten ZnO-Schichten den entsprechenden kleinformatischen Schichten bezüglich der chemischen Kapazitäten, Rekombinations- und Transportwiderstände ebenbürtig sind. Die Ermittlung der Wirkungsgrade ergab respektable Werte von bis zu $2,58 \%$ bei niedrigen Lichtintensitäten. Mit steigenden Lichtintensitäten war allerdings ein rapider Abfall der Wirkungsgrade zu beobachten, der in erster Linie durch bis auf 25% absinkende Füllfaktoren verursacht wurde. Nahe der unter Standardbedingungen vorgegebenen Lichtintensität von $1000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ wurden so nur Wirkungsgrade von deutlich unter 1% erreicht.

Als Ursache hierfür wurden große Serienwiderstände der Module identifiziert, die hohe ohmsche Verluste verursachen. Höhere Wirkungsgrade könnten durch niedrigere Substratwiderstände, veränderte Substratlayouts, Optimierungen der Silberleitbahnen und durch eine Verschaltung der Einzelzellen in den Modulen in Reihe möglich sein.

Auch offenbarte sich eine ungenügende Stabilität der Module, da diese bereits nach wenigen Tagen nicht mehr funktionsfähig waren. Bezogen auf Module wäre eine zuverlässige Separierung der Einzelzellen und Versiegelung der gesamten Module eine Voraussetzung für eine hohe Langzeitstabilität. Darüber hinaus bestehen prinzipielle Zweifel an der Stabilität von ZnO-basierten Farbstoffsolarzellen.

Um Module zu erhalten, deren Wirkungsgrade auch bei hohen Lichtintensitäten denen von entsprechenden kleinformatischen Solarzellen nahe kommen und die eine ausreichende Stabilität aufweisen, wären folglich noch umfangreiche Forschungsarbeiten notwendig.

Abgesehen von diesen in erster Linie technischen Problemen wurde gezeigt, dass die elektrochemische Abscheidung von ZnO/Eosin Y-Hybridschichten eine elegante und geeignete Methode zur Herstellung von flexiblen Photoanoden auf Basis von Kunststofffolien bietet, deren Aufskalierbarkeit in dieser Arbeit nachgewiesen wurde. Diskussionswürdig erscheint es, wie derartige Solarzellen allgemein im Vergleich zu Konkurrenztechnologien einzuordnen sind.

Innerhalb der Arbeitsgruppe haben die Ergebnisse von M.Sc. Juan Du gezeigt, dass der auf kleiner Fläche erzielte Wirkungsgrad von max. 3,7 %^[139] dem Rekord-Wirkungsgrad für flexible ZnO-basierte Farbstoffsolarzellen von 3,8 %^[68] nahezu ebenbürtig ist. Mit TiO₂ als Photoanodenmaterial konnten hingegen schon deutlich höhere Wirkungsgrade für flexible Farbstoffsolarzellen erreicht werden: Auf Kunststofffolien substraten bis zu 7,6 %^[43] und auf Metallfolien substraten – allerdings unter Verlust der Semi-transparenz – bis zu 8,6 %^[42]. Vergleichbar ist die Situation bei glasbasierten Farbstoffsolarzellen: Die mit ZnO als Halbleitermaterial erhaltenen maximalen Wirkungsgrade ($\eta = 6,6\%$ ^[67]) sind auch hier deutlich geringer als mit TiO₂ ($\eta = 12,3\%$ ^[8]) und konnten bereits seit mehreren Jahren keine Steigerung mehr erfahren.

Die im Vergleich zu TiO₂ geringere chemische Stabilität von ZnO, die einerseits die Synthese kristalliner Materialien bei niedrigen Temperaturen ermöglicht, stellt andererseits einen gravierenden Nachteil dar. Saure Sensibilisatorfarbstoffe können die ZnO-Oberfläche angreifen.^[60] Die Anzahl an Farbstoffen, die für die Adsorption auf ZnO geeignet sind, ist folglich limitiert. Es ist daher fraglich, ob Farbstoffe entwickelt werden können, die ZnO-basierten Farbstoffsolarzellen so hohe Wirkungsgrade ermöglichen wie TiO₂-basierten. Auch ist ungeklärt, welche Auswirkungen die chemische Instabilität von ZnO auf die Langzeitstabilität der Solarzellen hat.

Sollten für diese substanziellen Probleme – geringe Wirkungsgrade und ungesicherte Langzeitstabilität – keine Lösungen gefunden werden können, müssen die Zukunftsaussichten der in dieser Arbeit behandelten flexiblen ZnO-basierten Farbstoffsolarzellen skeptisch betrachtet werden.

Für TiO₂-basierte flexible Farbstoffsolarzellen sind die Aussichten besser zu bewerten. Zwar sind auch ihre Wirkungsgrade geringer als z.B. die von CIGS-basierten flexiblen Solarzellen mit bis zu 18,7 %^[36]. Sollten sich aber für zur Serienreife entwickelte flexible Farbstoffsolarzellen in realen Produktionsprozessen, wie erhofft, vergleichsweise niedrige Herstellungskosten zeigen, könnten etwas geringere Wirkungsgrade tolerabel und konkurrenzfähige Produkte möglich sein.

Als relevant könnten sich die Erkenntnisse dieser Arbeit bezüglich der Herstellung von porösen ZnO-Schichten noch für andere Anwendungsgebiete erweisen. So ist z.B. bekannt, dass sich ZnO-Nanostrukturen mit hohen spezifischen Oberflächen für den Einsatz in Gas- und Biosensoren eignen, da sie hohe Sensitivitäten ermöglichen. Das Detektionsprinzip beruht dabei auf der Änderung der elektrischen Leitfähigkeit von ZnO durch die Adsorption von Analytmolekülen. Fraglich ist allerdings, ob die Poren der ZnO-Schichten gleichförmig genug sind, um auch hohe Selektivitäten zu erreichen.^[150] Auch könnten sich poröse ZnO-Schichten als gut leitfähige Träger für die eigentlichen Elektrodenmaterialien (z.B. MnO_2 oder MoO_3) in elektrochemischen Kondensatoren eignen.^[151]

6 Quellen- und Literaturverzeichnis

- [1] Z. Sen, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2004**, *30*, 367–416.
- [2] L. D. Partain, L. M. Fraas, *Solar cells and their applications*, Wiley, Hoboken, N.J, **2010**.
- [3] *World energy outlook 2009*, OECD/IEA, Paris, **2009**.
- [4] A. Jäger-Waldau, M. Szabó, N. Scarlat, F. Monforti-Ferrario, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2011**, *15*, 3703–3716.
- [5] M. Pagliaro, G. Palmisano, R. Ciriminna, *Flexible solar cells*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [6] L. M. Peter, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 2630–2642.
- [7] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595–6663.
- [8] A. Yella, H.-W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, M. K. Nazeeruddin, E. W.-G. Diau, C.-Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Science* **2011**, *334*, 629–634.
- [9] T. Yoshida, J. Zhang, D. Komatsu, S. Sawatani, H. Minoura, T. Pauporté, D. Lincot, T. Oekermann, D. Schlettwein, H. Tada et al., *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 17–43.
- [10] H. Minoura, T. Yoshida, *Electrochemistry* **2008**, *76*, 109–117.
- [11] V.-M. Guerin, C. Magne, T. Pauporté, T. Le Bahers, J. Rathouský, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 3677–3685.
- [12] *Welt im Wandel. Gesellschaftsvertrag für eine Große Transformation*, Wiss. Beirat der Bundesregierung Globale Umweltveränderungen (WBGU), Berlin, **2011**.
- [13] K. W. Guo, *Int. J. Energy Res.* **2012**, *36*, 1–17.
- [14] D. Abbott, *Proc. IEEE* **2010**, *98*, 42–66.
- [15] M. Balat, *Energy Sources Part B* **2009**, *4*, 17–33.
- [16] R. A. Rohde, "Solar Radiation Spectrum", Global Warming Art, aufgerufen unter http://en.wikipedia.org/wiki/File:Solar_Spectrum.png am 08.12.2011.
- [17] T. Huld, E. D. Dunlop, "Photovoltaic Geographical Information System - Interactive Map Africa", aufgerufen unter <http://re.jrc.ec.europa.eu/pvgis/apps4/pvest.php?lang=en&map=africa> am 08.12.2011.

- [18] T. Huld, E. D. Dunlop, "Photovoltaic Geographical Information System - Interactive Map Europe", aufgerufen unter <http://re.jrc.ec.europa.eu/pvgis/apps4/pvest.php#> am 08.12.2011.
- [19] C. A. Wolden, J. Kurtin, J. B. Baxter, I. Repins, S. E. Shaheen, J. T. Torvik, A. A. Rockett, V. M. Fthenakis, E. S. Aydil, *J. Vac. Sci. Technol. A* **2011**, *29*, 30801.
- [20] A.-E. Becquerel, *Annalen der Physik und Chemie* **1841**, *54*, 35–42.
- [21] B. Parida, S. Iniyar, R. Goic, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2011**, *15*, 1625–1636.
- [22] E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, **1995**.
- [23] H. Tsubomura, H. Kobayashi, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **1993**, *18*, 261–326.
- [24] F. Fabregat-Santiago, G. Garcia-Belmonte, I. Mora-Sero, J. Bisquert, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 9083–9118.
- [25] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2012**, *20*, 12–20.
- [26] L. El Char, L. A. Lamont, N. El Zein, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2011**, *15*, 2165–2175.
- [27] W. Shockley, H. J. Queisser, *J. Appl. Phys.* **1961**, *32*, 510–519.
- [28] T. M. Razykov, C. S. Ferekides, D. Morel, E. Stefanakos, H. S. Ullal, H. M. Upadhyaya, *Sol. Energy* **2011**, *85*, 1580–1608.
- [29] L. M. Peter, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 1861–1867.
- [30] A. A. Rockett, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2010**, *14*, 117–122.
- [31] M. A. Green, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2011**, DOI: 10.1002/pip.1156.
- [32] "Reference Solar Spectral Irradiance: ASTM G-173", aufgerufen unter <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/ASTMG173/ASTMG173.html> am 02.02.2012.
- [33] M. B. Schubert, R. Merz, *Philos. Mag.* **2009**, *89*, 2623–2644.
- [34] M. B. Schubert, J. H. Werner, *Mater. Today* **2006**, *9*, 42–50.
- [35] P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann, M. Powalla, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2011**, *19*, 894–897.
- [36] A. Chirilă, S. Buecheler, F. Pianezzi, P. Bloesch, C. Gretener, A. R. Uhl, C. Fella, L. Kranz, J. Perrenoud, S. Seyrling et al., *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 857–861.
- [37] R. F. Service, *Science* **2011**, *332*, 293.
- [38] P. Kumar, S. Chand, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2012**, *20*, 377–415.

