

Farbstoff- und Nanopartikel-sensibilisierte Solarzellen mit hierarchischen ZnO-Strukturen

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. Andreas Gottschlich
geboren am 10.12.1982 in Ankum

2012

Referent: Prof. Dr. Michael Wark

Korreferent: Prof. Dr. Jürgen Caro

Tag der Promotion: 24. Mai 2012

Erklärung der Selbstständigkeit

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe, alle Stellen der Arbeit, die wörtlich oder sinngemäß aus anderen Quellen übernommen wurden, als solche kenntlich gemacht sind und die Arbeit in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen hat.

Hannover, den 10. Januar 2013

Andreas Gottschlich

Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden dünne elektrochemisch abgeschiedene ZnO-Filme auf ihre Verwendung in Farbstoff- und Nanopartikel-sensibilisierten Solarzellen (DSSC, QDSSC) untersucht. Für die Untersuchungen wurden eindimensionale kristalline ZnO-Nano-Stäbe, nanoporöse ZnO-Schichten und eine Kombination aus beiden, in Form eines hierarchisch aufgebauten ZnO-Netzwerks, verwendet.

Durch eine Variation der Rotationsgeschwindigkeit der Arbeitselektrode, der KCl-Konzentration in der Abscheidungslösung, der Abscheidungsdauer und der elektrochemischen Keimschicht, wurde eine Variation in der longitudinalen und lateralen Ausdehnung der ZnO-Nanostäbe erreicht. Aufnahmen von U/I-Kennlinien sowie IMPS-, IMVS-, und EIS-Messungen bestätigten die starke Abhängigkeit der photoelektrischen Parameter von Länge und Farbstoffbeladung der ZnO-Nanostab-Schichten. Nähere Untersuchungen der Keimschicht zeigten, dass schon nach 2 min Abscheidung eine dirigierende Wirkung auf das Wachstum der Stäbe vorhanden ist. Länger abgeschiedene Keimschichten erhöhten aber zunehmend die Leistung der Solarzellen durch eine Erhöhung des U_{oc} und des FF in den U/I-Kennlinien.

Die hierarchischen ZnO-Strukturen wurden eingehend mit porösen ZnO-Schichten ohne integrierte ZnO-Stäbe in ihren strukturellen und photoelektrischen Eigenschaften verglichen. EIS-Messungen zeigten, dass der Elektronentransport in den hierarchischen Strukturen überwiegend durch die integrierten ZnO-Nanostäbe mit einem geringen Transportwiderstand zum Rückkontakt erfolgt, was allerdings zu keiner Leistungssteigerung der DSSCs mit flüssigem Elektrolyten führt, im Vergleich zu einer rein porösen Schicht mit gleicher Farbstoffbeladung. Desweiteren konnte über EIS-Messungen bestätigt werden, dass ein Zusammenwachsen der Porensysteme innerhalb eines hierarchischen Films zu einer schlechten Porenzugänglichkeit, und damit zu einer Verarmung an Redox-Elektrolyt in den Poren, führt.

Mit Hilfe des SILAR-Verfahrens wurden erstmals PbS-Partikel als Sensibilisator in poröse ZnO-Schichten eingebracht. Ortsauflösende EDX-Spektroskopie und U/I-Kurven belegten Aggregationen der PbS-Partikel in den porösen Filmen, die mit steigender Schichtdicke zunehmen. Um diese Aggregationen zu minimieren, wurde ein exponentieller Zusammenhang zwischen der benötigten Dauer des Spülvorgangs beim SILAR-Verfahren und der Schichtdicke des porösen Films ermittelt. In den hierarchischen ZnO-Strukturen verteilt sich das poröse Netzwerk auf der großen Oberfläche der ZnO-Stäbe, wodurch geringe effektive Schichtdicken und eine gute Porenzugänglichkeit von allen Seiten erreicht wird. Die Zellen mit dieser ZnO-Struktur zeigten daher auch vergleichsweise hohe Wirkungsgrade.

Erstmals konnten im Rahmen dieser Arbeit ZnO/PbS/CuSCN Festkörper-Solarzellen vermessen werden. CuSCN wurde über elektrochemische Abscheidung oder durch Auftropfen von gesättigter CuSCN-Lösung (Imprägnierung) aufgebracht. Der Vorteil der guten Zugänglichkeit in die Zwischenräume der hierarchischen Strukturen konnte auch hier genutzt werden. Die elektrochemische Abscheidung konnte zwar die Zwischenräume der hierarchischen ZnO-Strukturen mit CuSCN füllen, jedoch konnten nur schlechte Porenfüllungen und eine hohe Rate an Kurzschlussreaktionen über U/I-Messungen nachgewiesen werden. Das Auftropfen von gesättigter CuSCN-Lösung führte zu einer deutlich höheren Porenfüllung und weniger Kurzschlüssen, so dass diese Festkörper-Solarzellen höhere Werte im I_{sc} und U_{oc} aufwiesen. Desweiteren resultierte die Verwendung von PbS als Sensibilisator zu höheren Wirkungsgraden in Feststoffsolarzellen mit CuSCN als D149-Farbstoff.

Abstract

In the present work, thin ZnO-layers fabricated by electrochemical deposition in dye and quantum-dot sensitized solar cells (DSSC, QDSSC) have been investigated. Herefor, one-dimensional crystalline ZnO-nanorod-arrays, nanoporous ZnO-layers and a combination of both, namely a hierarchical ZnO-structure, were employed.

The lateral and longitudinal expansion of ZnO-nanorods is known to depend on certain experimental parameters, such as rotational speed of the working electrode, KCl-concentration in the deposition solution, the duration of the deposition and the morphology of the buffer layer. By changing the structure of the nanorods, it was found by characteristic U/I-curves, IMPS-, IMVS-, and EIS-measurements, that the photoelectrical parameters strongly depend on length and dye-loading of the grown ZnO-nanorod layers. It was shown, that buffer layers influence the growth of the ZnO-nanorods already after 2 min of electrochemical deposition. On the other hand the performance of the solar cells was improved by a longer deposition time of the buffer layer. This can be seen in higher U_{oc} and FF in the characteristic U/I-curves of the dye sensitized solar cells.