- [39] A. Hinsch, H. Brandt, W. Veurman, S. Hemming, M. Nittel, U. Würfel, P. Putyra, C. Lang-Koetz, M. Stabe, S. Beucker et al., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2009**, *93*, 820–824.
- [40] D. Kuang, P. Comte, S. M. Zakeeruddin, D. P. Hagberg, K. M. Karlsson, L. Sun, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Sol. Energy* **2011**, *85*, 1189–1194.
- [41] A. Hinsch, W. Veurman, H. Brandt, R. Loayza Aguirre, K. Bialecka, K. Flarup Jensen, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2012**, *20*, 698–710.
- [42] J. H. Park, Y. Jun, H.-G. Yun, S.-Y. Lee, M. G. Kang, *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, F145-F149.
- [43] T. Yamaguchi, N. Tobe, D. Matsumoto, T. Nagai, H. Arakawa, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2010**, *94*, 812–816.
- [44] "Internetpräsenz G24 Innovations", aufgerufen unter <http://www.g24i.com/> am 10.02.2012.
- [45] M. Toivola, J. Halme, K. Miettunen, K. Aitola, P. D. Lund, *Int. J. Energy Res.* **2009**, *33*, 1145–1160.
- [46] G. Hashmi, K. Miettunen, T. Peltola, J. Halme, I. Asghar, K. Aitola, M. Toivola, P. D. Lund, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2011**, *15*, 3717–3732.
- [47] K. Kalyanasundaram, *Solar Cells* **1985**, *15*, 93–156.
- [48] M. Grätzel, *Nature* **2001**, *414*, 338–344.
- [49] B. C. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, *353*, 737–740.
- [50] Y. Chiba, A. Islam, Y. Watanabe, R. Komiya, N. Koide, L. Han, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2006**, *45*, L638-L640.
- [51] M. K. Nazeeruddin, E. Baranoff, M. Grätzel, *Sol. Energy* **2011**, *85*, 1172–1178.
- [52] M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol., C* **2003**, *4*, 145–153.
- [53] J. Halme, P. Vahermaa, K. Miettunen, P. D. Lund, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, E210-E234.
- [54] M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6841–6851.
- [55] Y. Huang, S. Dai, S. Chen, C. Zhang, Y. Sui, S. Xiao, L. Hu, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95*, 243503.
- [56] R. Sastrawan, J. Beier, U. Belledin, S. Hemming, A. Hinsch, R. Kern, C. Vetter, F. M. Petrat, A. Prodi-Schwab, P. Lechner et al., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, *90*, 1680–1691.
- [57] a) H. Liu, V. Avrutin, N. Izyumskaya, Ü. Özgür, H. Morkoç, *Superlattices Microstruct.* **2010**, *48*, 458–484. b) Pilkington Building Products North America, *Broschüre Pilkington TEC Glass*, **2011**, Toledo. c) Z. M. Jarzebski, *Phys. Status Solidi A* **1982**, *71*, 13–41.

- [58] K. A. Sierros, N. J. Morris, S. N. Kukureka, D. R. Cairns, *Wear* **2009**, *267*, 625–631.
- [59] T. W. Hamann, R. A. Jensen, A. B. F. Martinson, H. van Ryswyk, J. T. Hupp, *Energy Environ. Sci.* **2008**, *1*, 66–78.
- [60] Q. Zhang, C. S. Dandeneau, X. Zhou, G. Cao, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4087–4108.
- [61] B. C. O'Regan, J. R. Durrant, P. M. Sommeling, N. J. Bakker, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 14001–14010.
- [62] S. Ito, N.-L. C. Ha, G. Rothenberger, P. Liska, P. Comte, S. M. Zakeeruddin, P. Péchy, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Chem. Commun.* **2006**, *38*, 4004–4006.
- [63] S. Villarroya-Lidon, *Development of Dye Sensitised Solar Modules in a Production Environment*, 4th International Conference on the Industrialisation of Dye Solar Cells, Colorado Springs, **01.-04.11.2010**.
- [64] N. G. Park, K. M. Kim, M. G. Kang, K. S. Ryu, S. H. Chang, Y.-J. Shin **2005**, *17*, 2349–2353.
- [65] L. Ke, S. B. Dolmanan, L. Shen, P. K. Pallathadk, Z. Zhang, D. M. Ying Lai, H. Liu, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2010**, *94*, 323–326.
- [66] K. Keis, J. Lindgren, S.-E. Lindquist, A. Hagfeldt, *Langmuir* **2000**, *16*, 4688–4694.
- [67] M. Saito, S. Fujihara, *Energy Environ. Sci.* **2008**, *1*, 280–283.
- [68] X. Liu, Y. Luo, H. Li, Y. Fan, Z. Yu, Y. Lin, L. Chen, Q. Meng, *Chem. Commun.* **2007**, 2847–2849.
- [69] G. Pérez-Hernández, A. Vega-Poot, I. Pérez-Juárez, J. M. Camacho, O. Arés, V. Rejón, J. L. Peña, G. Oskam, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2012**, *100*, 21–26.
- [70] S. Peulon, D. Lincot, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 166–170.
- [71] S. Peulon, D. Lincot, *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 864–874.
- [72] S. Ito, H. Miura, S. Uchida, M. Takata, K. Sumioka, P. Liska, P. Comte, P. Péchy, M. Grätzel, *Chem. Commun.* **2008**, 5194–5196.
- [73] G. Boschloo, A. Hagfeldt, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1819–1826.
- [74] T. W. Hamann, J. W. Ondersma, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 370–381.
- [75] a) S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2187–2202.
b) P. K. Singh, R. K. Nagarale, H. W. Rhee, B. Bhattacharya, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* **2011**, *2*, 23002.
- [76] Y. Selk, M. Minnermann, T. Oekermann, M. Wark, J. Caro, *J. Appl. Electrochem.* **2011**, *41*, 445–452.
- [77] N. Papageorgiou, W. F. Maier, M. Grätzel, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 876–884.
- [78] N. Papageorgiou, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1421–1446.

- [79] L. Chen, W. Tan, J. Zhang, X. Zhou, X. Zhang, Y. Lin, *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 3721–3726.
- [80] a) M. Wu, X. Lin, T. Wang, J. Qiu, T. Ma, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2308–2315.
b) H. Pettersson, T. Gruszecki, R. Bernhard, L. Häggman, M. Gorlov, G. Boschloo, T. Edvinsson, L. Kloo, A. Hagfeldt, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2007**, *15*, 113–121.
- [81] M. Wang, A. M. Anghel, B. Marsan, N.-L. Cevey Ha, N. Pootrakulchote, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15976–15977.
- [82] J. Xia, S. Yanagida, *Sol. Energy* **2011**, *85*, 3143–3159.
- [83] Y.-D. Zhang, X.-M. Huang, K.-Y. Gao, Y.-Y. Yang, Y.-H. Luo, D.-M. Li, Q.-B. Meng, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2011**, *95*, 2564–2569.
- [84] G. E. Tulloch, *J. Photochem. Photobiol., A* **2004**, *164*, 209–219.
- [85] T. Miyasaka, Y. Kijitori, M. Ikegami, *Electrochemistry* **2007**, *75*, 2–12.
- [86] D. J. Pickett, *Electrochemical reactor design*, Elsevier Pub. Co., Amsterdam, New York, **1979**.
- [87] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [88] M. Pinarbasi, S. Aksu, J. Freitag, T. Boone, H. Zolla, J. Vasquez, D. Nayak, E. Lee, T. Wang, J. Abushama et al. **2010**, 169–174.
- [89] G. Wedler, *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1997**.
- [90] E. Heitz, G. Kreysa, *Grundlagen der technischen Elektrochemie*. Erw. Fassung e. Dechema-Experimentalkursus, Verlag Chemie, Weinheim, New York, **1977**.
- [91] N. Kanani, *Galvanotechnik*. Grundlagen, Verfahren und Praxis einer Schlüsseltechnologie, Hanser, München [u.a.], **2009**.
- [92] J. Cembrero, D. Busquets-Mataix, *Thin Solid Films* **2009**, *517*, 2859–2864.
- [93] S. Haller, T. Suguira, D. Lincot, T. Yoshida, *Phys. Status Solidi A* **2010**, *207*, 2252–2257.
- [94] M. Izaki, T. Omi, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68*, 2439–2440.
- [95] T. Pauporté, D. Lincot, *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 3345–3353.
- [96] a) T. Pauporté, D. Lincot, *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, C310. b) T. Pauporté, T. Yoshida, A. Goux, D. Lincot, *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *534*, 55–64.
- [97] a) J. Elias, R. Tena-Zaera, C. Lévy-Clément, *J. Electroanal. Chem.* **2008**, *621*, 171–177. b) J. Elias, J. Michler, L. Philippe, M.-Y. Lin, C. Couteau, G. Lerondel, C. Lévy-Clément, *J. Electron. Mater.* **2011**, *40*, 728–732.
- [98] T. Pauporté, D. Lincot, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 3817–3819.
- [99] T. Yoshida, T. Pauporté, D. Lincot, T. Oekermann, H. Minoura, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, C608–C615.

- [100] B. Canava, D. Lincot, *J. Appl. Electrochem.* **2000**, *30*, 711–716.
- [101] H. Graaf, C. Maedler, M. Kehr, T. Baumgaertel, T. Oekermann, *Phys. Status Solidi A* **2009**, *206*, 2709–2714.
- [102] T. Yoshida, M. Iwaya, H. Ando, T. Oekermann, K. Nonomura, D. Schlettwein, D. Wöhrle, H. Minoura, *Chem. Commun.* **2004**, 400–401.
- [103] A. Goux, T. Pauporté, T. Yoshida, D. Lincot, *Langmuir* **2006**, *22*, 10545–10553.
- [104] J. Zhang, L. Sun, T. Yoshida, *J. Electroanal. Chem.* **2011**, *662*, 384–395.
- [105] F. D. A. Aarão Reis, J. P. Badiali, T. Pauporté, D. Lincot, *J. Electroanal. Chem.* **2006**, *598*, 27–35.
- [106] T. Pauporté, T. Yoshida, R. Cortès, M. Froment, D. Lincot, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 10077–10082.
- [107] J. Rathouský, T. Loewenstein, K. Nonomura, T. Yoshida, M. Wark, D. Schlettwein, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2005**, *156*, 315–320.
- [108] G. Gerlach, W. Dötzel, *Einführung in die Mikrosystemtechnik*. Ein Kursbuch für Studierende, Hanser, München, **2006**.
- [109] Y.-L. Lee, C.-L. Chen, L.-W. Chong, C.-H. Chen, Y.-F. Liu, C.-F. Chi, *Electrochem. Commun.* **2010**, *12*, 1662–1665.
- [110] A. Hauch, A. Georg, *Electrochim. Acta* **2001**, *46*, 3457–3466.
- [111] S.-S. Kim, Y.-C. Nah, Y.-Y. Noh, J. Jo, D.-Y. Kim, *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 3814–3819.
- [112] H. Lin, F. Hao, C. F. Lin, J. B. Li, N. Wang, *Functional Materials Letters* **2011**, *4*, 7–11.
- [113] N. Rajalakshmi, K. S. Dhathathreyan **2008**, *33*, 5672–5677.
- [114] A. Kowal, K. Doblhofer, S. Krause, G. Weinberg, *J. Appl. Electrochem.* **1987**, *17*, 1246–1253.
- [115] A. M. Feltham, M. Spiro **1971**, *71*, 177–193.
- [116] D. Martineau, *Dye Solar Cells for Real*. The Assembly Guide for Making Your Own Solar Cells, **2011**.
- [117] L. Deibele (Ed.) *Miniplant-Technik*. In der Prozessindustrie, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [118] R. Weiss, *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts* **1970**, *17*, 721–735.
- [119] *Dektak 6M Manual*, **2006**.
- [120] S. L. Flegler, J. W. Heckman, K. L. Klomparens, *Elektronenmikroskopie*. Grundlagen, Methoden, Anwendungen, Spektrum, Akad. Verl., Heidelberg [u.a.], **1995**.

- [121] J. Goldstein, *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, **2003**.
- [122] W. Schmidt, *Optische Spektroskopie. Eine Einführung für Naturwissenschaftler und Techniker*, VCH, Weinheim, **1994**.
- [123] I. D. Raistrick, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1986**, *16*, 343–370.
- [124] M. E. Orazem, B. Tribollet, *Electrochemical impedance spectroscopy*, Wiley, Hoboken, N.J., **2008**.
- [125] E. Barsoukov, J. R. Macdonald, *Impedance spectroscopy. Theory, experiment, and applications*, Wiley-Interscience, Hoboken, N.J., **2005**.
- [126] M. Zistler, *Bestimmung kritischer elektrochemischer Parameter von Elektrolyten auf der Basis von Mischungen ionischer Flüssigkeiten für den Einsatz in Farbstoffsolarzellen*. Dissertation, Regensburg, **2008**.
- [127] *ZView™ for Windows*. Operating Manual, Scribner Associates Inc., Southern Pines, **2011**.
- [128] M. Zistler, P. Wachter, P. Wasserscheid, D. Gerhard, A. Hinsch, R. Sastrawan, H. J. Gores, *Electrochim. Acta* **2006**, *52*, 161–169.
- [129] J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, F. Fabregat-Santiago, A. Compte, *Electrochem. Commun.* **1999**, *1*, 429–435.
- [130] J. Bisquert, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 4185–4192.
- [131] F. Fabregat-Santiago, J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, G. Boschloo, A. Hagfeldt, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2005**, *87*, 117–131.
- [132] T. Oekermann, T. Yoshida, H. Minoura, K. G. U. Wijayantha, L. M. Peter, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 8364–8370.
- [133] L. M. Peter, K. G. U. Wijayantha, *Electrochem. Commun.* **1999**, *1*, 576–580.
- [134] L. Dloczik, O. Ileperuma, I. Lauer mann, L. M. Peter, E. A. Ponomarev, G. Redmond, N. J. Shaw, I. Uhlendorf, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 10281–10289.
- [135] G. Schlichthörl, S. Y. Huang, J. Sprague, A. J. Frank, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 8141–8155.
- [136] K. Wessels, *Elektrochemische Abscheidung von porösen Titandioxid-Filmen und deren photoelektrochemische Anwendungen*. Dissertation, Hannover, **2008**.
- [137] C. Boeckler, *Elektrochemische Abscheidung von Zinkoxid-Schichten unter dem Einfluss von strukturdirigierenden Additiven für die Anwendung in farbstoffsensibilisierten Solarzellen*. Dissertation, Hannover, **2008**.
- [138] C. Boeckler, T. Oekermann, M. Saruban, K. Ichinose, T. Yoshida, *Phys. Status Solidi A* **2008**, *205*, 2388–2391.

- [139] J. Du, *Electrochemical Deposition of Dye-modified ZnO Hybrid Thin Films and Their Application to Flexible Dye-Sensitized Solar Cells*. Dissertation, Hannover, in Vorbereitung.
- [140] V. Zardetto, T. M. Brown, A. Reale, A. Di Carlo, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys* **2011**, *49*, 638–648.
- [141] S. Koenig, persönliche Mitteilung, 24.02.2012.
- [142] G. H. Aylward, T. J. V. Findlay, *Datensammlung Chemie in SI-Einheiten*, woldenWiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, **1999**.
- [143] Y. D. Gamburg, *Theory and practice of metal electrodeposition*, Springer, Berlin, **2011**.
- [144] T. N. Murakami, M. Grätzel, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 572–580.
- [145] J. Bisquert, V. S. Vikhrenko, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 2313–2322.
- [146] T. Horiuchi, H. Miura, K. Sumioka, S. Uchida, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12218–12219.
- [147] J. Ferber, R. Stangl, J. Luther, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **1998**, *53*, 29–54.
- [148] S. Ito, M. K. Nazeeruddin, P. Liska, P. Comte, R. Charvet, P. Péchy, M. Jirousek, A. Kay, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2006**, *14*, 589–601.
- [149] E. Ramasamy, W. J. Lee, D. Y. Lee, J. S. Song, *J. Power Sources* **2007**, *165*, 446–449.
- [150] a) Ü. Özgür, D. Hofstetter, H. Morkoç, *Proc. IEEE* **2010**, *98*, 1255–1268. b) B. Li, Y. Wang, *Superlattices Microstruct.* **2011**, *49*, 433–440. c) M. Tiemann, *Chem. Eur. J* **2007**, *13*, 8376–8388.
- [151] a) G.-R. Li, Z.-L. Wang, F.-L. Zheng, Y.-N. Ou, Y.-X. Tong, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 4217–4221. b) Y.-B. He, G.-R. Li, Z.-L. Wang, C.-Y. Su, Y.-X. Tong, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 1288–1292.

7 Anhang

7.1 Detailaufnahmen der Miniplant-Anlage

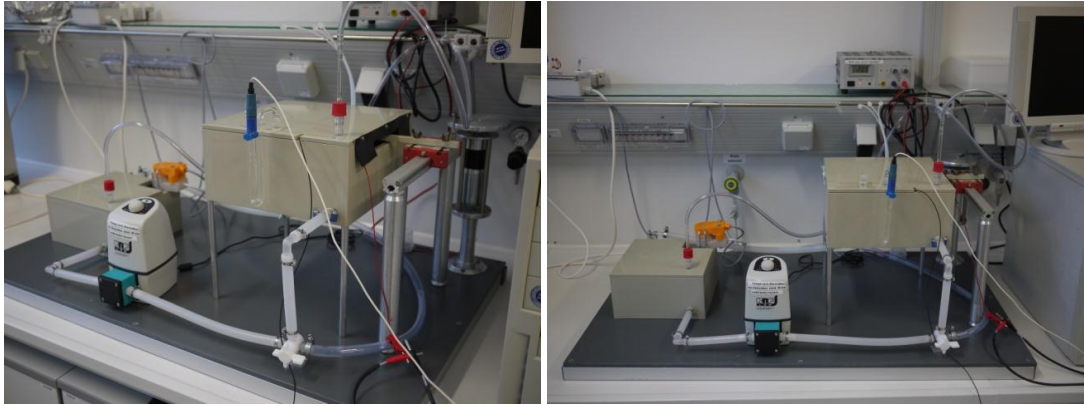


Abbildung 7-1: Übersichtsaufnahmen der Miniplant-Anlage zur aufskalierten ZnO-Abscheidung

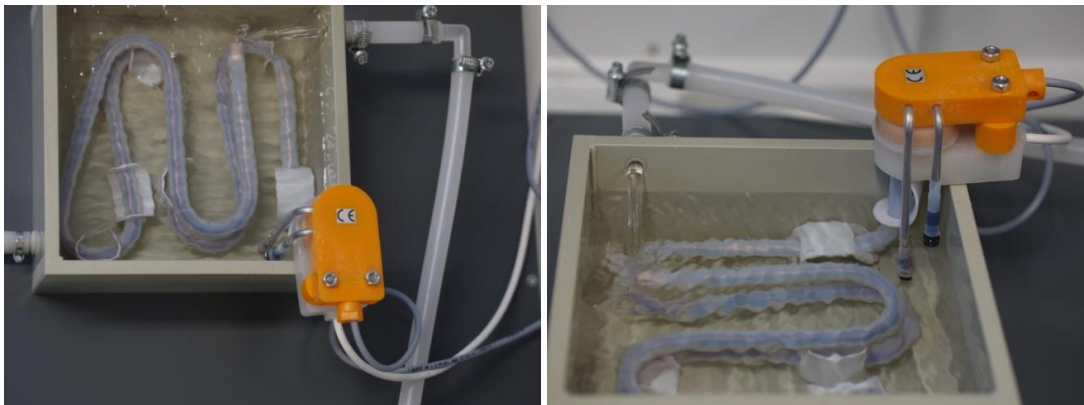


Abbildung 7-2: Heizbeckens der Miniplant-Anlage

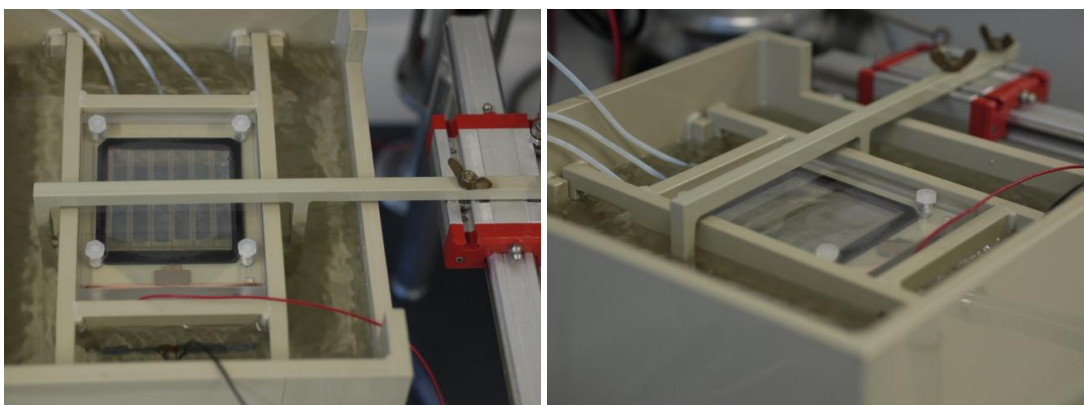


Abbildung 7-3: Abscheidungsbeckens der Miniplant-Anlage

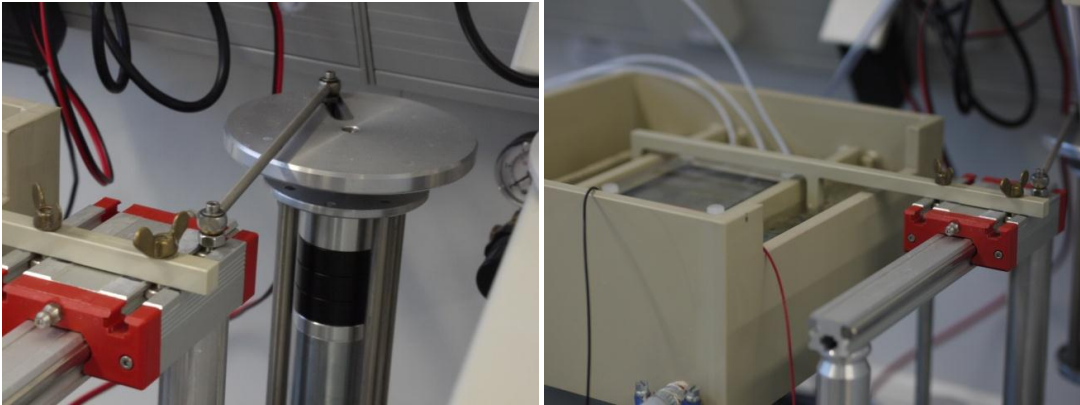


Abbildung 7-4: Paddelmechanismus

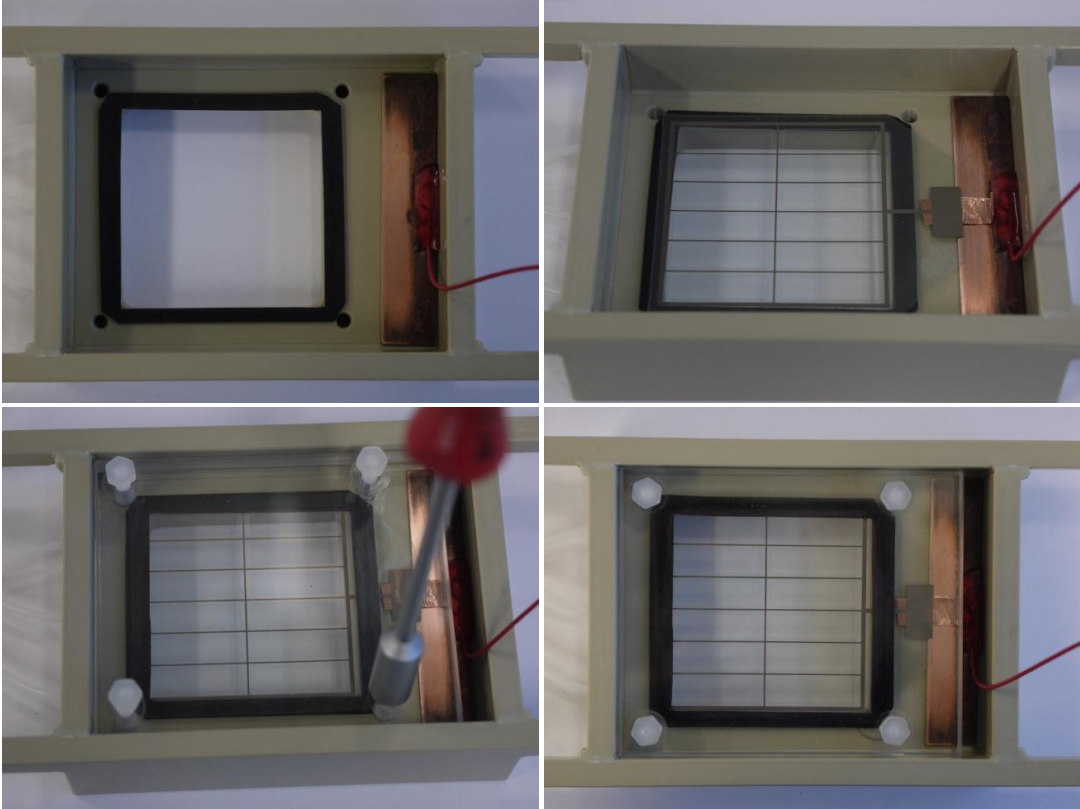


Abbildung 7-5: Zusammenbau des Substrathalters

7.2 Detaillierte Auswertungsergebnisse der Impedanzfits von symmetrischen Pt-Pt-Zellen

Durch Kathodenzerstäubung auf FTO-Glassubstraten hergestellte Platin-Dünnschichten