In a next step, structural and photoelectrical properties of hierarchical networks have been compared with porous ZnO-layers without integrated nanorods. Electron-transport in hierarchical structures predominantly occurs due to the integrated nanorods. This was proven by EIS-measurements. Compared to porous layers with the same dye-load and layer thickness, a faster electron transport in the hierarchical structures was assumed. Nevertheless, this effect was not accompanied with an increase in efficiency of the solar cells. Furthermore, EIS-measurements confirmed that pores of one hierarchical structure are blocked by another hierarchical structure when they grow in contact, leading to a depletion of redox-electrolyte in the pores.

For the first time PbS-quantum-dots as sensitizers have been deposited in porous ZnO-structures by a SILAR-process. With increasing thickness of the porous ZnO-layer more aggregation of PbS-particles were observed by EDX-spectroscopy and U/I-measurements. Aggregation can be minimized by longer rinse cycle durations during the SILAR-process. Unfortunately, an exponential dependence of the needed rinse cycle duration and the thickness of the porous layer was found. An advantage of the hierarchical structures is the low effective layer thickness of the porous network, due to the high surface area of the integrated nanorods, resulting in low PbS-aggregation and comparable high efficiencies.

For the first time, ZnO/PbS/CuSCN solid state solar cells have been characterized. Therefore, CuSCN was deposited by impregnation with saturated CuSCN-solution or by electrochemical deposition. The design of the hierarchical structures showed a good accessibility for the p-type semi-conductor. Nevertheless, low pore-fillings and a high number of short-circuits was achieved by electrochemical deposition. Better pore-fillings and lower numbers of short-circuits were gained by impregnation, leading to higher I_{sc} and U_{oc} of the solar cells. Finally, solid state solar cells sensitized with PbS resulted in higher efficiencies as with organic D149-dye.

Schlagworte: Farbstoff sensibilisierte Solarzellen · elektrochemische Abscheidung · Zinkoxid

Keywords: dye sensitized solar cells · electrodeposition · zincoxide

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung	1
2	Grundlagen und Stand der Forschung	5
2.1	Photovoltaik, Bändermodell, p-n-Solarzellen	5
2.2	Farbstoff-sensibilisierte Solarzellen	8
2.3	Elektrochemische Abscheidung dünner Filme	12
2.3.1	Elektrochemische Abscheidung an der rotierende Scheibenelektrode .	15
2.3.2	Elektrochemische Abscheidung von ZnO	17
2.3.3	Poröse ZnO/EosinY-Hybrid-Filme	18
2.3.4	Elektrochemische Abscheidung von ZnO-Nanostab-Anordnungen . . .	20
2.4	Nanopartikel-sensibilisierte Solarzellen (QDSSCs)	24
2.5	Methoden zur Abscheidung von CuSCN	26
3	Experimenteller Teil	29
3.1	FTO- und ITO-Substrate	29
3.2	Elektrochemische Abscheidung	30
3.2.1	Versuchsaufbau	30
3.2.2	Präparation der Arbeitselektrode	31
3.2.3	Elektrochemische Abscheidung der ZnO-Keimschicht	32
3.2.4	Elektrochemische Abscheidung von ZnO-Nanostäben	32
3.2.5	Elektrochemische Abscheidung von nanoporösem ZnO	32
3.3	Sensibilisation der ZnO-Schichten mit D149 und PbS	33
3.3.1	Adsorption von D149	33
3.3.2	Adsorption von PbS	33
3.4	Bau der Solarzellen	35

3.4.1	Solarzellen mit flüssigem Elektrolyten	35
3.4.2	Festkörper-Solarzellen	37
3.5	Charakterisierung der DSSCs	39
3.5.1	Aufnahme von U/I-Kennlinien	39
3.5.2	Intensitätsmodulierte Photostrom/Photospannungs-Spektroskopie . . .	40
3.5.3	EIS - Elektrochemische Impedanz-Spektroskopie	44
3.5.4	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	46
3.5.5	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDXS)	49
3.5.6	Röntgendiffraktometrie (XRD)	50
3.5.7	Schichtdickenmessung	51
3.5.8	UV/VIS Spektroskopie	52
4	Ergebnisse und Diskussion	55
4.1	Elektrochemische Abscheidung von ZnO-Nanostab-Anordnungen	55
4.1.1	Einleitung	55
4.1.2	Einfluss der Rotationsgeschwindigkeit	56
4.1.3	Keimschicht	58
4.1.4	Länge der Abscheidungszeit	64
4.1.5	Einfluss der Chlorid-Ionen Konzentration	84
4.1.6	Reproduzierbarkeit	92
4.1.7	Zusammenfassung	93
4.2	Hierarchischer Aufbau von ZnO-Nanostrukturen durch elektrochemische Ab- scheidung	95
4.2.1	Einleitung	95
4.2.2	Elektrochemische Abscheidung von nano-porösen ZnO	95
4.2.3	Auswertung der U/I-Kurven	102
4.2.4	Auswertung der IMPS- und IMVS- Messungen	105
4.2.5	Auswertung der EIS- Messungen	108
4.2.6	Zusammenfassung	113
4.3	Sensibilisierung von ZnO-Strukturen mit PbS-Nanopartikeln	114
4.3.1	Einleitung	114

4.3.2	Zyklische elektrochemische Abscheidung von PbS	114
4.3.3	Präparation von dünnen PbS-Schichten durch SILAR	117
4.4	Abscheidung von CuSCN und Vermessung der Feststoffsolarzellen	129
4.4.1	Einleitung	129
4.4.2	Elektrochemische Abscheidung von CuSCN	129
4.4.3	Imprägnierung von CuSCN nach der Methode von O'Reagan et al.	132
4.4.4	Auswertung der U/I-Kennlinien	134
4.4.5	Zusammenfassung	139
5	Zusammenfassung und Ausblick	141
	Literaturverzeichnis	147

KAPITEL 1

Einleitung und Aufgabenstellung

Die Entwicklung einer umweltfreundlichen und nachhaltigen Alternative, zu der derzeit dominierenden Energiegewinnung über fossile Brennstoffe, ist unerlässlich, um für künftige Generationen die globalen Lebensverhältnisse zu verbessern und das wirtschaftlich Wachstum zu sichern. Ein Ansatz zu einer „sauberen“ Energiegewinnung findet sich in photovoltaischen Anlagen, in welchen Elektrizität direkt aus dem Sonnenlicht erzeugt werden kann. Die zurzeit auf dem Markt dominierenden aufwändig hergestellten Silizium-Solarzellen, zeichnen sich jedoch durch hohe Produktionskosten aus. Um diese zu ersetzen wurden in den letzten Jahrzehnten photovoltaische Systeme auf der Basis von günstig herzustellenden anorganischen Halbleitern [1, 2], Halbleiter-Dünnschicht-Solarzellen [3–6] und auch rein organische Solarzellen [7, 8] entwickelt. Ein weiterer vielversprechender Ansatz wurde in Farbstoff-sensibilisierten Solarzellen gefunden [9, 10].