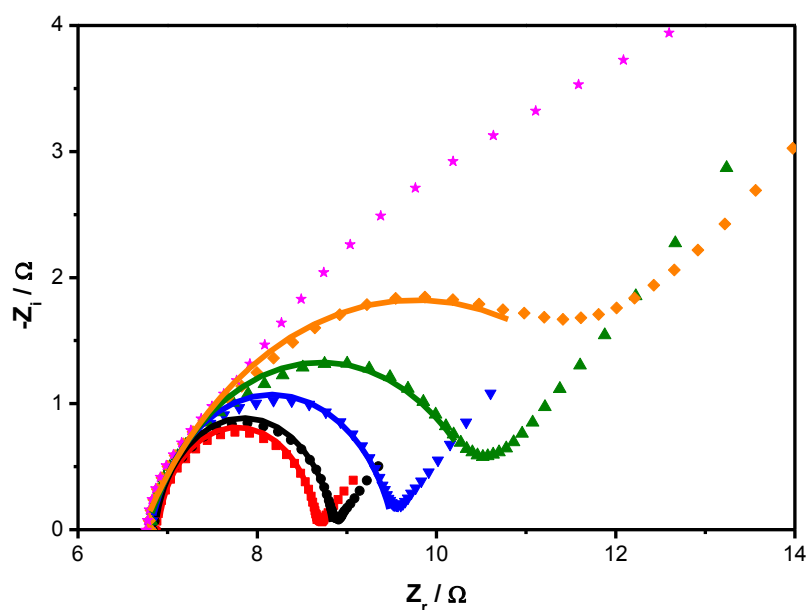


Abbildung 7-6: Datenpunkte (Symbole) und Fits (Linien) der Impedanzmessungen der Pt-Pt-Messzelle mit durch Kathodenzerstäubung auf FTO-Glassubstraten abgeschiedenen Pt-Schichten: 0 mV (■ / —), 100 mV (● / —), 200 mV (▼ / —), 300 mV (▲ / —), 400 mV (◆ / —), 500 mV (★).

Tabelle 7-1: Fitparameter der Impedanzmessungen der Pt-Pt-Messzelle mit durch Kathodenzerstäubung auf FTO-Glassubstraten abgeschiedenen Pt-Schichten

U / mV	0	100	200	300	400	500
σ^2	0,0021797	0,0020345	0,0016858	0,0014829	0,0016397	
σ^2 gewichtet	0,12642	0,118	0,097779	0,077112	0,081983	
R_s / Ω	6,90±0,02	6,87±0,02	6,81±0,03	6,77±0,03	6,72±0,04	Fit nicht möglich
R_{CT} / Ω	1,75±0,04	1,97±0,04	2,71±0,05	3,89±0,10	6,11±0,27	
$B / \mu\text{F}\cdot\text{s}^{\beta-1}$	16,50±3,67	20,79±4,33	53,64±9,58	155,39±28,15	389,38±76,13	
β	0,95±0,02	0,93±0,02	0,85±0,02	0,76±0,02	0,68±0,02	

Durch Kathodenzerstäubung auf ITO-PET-Foliensubstraten LR15 hergestellte Platin-Dünnschichten

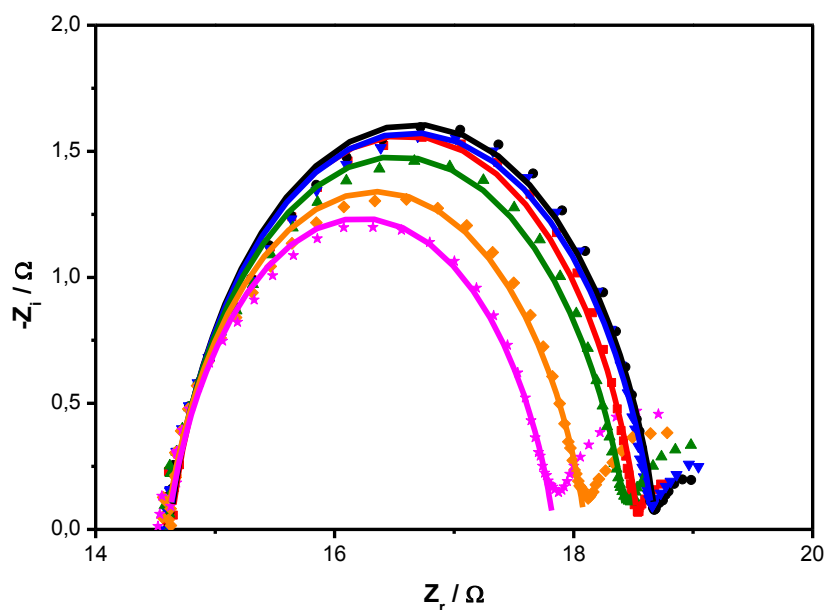


Abbildung 7-7: Datenpunkte (Symbole) und Fits (Linien) der Impedanzmessungen der Pt-Pt-Messzelle mit durch Kathodenzerstäubung auf ITO-PET-Foliensubstraten LR15 abgeschiedenen Pt-Schichten: 0 mV (■ / —), 100 mV (● / —), 200 mV (▼ / —), 300 mV (▲ / —), 400 mV (◆ / —), 500 mV (★ / —).

Tabelle 7-2: Fitparameter der Impedanzmessungen der Pt-Pt-Messzelle mit durch Kathodenzerstäubung auf ITO-PET-Foliensubstraten LR15 abgeschiedenen Pt-Schichten

U / mV	0	100	200	300	400	500
σ^2	0,00048627	0,0005917	0,00054257	0,00058253	0,00048669	0,00055031
σ^2 gewichtet	0,035011	0,042603	0,039065	0,041942	0,035041	0,039622
R_s / Ω	14,63±0,02	14,62±0,02	14,61±0,02	14,60±0,02	14,59±0,02	14,60±0,02
R_{CT} / Ω	3,91±0,03	4,08±0,04	4,07±0,04	3,86±0,04	3,52±0,03	3,24±0,03
$B / \mu\text{F}\cdot\text{s}^{\beta-1}$	31,34±2,77	34,47±3,33	39,05±3,66	41,16±4,13	43,09±4,16	43,08±4,62
β	0,86±0,01	0,85±0,01	0,84±0,01	0,83±0,01	0,83±0,01	0,83±0,01

**Elektrochemisch mit $-1,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ auf ITO-PET-Foliensubstraten LR15
abgeschiedene Platin-Dünnschichten**

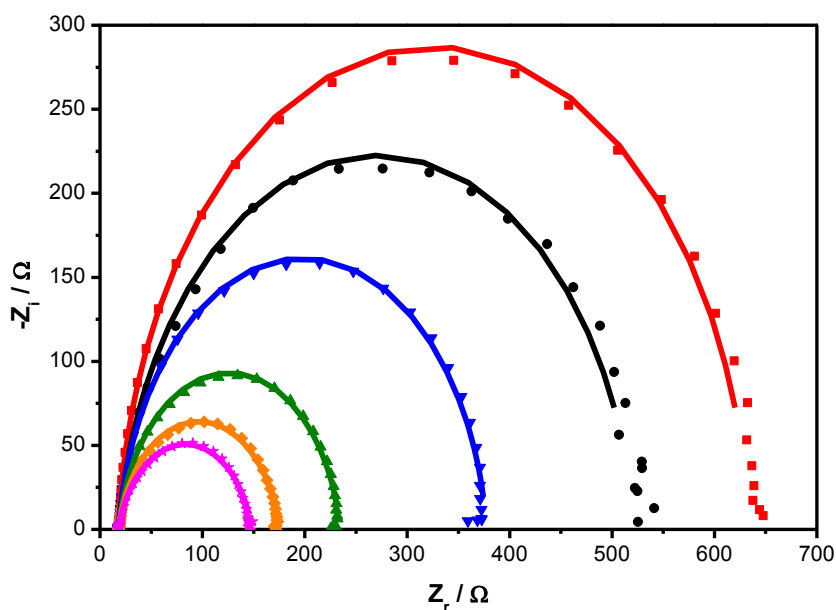


Abbildung 7-8: Datenpunkte (Symbole) und Fits (Linien) der Impedanzmessungen der Pt-Pt-Messzelle mit elektrochemisch mit $-1,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ auf ITO-PET-Foliensubstraten LR15 abgeschiedenen Pt-Schichten: 0 mV (■ / —), 100 mV (● / —), 200 mV (▼ / —), 300 mV (▲ / —), 400 mV (◆ / —), 500 mV (★ / —).

Tabelle 7-3: Fitparameter der Impedanzmessungen der Pt-Pt-Messzelle mit elektrochemisch mit $-1,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ auf ITO-PET-Foliensubstraten LR15 abgeschiedenen Pt-Schichten

U / mV	0	100	200	300	400	500
σ^2	0,0017492	0,0036396	0,0014316	0,00134	0,001132	0,00098804
σ^2 gewichtet	0,16442	0,33484	0,13743	0,12328	0,10415	0,0909
R_s / Ω	$18,06 \pm 0,06$	$18,49 \pm 0,10$	$18,38 \pm 0,06$	$18,21 \pm 0,06$	$18,09 \pm 0,06$	$18,03 \pm 0,05$
R_{CT} / Ω	$616,00 \pm 3,96$	$503,90 \pm 5,19$	$359,00 \pm 1,83$	$216,00 \pm 1,16$	$157,20 \pm 0,79$	$130,30 \pm 0,65$
$B / \mu\text{F}\cdot\text{s}^{\beta-1}$	$3,19 \pm 0,07$	$4,22 \pm 0,14$	$3,91 \pm 0,08$	$5,18 \pm 0,13$	$7,49 \pm 0,20$	$10,78 \pm 0,29$
β	$0,96 \pm 0,00$	$0,92 \pm 0,00$	$0,93 \pm 0,00$	$0,91 \pm 0,00$	$0,87 \pm 0,00$	$0,84 \pm 0,00$

Elektrochemisch mit $-2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ auf ITO-PET-Foliensubstraten LR15 abgeschiedene Platin-Dünnschichten

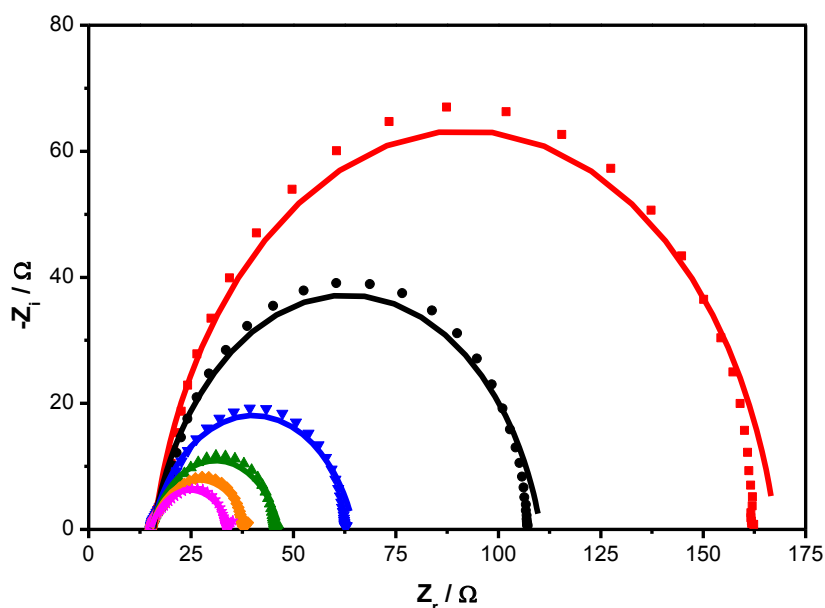


Abbildung 7-9: Datenpunkte (Symbole) und Fits (Linien) der Impedanzmessungen der Pt-Pt-Messzelle mit elektrochemisch mit $-2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ auf ITO-PET-Foliensubstraten LR15 abgeschiedenen Pt-Schichten: 0 mV (■ / —), 100 mV (● / —), 200 mV (▼ / —), 300 mV (▲ / —), 400 mV (◆ / —), 500 mV (★ / —).

Tabelle 7-4: Fitparameter der Impedanzmessungen der Pt-Pt-Messzelle mit elektrochemisch mit $-2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ auf ITO-PET-Foliensubstraten LR15 abgeschiedenen Pt-Schichten

U / mV	0	100	200	300	400	500
σ^2	0,0092324	0,0064061	0,004225	0,0033152	0,0026975	0,0026185
σ^2 gewichtet	0,88631	0,61498	0,36335	0,28511	0,21041	0,20424
R_s / Ω	15,98±0,14	15,75±0,11	15,47±0,10	15,31±0,09	15,19±0,08	15,14±0,08
R_{CT} / Ω	151,70±1,92	94,58±1,00	49,36±0,58	31,39±0,34	23,69±0,31	19,30±0,26
$B / \mu\text{F}\cdot\text{s}^{\beta-1}$	7,06±0,49	10,09±0,71	15,18±1,30	20,47±1,89	27,65±3,01	32,60±3,85
β	0,89±0,01	0,85±0,01	0,80±0,01	0,77±0,01	0,75±0,01	0,73±0,01

Durch chemische Reduktion auf ITO-PET-Foliensubstraten LR15 hergestellte Platin-Dünnschichten

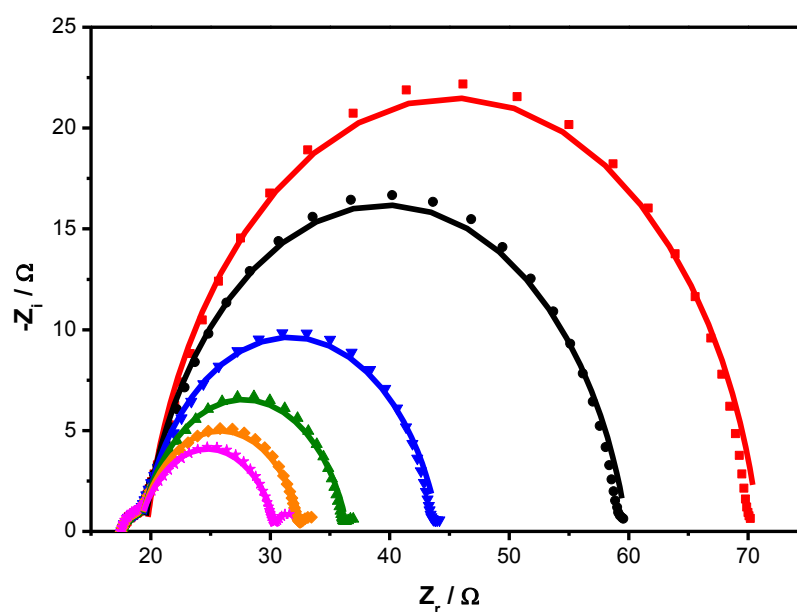


Abbildung 7-10: Datenpunkte (Symbole) und Fits (Linien) der Impedanzmessungen der Pt-Pt-Messzelle mit durch chemische Reduktion auf ITO-PET-Foliensubstraten LR15 abgeschiedenen Pt-Schichten: 0 mV (■ / —), 100 mV (● / —), 200 mV (▼ / —), 300 mV (▲ / —), 400 mV (◆ / —), 500 mV (★ / —).

Tabelle 7-5: Fitparameter der Impedanzmessungen der Pt-Pt-Messzelle mit durch chemische Reduktion auf ITO-PET-Foliensubstraten LR15 abgeschiedenen Pt-Schichten

U / mV	0	100	200	300	400	500
σ^2	0,0010284	0,00069198	0,00047212	0,00036319	0,00028583	0,00027771
σ^2 gewichtet	0,067875	0,045671	0,027383	0,021065	0,015435	0,014996
R_s / Ω	19,64±0,09	19,42±0,07	19,18±0,06	19,04±0,06	18,96±0,05	18,94±0,06
R_{CT} / Ω	51,27±0,36	40,46±0,24	24,96±0,18	17,45±0,12	13,77±0,11	11,65±0,10
$B / \mu\text{F}\cdot\text{s}^{\beta-1}$	26,89±1,21	34,66±1,44	40,62±2,06	46,13±2,42	54,49±3,16	64,22±4,04
β	0,89±0,01	0,86±0,01	0,84±0,01	0,82±0,01	0,80±0,01	0,78±0,01

7.3 Detaillierte Auswertungsergebnisse der Impedanzfits von kleinformatigen Farbstoffsolarzellen

Farbstoffsolarzelle mit elektrochemisch abgeschiedenem ZnO

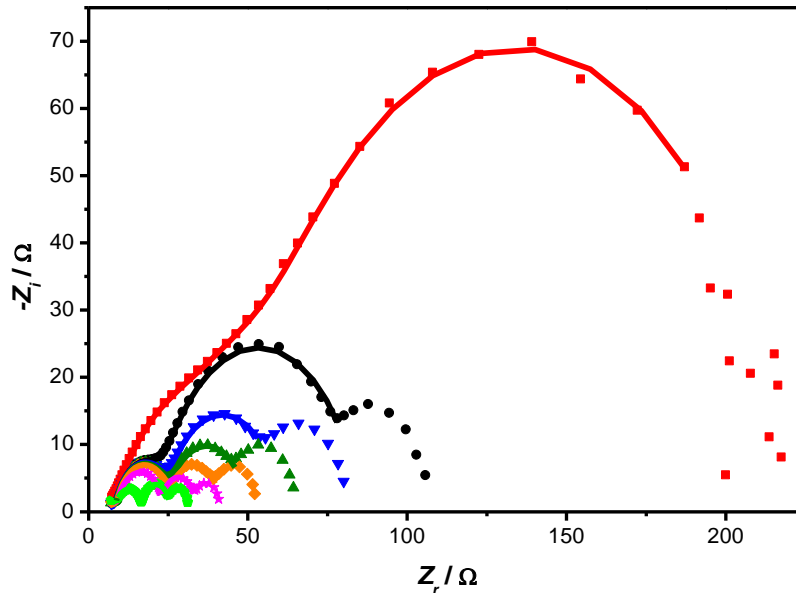


Abbildung 7-11: Datenpunkte (Symbole) und Fits (Linien) der Impedanzmessungen der Farbstoffsolarzelle mit elektrochemisch abgeschiedenem ZnO: 0 mV (■ / —), 100 mV (● / —), 200 mV (▼ / —), 300 mV (▲ / —), 400 mV (◆ / —), 500 mV (★ / —), 600 mV (● / —).

Tabelle 7-6: Fitparameter der Impedanzmessungen der Farbstoffsolarzelle mit elektrochemisch abgeschiedenem ZnO

U / mV	0	100	200	300	400	500	600
σ^2	0,000080	0,00014282	0,00015872	0,00040843	0,00042665	0,00038261	0,00049132
σ^2 gewichtet	0,0060463	0,0091404	0,0095231	0,02614	0,026452	0,022956	0,031445
R_s / Ω	4,89±0,06	6,85±0,10	7,55±0,30	7,76±0,40	8,13±0,50	8,31±0,09	8,00±0,19
R_{ct} / Ω	136,50±2,37	24,57±6,17	10,97±19,46	7,84±25,66	4,55±35,15	2,04±7,81	0,16±9,04
R_{rec} / Ω	161,60±1,20	62,54±0,81	35,55±0,63	24,78±0,79	16,38±1,03	10,57±0,63	9,08±0,26
$B_{Cu} / 10^{-6} \text{ F} \cdot \text{s}^{\beta-1}$	110,08±1,90	367,09±11,27	745,23±33,05	1274,30±101,43	1555,40±142,18	1388,40±146,56	1637,80±127,04
β_{Cu}	0,88±0,00	0,84±0,01	0,85±0,01	0,83±0,02	0,86±0,03	0,94±0,03	0,92±0,02
d / m	1,00(F)	1,00(F)	1,00(F)	1,00(F)	1,00(F)	1,00(F)	1,00(F)
R_{CT} / Ω	8,97±0,46	7,73±1,55	13,63±6,05	15,01±7,87	15,96±11,51	14,42±2,87	8,77±2,95
$B_{DL} / 10^{-6} \text{ F} \cdot \text{s}^{\beta-1}$	20,36±3,06	26,47±8,69	37,66±20,20	38,39±24,35	36,99±30,92	36,49±9,74	30,89±7,99
β_{DL}	0,94±0,02	0,95±0,05	0,87±0,09	0,85±0,10	0,84±0,13	0,83±0,04	0,81±0,04

F: Fixierter Parameter

Farbstoffsolarzelle mit einfach gedruckter ZnO-Siebdruckschicht mit Partikelgrößen von 90 – 210 nm

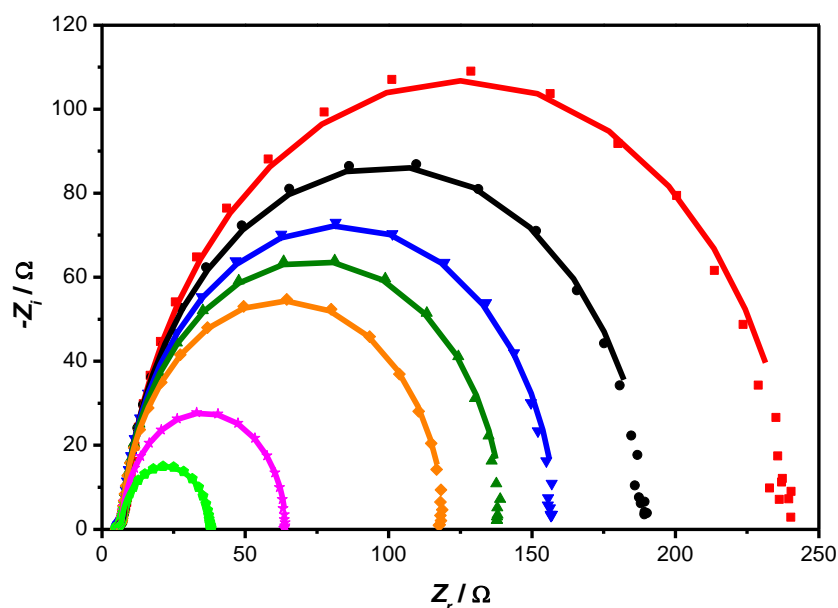


Abbildung 7-12: Datenpunkte (Symbole) und Fits (Linien) der Impedanzmessungen der Farbstoffsolarzelle mit einfach gedruckter ZnO-Siebdruckschicht mit Partikelgrößen von 90 – 210 nm: 0 mV (■ / —), 100 mV (● / —), 200 mV (▼ / —), 300 mV (▲ / —), 400 mV (◆ / —), 500 mV (★ / —), 550 mV (◆ / —).