Seit Grätzel Anfang der 90er die ersten effizienten Farbstoff-sensibilisierte Solarzellen auf der Basis von TiO_2 -Nanopartikeln veröffentlichte [9], wurden viele Versuche unternommen die Wirkungsgrade dieser Zellen weiter zu verbessern. Einer dieser Ansätze beruht auf dem Austausch der TiO_2 -Photoanode mit ZnO . Dieses besitzt eine ähnliche Bandenergie-Struktur, zeigt aber Vorzüge durch einen besseren Elektronentransport, einer hohen Transparenz und niedrigeren Produktionstemperaturen unter 100 °C [11]. Obwohl in den letzten Jahrzehnten viele unterschiedliche ZnO -Strukturen, wie Nanopartikel [12, 13], -stäbe [14, 15], -röhren [16], -bänder [17], -platten [18], -spitzen [17, 19] und verschiedenste poröse Systeme [20, 21] entwickelt wurden, sind systematische Vergleiche zwischen ihnen selten veröffentlicht

worden [22]. Speziell die durch die veränderte Morphologie hervorgerufenen Unterschiede in Farbstoffbeladung und Elektronentransport sind bisher wenig untersucht [23].

Bis zu diesem Zeitpunkt ist der mit 5.6 % bzw. 6.24 % höchste bisher erreichte Wirkungsgrad bei auf ZnO basierenden Solarzellen [20, 24] immer noch deutlich geringer, als die von Grätzel entwickelten Solarzellen auf TiO₂-Basis mit 11.3 % [25]. Gründe finden sich in mehr Oberflächendefekten der dort verwendeten nanoporösen ZnO-Schicht und in einer Instabilität von ZnO in Farbstoffen mit aziden Funktionsgruppen. Carboxyl-Gruppen (-COOH), der bislang effektivsten organischen Farbstoffe, lösen das ZnO und bilden einen [Farbstoff-Zn²⁺]-Komplex, der die Elektronenübertragung vom Farbstoff zum Halbleiter blockiert [26].

Um diesen Nachteil zu entgehen, wurde in den vergangenen Jahren nach einer Alternative gesucht und in anorganischen Halbleiter-Nanopartikeln (QD, englisch: quantum dots) und dünnen Absorberschichten (ETA, englisch: extremely thin absorber) gefunden. In der Literatur finden sich bereits eine große Anzahl Veröffentlichungen, die CdS [27], CdSe [28], PbS [29], InP [30] und InAs [31] als Nanopartikel und CdS [32], CdSe [2], CdTe [33], In₂S₃ [34] und CuInS₂ [35] in Form von dünnen Schichten als Sensibilisator verwenden. Der Vorteil dieser anorganischen Halbleiter liegt auch ihrer variablen Bandlücke, die durch die Größe der Partikel, bzw. der Dicke der Schicht, eingestellt werden kann [36].

Ein weiterer zurzeit viel thematisierter Aspekt, ist der Austausch des flüssigen Redox-Elektrolyten, der für den Elektronentransport von der Gegenelektrode zu den Sensibilisatoren auf dem ZnO verantwortlich ist. Durch feste oder quasi-feste Materialien, auf der Basis von Gel-Elektrolyten [37–41], Polymer-Elektrolyten [42–48], ionische Polymere [49], molekulare und polymere organische Lochleiter [47, 50–55], sowie p-Halbleiter wie CuI [43, 56], CuSCN [56–61] und NiO [62], soll ein Auslaufen oder Verdampfen des Elektrolyten verhindert und so die Langzeitstabilität der Solarzellen gesichert werden. Dabei werden vor allem eindimensionale ZnO-Strukturen, wie ZnO-Nanostäbe verwendet, da dort die Zwischenräume des Zinkoxids gut zugänglich sind, und daher leicht gefüllt werden können. Nachteil dieser Strukturen ist jedoch die geringe innere Oberfläche, wodurch wenig lichtabsorbierendes Material eingebaut werden kann [63]. Erste Versuche CuSCN-Festkörper-Solarzellen aus porösen ZnO-Schichten mit hohen inneren Oberflächen zu bauen, wurden jüngst in der Literatur veröffentlicht [64].

In dieser Arbeit wurden verschiedene ZnO-Strukturen über die elektrochemische Abscheidung synthetisiert und ihre photoelektrischen Eigenschaften in Farbstoff- und Nanopartikel-

sensibilisierten Solarzellen mit Hilfe von Strom/Spannungs-Kennlinien, intensitätsmodulierter Photostrom- und Photospannungsspektroskopie (IMPS, IMVS) und elektrochemischer Impedanz-Spektroskopie (EIS) charakterisiert und verglichen werden.

Der Fokus wurde dabei zunächst auf eindimensionale kristalline ZnO-Nanostäbe gelegt, da diese einen schnellen Elektronentransport versprechen [65], leicht durch die Wahl der Abscheidungsparameter, wie z.B. Abscheidungsdauer, KCl-Konzentrationen in der Abscheidungslösung und Keimschicht, in ihrer Struktur variiert werden können [66–73] und durch die großen Zwischenräume in der Struktur für einen späteren Einsatz in CuSCN-Festkörper-Solarzellen geeignet sind [2].

Desweiteren sollten nanoporöse ZnO-Schichten untersucht werden. Diese zeichnen sich besonders durch eine große innere Oberfläche aus, wodurch hohe Farbstoffbeladungen erzielt werden können [20]. In einer erst kürzlich veröffentlichten hierarchischen ZnO-Struktur [74], wurden diese porösen Schichten auf ZnO-Nanostäbe aufgebracht. In dieser Arbeit soll geklärt werden, ob in den hierarchischen ZnO-Strukturen durch den Einbau der ZnO-Nanostäbe der Elektronentransport zum Rückkontakt erhöht werden kann, im Vergleich zu einer porösen Struktur ohne integrierte ZnO-Stäbe, und welchen Einfluss das auf die Leistung der Solarzelle hat.

Im ersten Schritt wurde dazu der Einfluss der Länge und des Durchmessers der Nanostäbe auf die Elektronenleitungsparameter beim Einsatz in einer Farbstoff-sensibilisierten Solarzelle mit flüssigem Elektrolyten näher untersucht. Mit den so gewonnenen Kenntnissen, sollten Vergleiche zu den porösen und den hierarchisch aufgebauten ZnO-Schichten gezogen werden.

Die ZnO-Nanostäbe, die hierarchischen ZnO-Strukturen und die porösen ZnO-Schichten ohne integrierte Nanostäbe sollten desweiteren in ihrer Anwendung in einer Festkörper-Solarzelle verglichen werden. Dazu wurde der organische Farbstoff im ersten Schritt durch anorganische PbS-Halbleiter-Nanopartikel ersetzt, und versucht, diese in die porösen Schichten effektiv einzubauen. Im letzten Teil der Arbeit sollte versucht werden die PbS-sensibilisierten ZnO-Strukturen, durch den Austausch des flüssigen Elektrolyten mit CuSCN, in Zn/PbS/CuSCN-Festkörper-Solarzellen zu vermessen. Durch verschiedene Methoden der CuSCN Abscheidung, soll eine optimale Porenfüllung mit dem p-Halbleiter erreicht werden.

KAPITEL 2

Grundlagen und Stand der Forschung

2.1 Photovoltaik, Bändermodell, p-n-Solarzellen

Für das Verständnis der Abläufe in der Photovoltaik, ist es wichtig einen Einblick in die elektrischen Eigenschaften von Festkörpern zu bekommen. Dazu liefert die Quantenmechanik ein Modell zur Beschreibung von elektronischen Energiezuständen in Festkörpern. Das sogenannte Bändermodell soll im Folgenden vereinfacht dargestellt werden.

Einzelne isolierte Atome besitzen spezifische diskrete Energieniveaus. Treten zwei Atome in Wechselwirkung miteinander, so spalten sich die atomaren Energieniveaus aufgrund der Überlappung der Atomorbitale jeweils in ein höheres und ein niedrigeres diskretes Energieniveau. Je stärker die Wechselwirkung zwischen den Atomen ist, desto größer ist diese Aufspaltung. Betrachtet man nun einen Kristall, in dem eine sehr große Menge an Atomen miteinander wechselwirken, so steigt die Anzahl der neu entstehenden Energieniveaus sehr stark an, so dass ein schmaler Energiebereich resultiert, in dem viele diskrete quantenphysikalisch erlaubte Energieniveaus vorliegen. Innerhalb dieser Bereiche ist die Differenz zwischen diesen Energieniveaus so gering, dass man sie als ein Kontinuum ansieht und daher auch als Energieband bezeichnet. Die Breite dieser Energiebänder ist von der Bindung der Elektronen zu ihrem Atomkern abhängig. Stärker gebundene Elektronen auf niedrigen Energieniveaus wechselwirken weniger mit Elektronen anderer Atome, was in schmalen Energiebändern resultiert. Valenzelektronen wechselwirken dagegen stark mit Nachbaratomen, wodurch diese Bänder breiter werden.

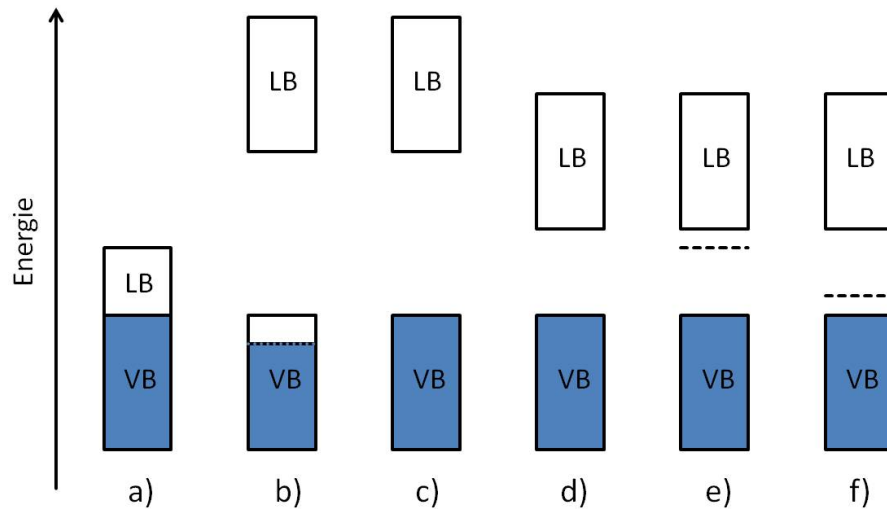


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Valenzbänder (VB) und Leitungsbänder (LB) a) & b) für einen Leiter, c) für einen Isolator, d) für einen Eigenhalbleiter, e) für einen n-Typ Halbleiter und f) für einen p-Typ Halbleiter.

Eine elektrische Leitung in einem Kristall ist nur möglich, wenn Elektronen auf höhere unbesetzte Zustände eines Energiebands angeregt werden können. Daher bestimmen nur die energetisch höchsten vollständig oder teilweise mit Elektronen besetzten Energiebänder (VB, Valenzband) und die darüber liegenden unbesetzten Energiebänder (LB, Leitungsband) die elektronischen Eigenschaften des Festkörpers, die abhängig von der Natur der Atome in ihrer Lage und Besetzung variieren können. Besitzen diese ein teilweise besetztes Valenzband oder kommt es zur Überlappung von Valenz- und Leitungsband, so spricht man von einem Leiter (siehe Abbildung 2.1). Liegt das Valenzband am absoluten Nullpunkt jedoch vollbesetzt vor und es findet keine Überlappung zwischen Leitungs- und Valenzband vor, so muss zwischen zwei Fällen unterschieden werden. Damit eine elektrische Leitung stattfinden kann, muss der Bereich der quantenmechanisch verbotenen Zustände zwischen den Bändern (BL, Bandlücke) für die Elektronen, durch äußere Zufuhr von Energie, überwunden werden. Ist dies durch einer sehr große Bandlücke nicht möglich, so spricht man von einem Isolator. Ist es jedoch für Elektronen möglich, z. B. durch thermische Anregung oder Absorption von Lichtenergie, die Bandlücke zu überwinden, so spricht man von einem Halbleiter. Auf diese Weise kann ein unbesetztes Leitungsband teilbesetzt werden. Diese Elektronen und die im Valenzband zurückbleibenden Elektronenfehlstellen bzw. Löcher tragen beide zum elektrischen Strom

bei (Eigenleitung). Übliche Energiebeträge von Bandlücken bei Halbleitern liegen im Bereich zwischen 0.3 und 4 eV.