Tabelle 7-7: Fitparameter der Impedanzmessungen der Farbstoffsolarzelle mit einfach gedruckter ZnO-Siebdruckschicht mit Partikelgrößen von 90 – 210 nm

U / mV	0	100	200	300	400	500	550
σ^2	0,003569	0,0025368	0,0015321	0,0011506	0,00078295	0,000535	0,00055965
σ^2 gewichtet	0,28909	0,20548	0,13023	0,097803	0,066551	0,045488	0,044772
R_s / Ω	4,50±0,07	4,65±0,05	4,71±0,03	4,72±0,03	4,74±0,02	4,77±0,02	4,75±0,02
R_{tr} / Ω	8,55±0,45	7,66±0,34	6,74±0,23	6,23±0,19	6,01±0,15	5,68±0,12	5,56±0,21
R_{rec} / Ω	234,90±3,86	184,40±2,59	151,60±1,36	133,30±1,06	112,70±0,76	57,38±0,30	31,03±0,18
$B_{C_{ct}} / 10^{-6} \text{ F} \cdot \text{s}^{\beta-1}$	35,60±1,55	48,81±1,78	63,51±1,68	81,28±1,84	103,90±1,96	132,03±2,51	145,43±3,72
$\beta_{C_{ct}}$	0,94±0,01	0,96±0,01	0,97±0,00	0,97±0,00	0,98±0,00	0,98±0,00	0,98±0,00
d / m	1,00(F)	1,00(F)	1,00(F)	1,00(F)	1,00(F)	1,00(F)	1,00(F)
R_{CT} / Ω	0,23(F)	0,23(F)	0,23(F)	0,23(F)	0,23(F)	0,23(F)	0,23±0,04
$B_{DL} / 10^{-6} \text{ F} \cdot \text{s}^{\beta-1}$	1,47(F)	1,47(F)	1,47(F)	1,47(F)	1,47(F)	1,47(F)	1,47±1,60
β_{DL}	1,37(F)	1,37(F)	1,37(F)	1,37(F)	1,37(F)	1,37(F)	1,37±0,11

F: Fixierter Parameter

Farbstoffsolarzelle mit einfach gedruckter ZnO-Siebdruckschicht mit Partikelgröße von 20 nm

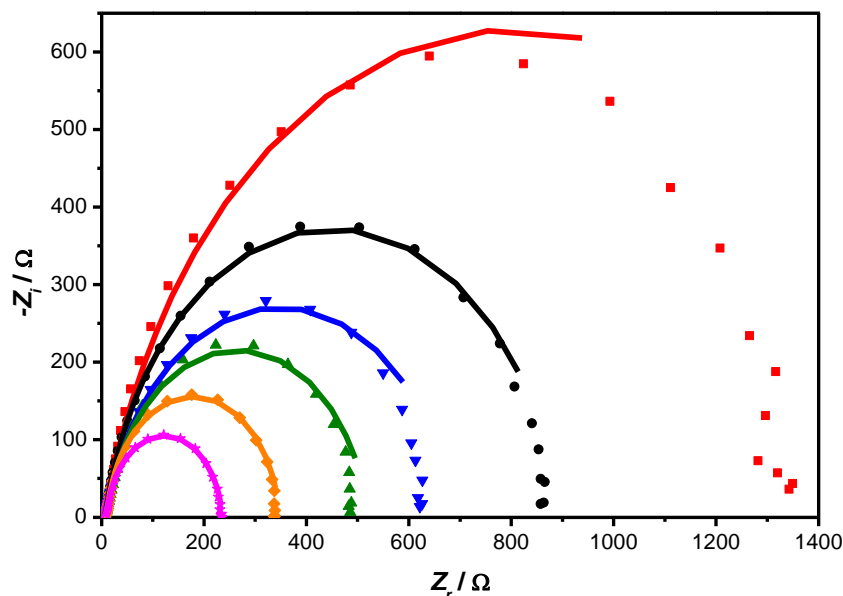


Abbildung 7-13: Datenpunkte (Symbole) und Fits (Linien) der Impedanzmessungen der Farbstoffsolarzelle mit einfach gedruckter ZnO-Siebdruckschicht mit Partikelgröße von 20 nm: 0 mV (■ / —), 100 mV (● / —), 200 mV (▼ / —), 300 mV (▲ / —), 400 mV (◆ / —), 450 mV (★ / —).

Tabelle 7-8: Fitparameter der Impedanzmessungen der Farbstoffsolarzelle mit einfach gedruckter ZnO-Siebdruckschicht mit Partikelgröße von 20 nm

U / mV	0	100	200	300	400	450
σ^2	0,0061718	0,0042946	0,0021154	0,0035494	0,00055465	0,00040659
σ^2 gewichtet	0,49992	0,37363	0,18404	0,32299	0,050474	0,03578
R_s / Ω	4,01±0,15	3,91±0,08	4,19±0,06	4,19±0,06	4,52±0,02	4,61±0,03
R_{tr} / Ω	5,46±0,66	10,65±0,54	7,72±0,35	11,92±0,51	13,38±0,20	12,84±0,54
R_{rec} / Ω	1593,00±68,02	883,00±18,40	678,60±11,33	510,20±8,82	335,20±2,00	223,40±1,28
$B_{Ct} / 10^{-6} \text{ F} \cdot \text{s}^{\beta-1}$	31,48±1,18	40,86±1,41	76,80±1,88	97,26±3,16	97,61±1,33	103,74±1,78
β_{Ct}	0,85±0,01	0,89±0,01	0,86±0,00	0,89±0,01	0,95±0,00	0,96±0,00
d / m	1,00(F)	1,00(F)	1,00(F)	1,00(F)	1,00(F)	1,00(F)
R_{CT} / Ω	2,44(F)	2,44(F)	2,44(F)	2,44(F)	2,44(F)	2,44±0,41
$B_{DL} / 10^{-6} \text{ F} \cdot \text{s}^{\beta-1}$	186,38(F)	186,38(F)	186,38(F)	186,38(F)	186,38(F)	186,38±84,43
β_{DL}	1,06(F)	1,06(F)	1,06(F)	1,06(F)	1,06(F)	1,06±0,07

F: Fixierter Parameter

Farbstoffsolarzelle mit doppelt gedruckter ZnO-Siebdruckschicht mit Partikelgröße von 20 nm

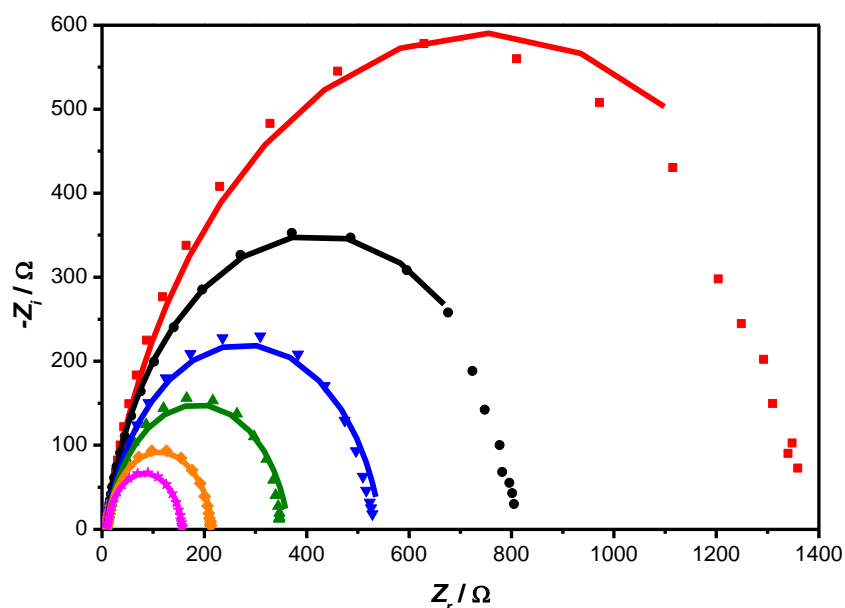


Abbildung 7-14: Datenpunkte (Symbole) und Fits (Linien) der Impedanzmessungen der Farbstoffsolarzelle mit doppelt gedruckter ZnO-Siebdruckschicht mit Partikelgröße von 20 nm: 0 mV (■ / —), 100 mV (● / —), 200 mV (▼ / —), 300 mV (▲ / —), 400 mV (◆ / —), 440 mV (★ / —).

Tabelle 7-9: Fitparameter der Impedanzmessungen der Farbstoffsolarzelle mit doppelt gedruckter ZnO-Siebdruckschicht mit Partikelgröße von 20 nm

U / mV	0	100	200	300	400	440
σ^2	0,004806	0,00074462	0,00085535	0,0018405	0,00047088	0,00045517
σ^2 gewichtet	0,40851	0,063293	0,081258	0,17485	0,044734	0,041876
R_s / Ω	5,27±0,12	5,72±0,04	6,00±0,04	6,02±0,05	6,28±0,02	6,35±0,02
R_{tr} / Ω	8,71±0,66	10,10±0,24	6,77±0,22	8,69±0,33	9,47±0,16	9,06±0,21
R_{rec} / Ω	1475,00±44,19	819,90±8,41	536,90±3,40	355,10±3,30	205,10±0,85	147,00±0,63
$B_{C_{dl}} / 10^{-6} \text{ F} \cdot \text{s}^{\beta-1}$	40,07±1,30	54,13±0,76	95,72±1,28	135,36±2,88	146,89±1,73	155,77±2,38
$\beta_{C_{dl}}$	0,86±0,00	0,90±0,00	0,87±0,00	0,89±0,00	0,93±0,00	0,94±0,00
d / m	1,00(F)	1,00(F)	1,00(F)	1,00(F)	1,00(F)	1,00(F)
R_{CT} / Ω	0,50(F)	0,50(F)	0,50(F)	0,50(F)	0,50(F)	0,50±0,12
$B_{DL} / 10^{-6} \text{ F} \cdot \text{s}^{\beta-1}$	60,87(F)	60,87(F)	60,87(F)	60,87(F)	60,87(F)	60,87±42,92
β_{DL}	1,39(F)	1,39(F)	1,39(F)	1,39(F)	1,39(F)	1,39±0,11

F: Fixierter Parameter

Farbstoffsolarzelle mit dreifach gedruckter ZnO-Siebdruckschicht mit Partikelgröße von 20 nm

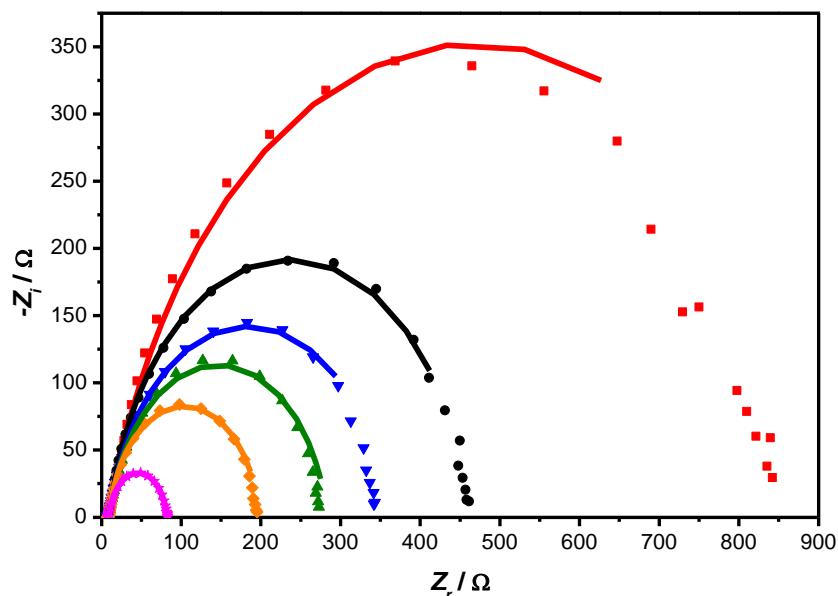


Abbildung 7-15: Datenpunkte (Symbole) und Fits (Linien) der Impedanzmessungen der Farbstoffsolarzelle mit dreifach gedruckter ZnO-Siebdruckschicht mit Partikelgröße von 20 nm: 0 mV (■ / —), 100 mV (● / —), 200 mV (▼ / —), 300 mV (▲ / —), 400 mV (◆ / —), 500 mV (★ / —).