Durch gezielte Dotierung des Halbleiters mit Elektronendonatoren (n-Dotierung) und -akzeptoren (p-Dotierung) ist es möglich zusätzliche diskrete Energieniveaus im Bereich der Bandlücke zu erzeugen. Elektronendonatoren sind Atome, die mehr Valenzelektronen besitzen als sie für die Bindung im Kristallgitter des Halbleiters benötigen, und erzeugen dadurch besetzte Energieniveaus nahe des Leitungsbandes (n-Halbleiter), wodurch das Fermi-Niveau angehoben wird. Akzeptoren haben einen Valenzelektronenmangel, wodurch unbesetzte Energieniveaus nahe des Valenzbands (p-Halbleiter) entstehen, was für eine Absenkung des Fermi-niveaus sorgt. Beide Fälle sind in Abbildung 2.1 d) und e) schematisch dargestellt. Diese zusätzlichen Energieniveaus sorgen dafür, dass schon bei geringer Energiezufuhr Elektronen in das Leitungsband angehoben werden können, bzw. Elektronenfehlstellen im Valenzband erzeugt werden.

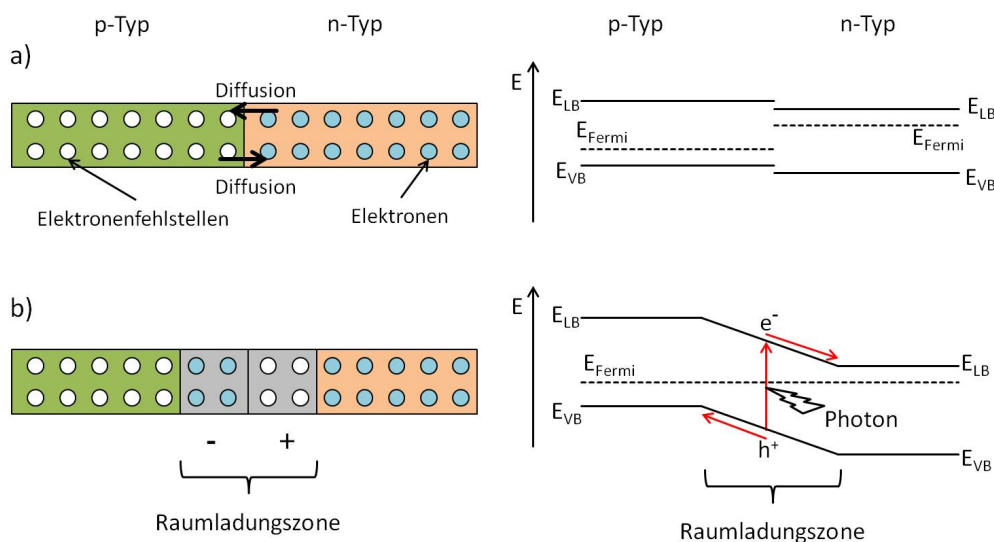


Abbildung 2.2: a) Schematische Darstellung des Kontakts zwischen p- und n-Halbleiter und Lage der Energiebänder sowie der Fermi-niveaus vor dem Kontakt. b) Ausbildung einer Raumladungszone, Verbiegung der Energiebänder und die Auswirkungen von Lichteinfall auf den p-n-Kontakt.

Dotierte Halbleiter sind in ihrem Grundzustand ungeladen. Treten n- und p-dotierte Halbleiter jedoch in Kontakt miteinander, so diffundieren aufgrund der variierenden Ladungsträgerkonzentration, Elektronen vom n- in den p-Halbleiter bzw. Elektronenfehlstellen in

umgekehrter Richtung. Dadurch reichern sich positive Ladungen im n-dotierten und negative Ladungen im p-dotierten Kristall an, wodurch ein elektrisches Feld aufgebaut wird. Es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Diffusion und elektrischer Feldkraft ein. Der Bereich, der die beiden Raumladungen einschließt, wird Raumladungszone genannt. Die Ausdehnung dieser Zone ist abhängig vom Dotierungsgrad und der intrinsischen Ladungsträgerdichte des Materials, also von der Differenz der Fermi-Energien vor dem Kontakt. In Abbildung 2.2 ist die Lage der Energiebänder bei Kontakt der n- und p-dotierten Halbleiter schematisch gezeigt. Durch den Diffusionsprozess der Ladungsträger haben sich die Fermi-Niveaus der beiden Kristalle angeglichen und es zeigt sich eine Krümmung des Valenz- und Leitungsbands im Bereich der Raumladungszone. Die zuvor elektrisch neutralen Kristalle haben durch die zurückbleibenden, festen Ladungen nunmehr eine Raumladung erhalten, die den p-Kristall negativ und den n-Kristall positiv auflädt, wodurch die Energieniveaus des p-Halbleiters angehoben und des n-Halbleiters abgesenkt werden. Die entstehende Potentialdifferenz wird auch Diffusionsspannung Φ_D genannt.

Durch Belichtung des p-n-Kontakts mit Photonen, die eine höhere Energie als die Bandkante aufweisen, ist es möglich Elektronen vom Valenz- in das Leitungsband anzuregen. Es kommt zu einer räumlichen Ladungstrennung, da die Elektronen in den positiv geladenen n-Halbleiter wandern, wogegen die Elektronenfehlstellen in den p-dotierten Bereich gelangen. Aufgrund dieses Vorgangs können p-n-Halbleiter als Solarzellen verwendet werden. Die zurzeit bekanntesten Solarzellenmodule auf Basis eines p-n-Halbleiters sind dotierte Silizium-Zellen. Mit einem maximalen Wirkungsgrad in der industriellen Produktion von mittlerweile 19.6 % [75] gehören diese zu den kommerziell erfolgreichsten photovoltaischen Solarzellen [76, 77].

2.2 Farbstoff-sensibilisierte Solarzellen

Ein großer Nachteil der Silizium-Solarzellen ist deren aufwändige und daher kostenintensive Produktion. Eine alternatives Konzept zu den vorgestellten p-n-Zellen, bieten die Farbstoff-sensibilisierten Solarzellen (DSSC, englisch: dye-sensitized solar-cells) an. Im Gegensatz zu konventionellen Solarzellen kommen Farbstoff-sensibilisierte Solarzellen ohne einen p-n-Übergang aus. Das Licht wird in einer dünnen Farbstoff-Schicht absorbiert, die sich auf der großen Oberfläche eines porösen Halbleitermaterials befindet. Die Anfänge in der Forschung

von Farbstoff-sensibilisierten Photoelektroden wurden bereits Ende des 19. Jahrhunderts gemacht [78–81], jedoch konnten Gerischer und Tributsch den Elektronentransferprozess vom Farbstoff zum Halbleiter erst 1968 beschreiben [82]. In den späten 70ern erreichten Tsubomura und Matsumura mit einem Ru^{2+} -Carboxylat-Bipyridin-Komplex auf Titandioxid Wirkungsgrade von 2 % [83, 84]. Im Wirkungsgrad der auf TiO_2 basierenden Solarzellen konnte dann lange kein entscheidender Fortschritt verzeichnet werden [85, 86], bis O'Reagan und Grätzel 1991 durch den Einsatz von gesinterten TiO_2 -Nanopartikeln hohe innere Oberflächen erzeugen konnten und Wirkungsgrade von 7.9 % erzielt wurden [9]. Durch weitere Verbesserungen in der Struktur und durch die Einführung des effektiveren N3-Farbstoffs konnten die Wirkungsgrade zunächst auf 10 % und letztendlich auf 11.3 % gesteigert werden [25, 87].

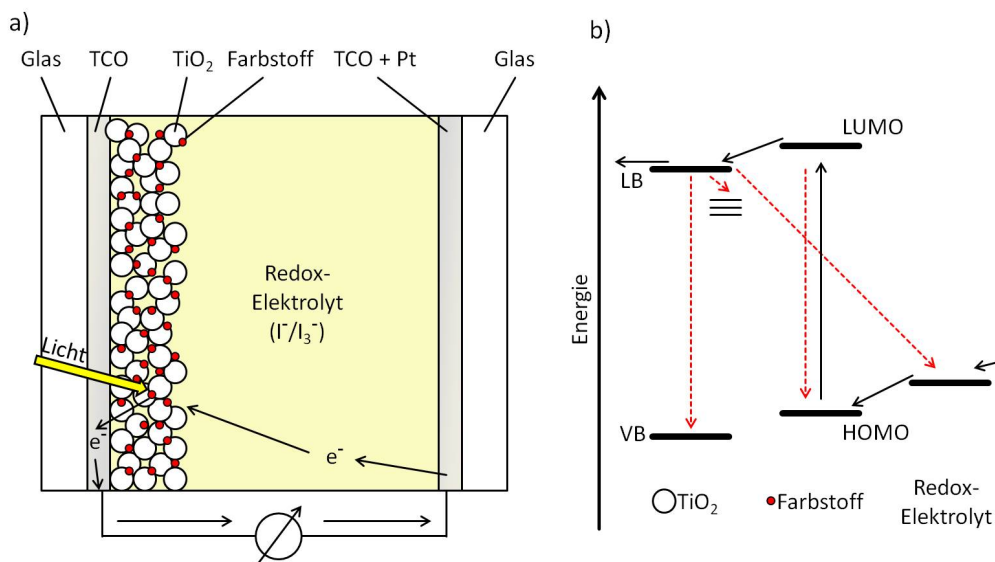


Abbildung 2.3: a) Schematischer Aufbau und Funktionsprinzip einer klassischen Grätzel-Zelle. b) Schematische Darstellung der Energieniveaus in einer DSSC. Schwarze Pfeile zeigen den idealen Weg der Elektronen, rote Pfeile unerwünschte Rekombinationsreaktionen.

Der Aufbau und das Funktionsprinzip einer solchen Solarzelle sind in Abbildung 2.3 gezeigt. Die Basis einer solchen Zelle bietet ein transparentes elektrisch leitfähiges Substrat. Meist werden Glassubstrate mit einer dünnen, transparenten und leitfähigen TCO-Beschichtung (englisch: transparent conductive oxide) verwendet, aber auch die Verwendung transparenter flexibler Substrate auf Polymerbasis wird in den letzten Jahren untersucht [20]. Auf diesem Substrat befindet sich ein nanostrukturierter Halbleiter mit einer möglichst hohen inneren

Oberfläche. Als Halbleitermaterialien werden neben Titandioxid auch Zinkoxid eingesetzt, welche mit einem Farbstoff sensibilisiert werden. Beispiele für in DSSC gut funktionierende Farbstoffe sind Ruthenium-Komplexe [88], Squaraine [89], Porphyrine [90], Perylene [91], Pentacene [92], Cyanine [93, 94], Coumarine [95] und sogar aus Beeren extrahierte Farbstoffe [96]. Die Struktur des in dieser Arbeit verwendeten organischen D149-Farbstoffs, ist in Abbildung 2.4 gezeigt. Als Gegenelektrode der Zelle dient ein mit Platin beschichtetes leitfähiges Glas. In der klassischen von Grätzel entwickelten Solarzelle wird ein flüssiger I^-/I_3^- -Redox-Elektrolyt in den Raum zwischen den Elektroden eingebracht [9].

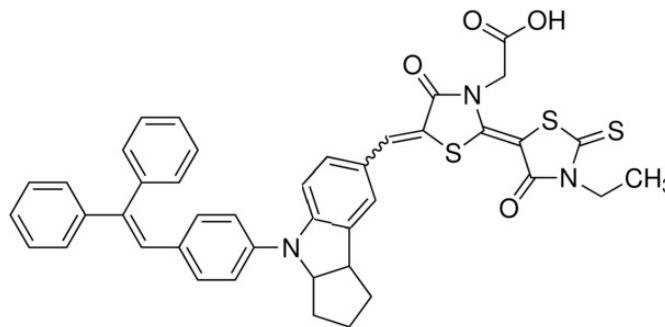


Abbildung 2.4: Strukturformel des Farbstoffs D149.