Tabelle 7-10: Fitparameter der Impedanzmessungen der Farbstoffsolarzelle mit dreifach gedruckter ZnO-Siebdruckschicht mit Partikelgröße von 20 nm

U / mV	0	100	200	300	400	500
σ^2	0,0047287	0,00063695	0,00043919	0,0011059	0,00046062	0,00031258
σ^2 gewichtet	0,38302	0,054141	0,037331	0,10285	0,040995	0,026882
R_s / Ω	6,54±0,16	7,08±0,04	7,40±0,03	7,34±0,04	7,44±0,02	7,51±0,02
R_{tr} / Ω	7,68±0,79	9,19±0,24	4,35±0,16	5,14±0,23	5,49±0,14	4,81±0,23
R_{rec} / Ω	916,50±30,46	450,90±3,56	350,40±2,51	274,10±2,02	188,30±1,01	72,40±0,35
$B_{Ct} / 10^{-6} \text{ F} \cdot \text{s}^{\beta-1}$	45,04±1,76	65,03±0,96	127,81±1,42	184,41±2,92	209,53±2,34	233,99±3,71
β_{Ct}	0,83±0,01	0,90±0,00	0,87±0,00	0,88±0,00	0,92±0,00	0,94±0,00
d / m	1,00(F)	1,00(F)	1,00(F)	1,00(F)	1,00(F)	1,00(F)
R_{CT} / Ω	0,58(F)	0,58(F)	0,58(F)	0,58(F)	0,58(F)	0,58±0,15
$B_{DL} / 10^{-6} \text{ F} \cdot \text{s}^{\beta-1}$	250,29(F)	250,29(F)	250,29(F)	250,29(F)	250,29(F)	250,29±189,11
β_{DL}	1,16(F)	1,16(F)	1,16(F)	1,16(F)	1,16(F)	1,16±0,12

F: Fixierter Parameter

7.4 Detaillierte Auswertungsergebnisse der Impedanzfits von flexiblen Farbstoffsolarzellenmodulen

Farbstoffsolarzellenmodul DSC15

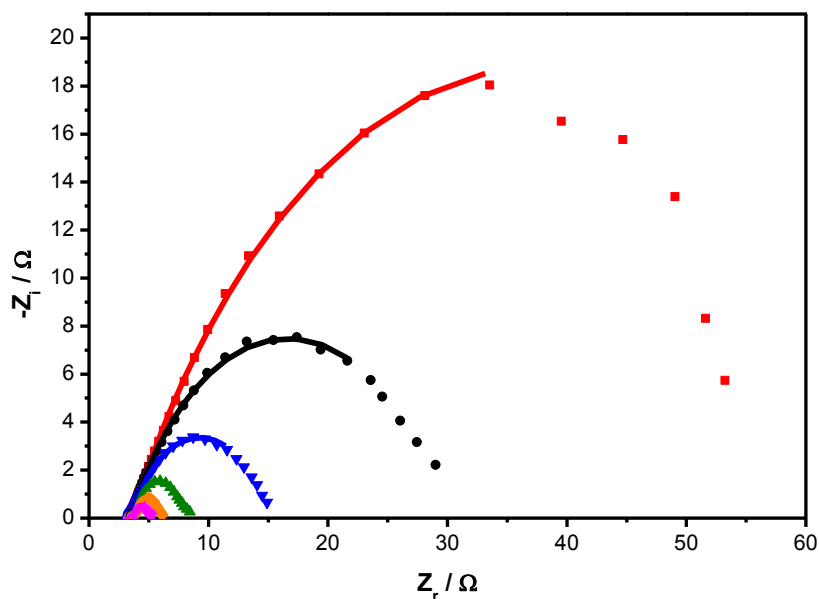


Abbildung 7-16: Datenpunkte (Symbole) und Fits (Linien) des flexiblen Farbstoffsolarzellenmoduls DSC15: 0 mV (■ / —), 100 mV (● / —), 200 mV (▼ / —), 300 mV (▲ / —), 400 mV (◆ / —), 500 mV (★ / —).

Tabelle 7-11: Fitparameter der Impedanzmessungen des flexiblen Farbstoffsolarzellenmoduls DSC15

U / mV	0	100	200	300	400	500
σ^2	0,00033379	0,00044627	0,00062124	0,0010104	0,0019105	0,00019545
σ^2 gewichtet	0,027037	0,036148	0,049078	0,079824	0,15475	0,013681
R_s / Ω	3,30±0,37	3,29±0,65	3,31±0,03	3,31±0,01	3,39±0,01	3,43±0,00
R_{tr} / Ω	0,00±1,11	0,00±1,94	0,00±0,08	1,19±0,08	0,67±0,08	0,25±0,04
R_{rec} / Ω	68,16±1,01	26,31±0,27	11,50±0,15	3,76±0,10	2,04±0,09	1,26±0,02
$B_{Ct} / 10^{-3} \text{ F} \cdot \text{s}^{\beta-1}$	5,83±0,06	6,57±0,09	11,27±0,25	13,72±0,74	23,71±2,11	34,96±1,27
β_{Ct}	0,64±0,00	0,66±0,00	0,67±0,00	0,87±0,02	0,89±0,03	0,89±0,01
d / m	1,00(F)	1,00(F)	1,00(F)	1,00(F)	1,00(F)	1,00(F)
R_{CT} / Ω	0,21(F)	0,21(F)	0,21(F)	0,21(F)	0,21(F)	0,21±0,01
$B_{DL} / 10^{-6} \text{ F} \cdot \text{s}^{\beta-1}$	254,71(F)	254,71(F)	254,71(F)	254,71(F)	254,71(F)	254,71±83,26
β_{DL}	1,00(F)	1,00(F)	1,00(F)	1,00(F)	1,00(F)	1,00±0,04

F: Fixierter Parameter

Farbstoffsolarzellenmodul DSC16

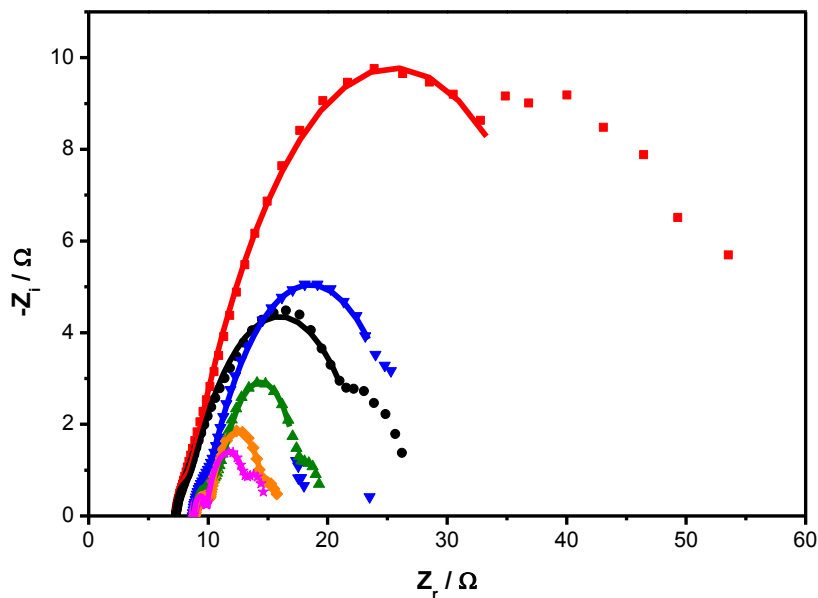


Abbildung 7-17: Datenpunkte (Symbole) und Fits (Linien) des flexiblen Farbstoffsolarzellenmoduls DSC16: 0 mV (■ / —), 100 mV (● / —), 200 mV (▼ / —), 300 mV (▲ / —), 400 mV (◆ / —), 500 mV (★ / —).

Tabelle 7-12: Fitparameter der Impedanzmessungen des flexiblen Farbstoffsolarzellenmoduls DSC16

U / mV	0	100	200	300	400	500
σ^2	0,0010532	0,0011173	0,00020171	0,00052344	0,00031314	0,00040842
σ^2 gewichtet	0,089523	0,094974	0,016338	0,042398	0,026617	0,03349
R_s / Ω	7,19±0,22	7,21±0,34	8,74±1,11	8,78±0,02	8,86±0,01	8,81±0,02
R_{tr} / Ω	0,00±0,65	0,00±1,01	0,00±3,34	4,81±0,28	1,43±0,09	0,64±0,28
R_{rec} / Ω	35,09±0,56	15,89±0,25	17,92±0,13	6,66±0,17	4,66±0,07	3,72±0,08
$B_{C_{dl}} / 10^{-3} \text{ F} \cdot \text{s}^{\beta-1}$	2,65±0,08	3,80±0,16	2,59±0,05	2,83±0,15	6,37±0,27	11,15±0,60
$\beta_{C_{dl}}$	0,65±0,00	0,64±0,01	0,65±0,00	0,90±0,02	0,85±0,01	0,82±0,01
d / m	1,00(F)	1,00(F)	1,00(F)	1,00(F)	1,00(F)	1,00(F)
R_{CT} / Ω	0,85(F)	0,85(F)	0,85(F)	0,85(F)	0,85(F)	0,85±0,08
$B_{DL} / 10^{-6} \text{ F} \cdot \text{s}^{\beta-1}$	92,50(F)	92,50(F)	92,50(F)	92,50(F)	92,50(F)	92,50±41,49
β_{DL}	0,91(F)	0,91(F)	0,91(F)	0,91(F)	0,91(F)	0,91±0,05

F: Fixierter Parameter

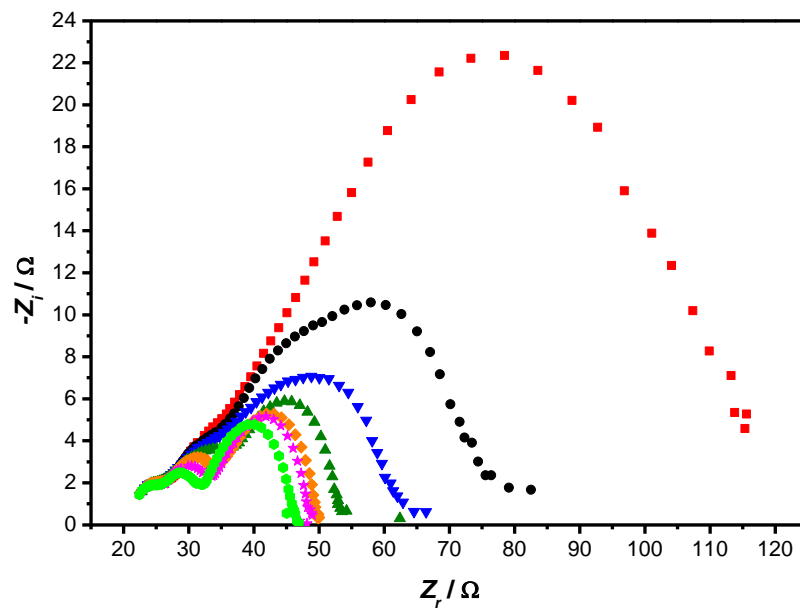
Farbstoffsolarzellenmodul DSC19

Abbildung 7-18: Datenpunkte des flexiblen Farbstoffsolarzellenmoduls DSC19:
0 mV (■), 100 mV (●), 200 mV (▼), 300 mV (▲), 400 mV (◆), 500 mV (★),
550 mV (●).