Anders als bei p-n-Zellen ist die Erzeugung von Ladungsträgern und deren Transport räumlich voneinander getrennt. Die Ladungstrennung in der Farbstoff-sensibilisierten Solarzelle beginnt, indem der Farbstoff, durch Absorption von Licht, Elektronen vom höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO, englisch: highest occupied molecule orbital) ins niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO, englisch: lowest unoccupied molecule orbital) anregt. Liegt letzteres energetisch höher als die Leitungsbandkante des Halbleiteroxids, so können die Elektronen in das Leitungsband übertragen werden, wo sie im Idealfall durch den Halbleiter zum Rückkontakt wandern und über den äußeren Stromkreis zur Pt-Gegenelektrode gelangen. Dort können die Elektronen das I_3^- des Redox-Elektrolyt zu I^- reduzieren. I^- wandert hingegen durch den Elektrolyten und regeneriert den Farbstoff unter Bildung von I_3^- .

Dies beschreibt den gewünschten Weg, den die Elektronen in dieser Solarzelle zurücklegen sollten. Unglücklicherweise gibt es jedoch eine ganze Reihe von Rekombinationsreaktionen der Elektronen, die sich negativ auf die Leistung der Solarzelle auswirken können (siehe

Abbildung 2.3 b)). Daher ist es wichtig, dass die Elektronenübertragung vom Farbstoff auf den Halbleiter und die Regeneration des Farbstoffs sehr schnell erfolgen. Dazu müssen das LUMO des Farbstoffs und Energieband des Halbleiters, bzw. HOMO des Farbstoffs und Redoxpotential des Elektrolyten, eng beieinander liegen [97]. Das sorgt dafür, dass die Elektroneninjektion vom LUMO in das Leitungsband viel schneller verläuft, als die Lebensdauer des angeregten Zustands im Farbstoff, und so eine Rekombination innerhalb des Farbstoffs vermieden wird [98–100]. Damit es zu keiner Rekombination der Leitungsbandelektronen in das HOMO des Farbstoffs kommt, sollten die Energieniveaus zum Einen weit auseinander liegen und zum Anderen der Farbstoff schnell regeneriert werden [101, 102]. Weitere Möglichkeiten zur Rekombination der Elektronen bieten sich durch Fehlstellen und Korngrenzen im Halbleiteroxid, die als Elektronenfallen wirken [103]. Bestehen zudem freie nicht von Farbstoff bedeckte Stellen auf der Oberfläche des Halbleiters, kann es zu einer Rekombination der Elektronen im Leitungsband mit dem Elektrolyten kommen. Üblicherweise läuft der Elektronentransport in Farbstoff-sensibilisierten Solarzellen schneller ab, als die Zeit, die die Elektronen für diese Rekombinationsreaktionen benötigen [104].

Die externe Quanteneffizienz (IPCE, englisch: incident photon to current efficiency) einer Solarzelle gibt für jeden Wellenlängenbereich des Spektrums den Teil der eingestrahnten Photonen an, der zum nutzbaren Strom der Solarzelle beiträgt.

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

Dabei ist LHE die Lichtausbeute (englisch: light harvesting efficiency), ϕ_{inj} die Effektivität der Elektroneninjektion und η_c die Effektivität des Elektronentransports zum Rückkontakt. In den hier gezeigten Farbstoff-sensibilisierten Solarzellen kann pro Photon maximal eine Ladungsträgertrennung stattfinden. Daher beträgt der Maximalwert der Quanteneffizienz 100 %, unabhängig vom betrachteten Wellenlängenbereich.

Ein weiteres Maß, um die photoelektrischen Vorgänge in einer Solarzelle zu beschreiben ist deren Wirkungsgrad. Wie dieser aus gemessenen U/I-Kurven bestimmt werden kann, ist in Kapitel 3.5.1 erläutert.

Obwohl mit den auf TiO_2 basierenden Solarzellen im Labormaßstab hohe Wirkungsgrade

erzielt werden konnten, ist ein Hauptproblem die Langzeitstabilität dieser Zellen. Eine vollständige Abdichtung der Solarzellen, die ein Auslaufen oder Verdampfen des flüssigen Elektrolyten verhindern soll, wurde bislang noch nicht realisiert. Daher gibt es Ansätze den flüssigen Redox-Elektrolyten durch feste oder quasifeste Materialien zu ersetzen. Festkörper-Solarzellen auf der Basis von Gel-Elektrolyten [37–41], Polymer-Elektrolyten [42–48], ionische Polymere [49], molekulare und polymere organische Lochleiter [47, 50–55], sowie p-Halbleiter wie CuI [43, 56], CuSCN [56–61] und NiO [62] wurden bereits untersucht. Unglücklicherweise zeigten TiO₂-Filme in diesen Zellen keinen effektiven Ladungstransport, so dass eine Alternative zu diesen gefunden werden musste. Diese Halbleiter mussten eine ähnliche Bandenergie-Struktur aufweisen, eine hohe Ladungsbeweglichkeit in der mesoporösen Struktur zeigen und eine hohe innere Oberfläche aufweisen, um genügend Lichtenergie, durch eine aufgebrauchte Monolage Farbstoff, absorbieren zu können. ZnO [11, 105–107], SnO [108, 109] und SrTiO₃ [110] sind Beispiele für Halbleitermaterialien die TiO₂ ersetzen können.

ZnO zeigt weitere Vorzüge durch einen besseren Elektronentransport und einer hohen Transparenz [11]. Die Möglichkeit ZnO über Niedertemperaturverfahren mit geringem experimentellem Aufwand in verschiedensten Strukturen und dünnen Schichten herzustellen, ist auch für eine Verwendung in flexiblen Solarzellen mit temperaturempfindlichen Polymersubstraten interessant [20]. Eines dieser Verfahren ist die elektrochemische Abscheidung, die in den nächsten Kapiteln vorgestellt werden soll.