Abkürzungsverzeichnis

Allgemeine Abkürzungen

AE	<u>A</u> rbeits <u>e</u> lektrode
AM	Luftmasse, engl. <u>a</u> ir <u>m</u> ass
ca.	<u>c</u> irca
CPE	<u>C</u> onstant <u>P</u> hase <u>E</u> lement
d.h.	<u>d</u> as <u>h</u> eißt
EDXS	Energiedispersive Röntgen- <u>s</u> pektroskopie, engl. <u>e</u> n <u>e</u> r <u>g</u> y <u>d</u> is <u>p</u> er <u>s</u> ive <u>X</u> -ray <u>s</u> pe <u>c</u> tro <u>s</u> c <u>o</u> p <u>y</u>
EMK	<u>E</u> lektro <u>m</u> otorische <u>K</u> raft
EQE	Externe Quantenausbeute, engl. <u>e</u> x <u>t</u> er <u>n</u> al <u>q</u> u <u>a</u> nt <u>u</u> m <u>e</u> ff <u>i</u> ci <u>e</u> nc <u>y</u>
<i>et al.</i>	und andere, lat. <u>e</u> t <u>a</u> lii
EY	<u>E</u> osin <u>Y</u>
FS	<u>F</u> arbstoff
FTO	Fluordotiertes Zinnoxid, engl. <u>f</u> luorine-doped <u>t</u> in <u>o</u> xide
GE	<u>G</u> egenelektrode
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital, engl. <u>h</u> ig <u>e</u> st <u>o</u> ccu <u>p</u> ied <u>m</u> olecu <u>l</u> ar <u>o</u> rb <u>i</u> tal
IEA	Internationale <u>E</u> nergieagentur
IMPS	Intensitätsmodulierte Photostromspektroskopie, engl. <u>i</u> ntensit <u>y</u> - <u>m</u> odulated <u>p</u> hoto <u>c</u> urr <u>e</u> nt <u>s</u> pe <u>c</u> tro <u>s</u> c <u>o</u> p <u>y</u>
IMVS	Intensitätsmodulierte Photospannungsspektroskopie, engl. <u>i</u> ntensit <u>y</u> - <u>m</u> odulated photo <u>v</u> oltage <u>s</u> pe <u>c</u> tro <u>s</u> c <u>o</u> p <u>y</u>
ITO	Indiumzinnoxid, engl. <u>i</u> ndium <u>t</u> in <u>o</u> xide
LB	<u>L</u> eitungs <u>b</u> and
LED	<u>L</u> ichtemittierende <u>D</u> iode
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital, engl. <u>l</u> owest <u>u</u> noccu <u>p</u> ied <u>m</u> olecu <u>l</u> ar <u>o</u> rb <u>i</u> tal
NHE	Normal-Wasserstoffelektrode, engl. <u>n</u> ormal <u>h</u> ydrogen <u>e</u> lectrode
PEDOT	<u>P</u> oly-3,4- <u>e</u> thylendi <u>o</u> xythiophen
PEN	<u>P</u> olyethylennaphtalat

PET	<u>P</u> oly <u>e</u> thylenterephthalat
PMMA	<u>P</u> olym <u>e</u> thylmethacrylat (Umgangssprachlich: Acrylglas oder Plexiglas)
PP	<u>P</u> olypropylen
PTFE	<u>P</u> olytetrafluorethylen (Umgangssprachlich: Teflon)
RDE	Rotierende Scheibenelektrode, engl. <u>r</u> otating <u>d</u> isc <u>e</u> lectrode
RE	<u>R</u> eferenzelektrode
REM	<u>R</u> asterelektronen <u>m</u> ikroskop(ie)
sh.	<u>s</u> ie <u>h</u> e
SI	Internationales Einheitensystem, franz. <u>S</u> ystème <u>i</u> nternational d'unités
TBA	<u>T</u> etrabutylammonium-
u.a.	<u>u</u> nter <u>a</u> nderem
usw.	<u>u</u> nd <u>s</u> o <u>w</u> eiter
UV	<u>U</u> ltraviolette <u>s</u> Licht
VB	<u>V</u> alenz <u>b</u> and
vgl.	<u>v</u> er <u>g</u> le <u>i</u> che
VIS	Sichtbares Licht, engl. <u>v</u> isible light
vs.	gegen, lat. <u>v</u> ers <u>u</u> s
z.B.	zum <u>B</u> eispiel

Symbole

<i>A</i>	Amplitude
<i>a</i>	Aktivität
<i>B</i>	CPE-Vorfaktor
<i>c</i>	Stoffmengenkonzentration
<i>C*</i>	Gaslöslichkeit
<i>C</i>	Kapazität
<i>C_{DL}</i>	Doppelschichtkapazität an der Gegenelektrode, engl. <u>d</u> ouble <u>l</u> ayer <u>c</u> apacitance
<i>c_μ / C_μ</i>	Chemische Kapazität
<i>d</i>	Durchmesser bzw. Schichtdicke

E	Energie
E_F	Fermi-Niveau
E_g	Bandlückenenergie
E_λ	Extinktion
F	Faraday-Konstante (96484,56 C·mol ⁻¹) ^[89]
f	Frequenz
f_{min}	Frequenz des Minimums in der komplexen Darstellung von IMPS- und IMVS-Messungen
FF	Füllfaktor
I	Lichtintensität (in der Absorptionsspektroskopie) Alternativ: Stromstärke
i	Imaginäre Zahl
\tilde{I}	Modulationsanteil der Stromstärke
I_i	Imaginärteil des Photostroms
I_r	Realteil des Photostroms
J	Stromdichte bzw. Photostromdichte
J_{MPP}	Flächenbezogene Photostromdichte am Punkt maximaler Leistung, engl. <u>m</u> aximum <u>p</u> ower <u>p</u> oint
J_{SC}	Flächenbezogene Kurzschlussstromdichte, engl. <u>s</u> hort <u>c</u> ircuit current density
K_L	Löslichkeitsprodukt
n	Stoffmenge
P	Leistungsdichte Alternativ: Exponent der Warburg-Impedanz
P_{max}	Maximale Leistungsdichte
Q	Volumenstrom Alternativ: Ladungsmenge
q	Ladungsdichte
R	Widerstand Alternativ: Allgemeine Gaskonstante (8,31451 J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹) ^[89]
R_{CT}	Durchtrittswiderstand an der Gegenelektrode, engl. <u>c</u> harge <u>t</u> ransfer resistance
r_{rec}/R_{rec}	Rekombinationswiderstand

R_S	Serienwiderstand
r_{tr} / R_{tr}	Transportwiderstand
R_W	Diffusionswiderstand
S	Salzgehalt
T	Absolute Temperatur
t	Zeit
T_λ	Transmission bei der Wellenlänge λ
U	Spannung bzw. Potentialdifferenz
U_i	Imaginärteil der Photospannung
U_{MPP}	Spannung am Punkt maximaler Leistung, engl. <u>m</u> aximum <u>p</u> ower <u>p</u> oint
U_{OC}	Leerlaufspannung, engl. <u>o</u> pen <u>c</u> ircuit voltage
U_{Ohm}	Ohmscher Spannungsabfall
U_r	Realteil der Photospannung
U_Z	Zersetzungsspannung
\tilde{U}	Modulationsanteil der Spannung
V	Volumen
x_1, x_2	Impedanzelemente in „Transmission Line“-Modellen
Z	Impedanz
Z_C	Impedanz eines Kondensators
Z_i	Imaginärteil der Impedanz
Z_R	Impedanz eines ohmschen Widerstands
Z_r	Realteil der Impedanz
Z_W	Warburg-Impedanz
z	Zahl der pro Formeleinheit in einer Reaktion übertragenen Elektronen
ΔG	Freie Reaktionsenthalpie
β	CPE-Index
δ	Phasenverschiebung
η	Wirkungsgrad der Energieumwandlung Alternativ: Überspannung

η_{COL}	Sammelrate für erzeugte Ladungsträger, engl. electron <u>c</u> ollection efficiency
η_{EQE}	Externe Quantenausbeute, engl. <u>e</u> xternal <u>q</u> uantum <u>e</u> fficiency
η_{INJ}	Quantenausbeute der Elektroneninjektion in den Halbleiter, engl. electron <u>i</u> njection efficiency
η_{LH}	Quantenausbeute der Lichtabsorption, engl. <u>l</u> ight <u>h</u> arvesting efficiency
λ	Wellenlänge
μ	Chemisches Potential
ν	Stöchiometrischer Faktor
ξ	Impedanzelemente in „Transmission Line“-Modellen
ρ	Massenkonzentration
σ	Standardabweichung
τ_D	Mittlere Elektronentransitzeit
τ_n	Mittlere Elektronenlebensdauer
τ_w	Warburg-Parameter
Φ	Lichtintensität, auch als Strahlungsstromdichte bezeichnet
ϕ	Phasenwinkel Alternativ: Lichteinfallswinkel Alternativ: (Elektroden-)Potential
ω	Massenanteil

Einheiten

C	<u>C</u> elsius Alternative Bedeutung: <u>C</u> oulomb
d	Tag, engl. <u>d</u> ay
eV	<u>E</u> lektronen <u>v</u> olt
Gew.-%	<u>G</u> ewichts <u>p</u> rozent
h	Stunde, engl. <u>h</u> our
Hz	<u>H</u> ertz
J	Joule
K	<u>K</u> elvin
L	<u>L</u> iter

m	<u>M</u> eter
min	<u>M</u> inute
Mtoe	Millionen Tonnen Öläquivalent, engl. <u>m</u> illion <u>t</u> ons of <u>o</u> il <u>e</u> quivalent (1 toe \triangleq 51·10 ⁶ kJ) ^[1]
Pa	<u>P</u> ascal
s	<u>S</u> ekunde
V	<u>V</u> olt
W	<u>W</u> att
Ω	Ohm
$\Omega \cdot \text{sq}^{-1}$	„Ohm per <u>s</u> quare“, Einheit des spezifischen Flächenwiderstands

Einheitenvorsätze

n	Nano	10 ⁻⁹
μ	Mikro	10 ⁻⁶
m	Milli	10 ⁻³
c	Zenti	10 ⁻²
k	Kilo	10 ³
M	Mega	10 ⁶
G	Giga	10 ⁹
T	Tera	10 ¹²

Wissenschaftliche Beiträge

Vorträge

- F. Bittner, J. Du, T. Oekermann, M. Wark, „*Electrochemical Fabrication of Photoanodes and Counter Electrodes for Flexible Dye-Sensitized Solar Cell (DSC) Modules*“, 3rd German-French Summer School on Electrochemistry & Nanotechnologies, 18.-23.09.2011, Porquerolles, Frankreich.

Poster

- F. Bittner, J. Du, T. Oekermann, M. Wark, „*Electrochemical Fabrication of Photoanodes and Counter Electrodes for Flexible Dye-Sensitized Solar Cell (DSC) Modules*“, Energieforschungsmesse, 08.02.2012, Hannover, Deutschland.
- F. Bittner, J. Du, T. Oekermann, M. Wark, „*Electrochemical Fabrication of Photoanodes and Counter Electrodes for Flexible Dye-Sensitized Solar Cell (DSC) Modules*“, 3rd German-French Summer School on Electrochemistry & Nanotechnologies, 18.-23.09.2011, Porquerolles, Frankreich.
- F. Bittner, J. Du, T. Oekermann, M. Wark, „*Electrochemical Fabrication of Photoanodes and Counter Electrodes for flexible DSCs*“, 5th Gerischer Symposium, 22.-24.06.2011, Berlin, Deutschland.
- F. Bittner, J. Du, T. Oekermann, M. Wark, „*Electrochemical Fabrication of Photoanodes and Counter Electrodes for flexible DSCs*“, 3rd International Conference on Hybrid and Organic Photovoltaics, 15.-18.05.2011, Valencia, Spanien.
- F. Bittner, A. Gottschlich, J. Lippke, M. Wark, „*ZnO-based Dye-Sensitized Solar Cells*“, Nanoday 2010, 30.09.2010, Hannover, Deutschland.
- J. Du, F. Bittner, T. Oekermann, M. Wark, „*Electrodeposition of ZnO/Dye hybrid thin films for flexible Dye-Sensitized Solar Cells*“, Nanoday 2010, 30.09.2010, Hannover, Deutschland.
- F. Bittner, C. Baumanis, D.W. Bahnemann, M. Wark, J. Caro, „*Mesoporous α -Fe₂O₃ Films and Powders – Synthesis and Photocatalysis*“, Nanoday 2009, 30.09.2009, Hannover, Deutschland.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Geburtsdatum: 13.11.1983
Geburtsort: Hannover
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: Deutsch

Schulischer und wissenschaftlicher Werdegang

09/2009 – 10/2012: Promotion am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Leibniz Universität Hannover
10/2004 – 08/2009: Studium im Fach Chemie, Leibniz Universität Hannover
Schwerpunkte: Materialchemie, Analytische Chemie
Abschluss: Diplom
08/1996 – 06/2003: Gymnasium Langenhagen
Abschluss: Abitur
1994 – 1996: Orientierungsstufe Brinker Schule Langenhagen
1990 – 1994: Grundschule Brinker Schule Langenhagen

Zivildienst

07/2003 – 04/2004: Institut für Klinische Biochemie, MH Hannover

Erklärung zur Dissertation

Hierdurch erkläre ich, dass ich meine Dissertation mit dem Titel

„Aufskalierung der Herstellung von ZnO-Dünnschichten für die Anwendung in flexiblen farbstoffsensibilisierten Solarzellen“

selbständig verfasst und die benutzten Hilfsmittel und Quellen sowie gegebenenfalls die zu Hilfeleistungen herangezogenen Institutionen vollständig angegeben habe. Die Dissertation wurde nicht schon als Masterarbeit, Diplomarbeit oder andere Prüfungsarbeit verwendet.

Hannover, den 25.07.2012

Dipl.-Chem. Florian Bittner