2.3 Elektrochemische Abscheidung dünner Filme

Die elektrochemische Abscheidung ist ein Verfahren, mit dem Metalle oder Metallverbindungen aus Lösungen ihrer Salze über eine Redoxreaktion auf einer Elektrode abgeschieden werden können. Die ablaufenden Prozesse lassen sich dabei auf die Faradayschen Gesetze zurückführen. Das 1. Faradaysche Gesetz besagt, dass die an der Elektrode abgeschiedene Stoffmenge n proportional zur Ladungsmenge Q ist

$$n = \text{const} \cdot Q = \text{const} \cdot I \cdot t \quad (2.2)$$

Dabei ist I der Strom und t die Zeit. Das 2. Faradaysche Gesetz beschreibt den Zusammenhang zwischen den Massen m der umgesetzten Stoffe zur chemischen Äquivalenz M/z , mit M der Molmasse und z der Ionenladung.

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1/z_1}{M_2/z_2} \quad (2.3)$$

Aus beiden Gesetzen ergibt sich die Abhängigkeit der abgeschiedenen Masse von der Ladungsmenge und dem chemischen Äquivalent.

$$m = \frac{M \cdot Q}{z \cdot F} \quad (2.4)$$

F bezeichnet die Faraday-Konstante, die sich aus der Elementarladung e und der Avogadrokonstante N_A wie folgt ergibt.

$$F = e \cdot N_A = 96485 \frac{C}{mol} \quad (2.5)$$

Bei der elektrochemischen Abscheidung von Metalloxiden wird üblicherweise in einem Drei-Elektroden-Aufbau gearbeitet. Die Elektrode, an der sich das Reaktionsprodukt abscheiden soll, wird als Arbeitselektrode bezeichnet. Zwischen Arbeits- und Gegenelektrode, wird dann über einen extern angeschlossenen Potentiostaten ein Potential angelegt. Die Höhe dieses Potentials wird über eine Referenzelektrode eingestellt. Ob eine chemische Reaktion an der Arbeitselektrode ablaufen kann hängt von der freien Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ ab. Die Abhängigkeit vom Elektrodenpotential E ist durch folgenden Zusammenhang gegeben.

$$\Delta_R G = -z \cdot F \cdot E \quad (2.6)$$

z ist in diesem Fall die Anzahl der übertragenen Elektronen. Zudem kann die freie Reaktionsenthalpie in Abhängigkeit zur Konzentration c der Reaktanden und Produkte bzw. ihrer

Aktivität a beschrieben werden.

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (2.7)$$

Dabei ist ΔG° die freie Standard-Reaktionsenthalpie, R die universelle Gaskonstante und T die absolute Temperatur. Durch Kombination von Gleichung 2.6 und 2.7 erhält man die Nernst-Gleichung, die wie folgt definiert ist.

$$E_{GGW} = E^\circ + RT \cdot \ln \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (2.8)$$

Das Standard-Elektronenpotential E° ist dabei das Potential gegenüber der Standard-Wasserstoffelektrode unter Standardbedingungen. Diese wurde als Referenzpunkt festgelegt und wurde als Null definiert. Über diese Gleichung lässt sich nun das Gleichgewichtspotential E_{GGW} errechnen, welches mindestens benötigt wird, damit die Reaktion an der Elektrode ablaufen kann. In der Praxis reicht dieses Elektrodenpotential jedoch nicht aus, damit die gewünschte Redoxreaktion abläuft. An der Elektrodenoberfläche bildet sich aufgrund der Elektronentransferprozesse eine elektrochemische Doppelschicht aus. Dabei reichern sich, der Elektrode entgegengesetzt, geladene Ionen an, an welche sich wieder entgegengesetzt geladene Ionen in einer zweiten Schicht anreichern. Um diese Barriere zu überwinden muss ein höheres Potential E als das Gleichgewichtspotential angelegt werden.

$$\eta = E - E_{GGW} \quad (2.9)$$

Die Differenz zwischen dem errechneten Gleichgewichtspotential und dem tatsächlich benötigten Potential wird als Überspannung η bezeichnet [111, 112].

2.3.1 Elektrochemische Abscheidung an der rotierende Scheibenelektrode

Da die Reaktionsprozesse an der Arbeitselektrode während der elektrochemischen Abscheidung meist sehr schnell ablaufen, ist die Geschwindigkeit, mit der abgeschieden werden kann, durch den Antransport der an der Reaktion beteiligten Teilchen limitiert. Der Transport dieser Teilchen wird durch verschiedene Faktoren beeinflusst. Zum Einen ändern sich die Konzentrationen der Edukte und Produkte an der Elektrode durch die chemische Reaktion, wodurch eine Diffusion von Reaktionsteilchen zur Elektrode entsteht und ein Konzentrationsgradient sich durch die gesamte Lösung ausbreitet. Sollte es sich bei den an der Reaktion beteiligten Teilchen um Ionen handeln, so können diese zusätzlich über das entstehende potentialabhängige elektrische Feld beeinflusst werden. Da diese Prozesse meist einen sehr langsamen Antransport der Teilchen zur Folge hat, wird z.B. über das Rühren der Abscheidungslösung ein Konvektionsstrom erzeugt. Allgemein lässt sich die Bewegung von Ionen in der Elektrolytlösung mit der Stoffstromdichte n_j über die Nernst-Planck-Gleichung beschreiben.

$$n_j = -D \frac{\partial c}{\partial x} - zcD \frac{F}{RT} \frac{\partial \phi}{\partial x} + cv \quad (2.10)$$

Der erste Term beschreibt dabei den Einfluss der Diffusion mit dem Diffusionskoeffizienten D und dem Konzentrationsgradienten $\partial c / \partial x$. Der zweite Term beschreibt die Migration der Ionen im elektrischen Feld mit der Ladung z , der Faraday-Konstante F , der Gaskonstante R , der Temperatur T und dem Potentialgradienten $\partial \phi / \partial x$. Der letzte Term beschreibt den Einfluss der Konvektion mit der Konzentration c und der Strömungsgeschwindigkeit v .

Da bei der elektrochemischen Abscheidung mit elektrisch gut leitenden Lösungen gearbeitet wird, ist der Potentialgradient meist sehr klein, so dass der Antransport der Ionen überwiegend über Diffusionsprozesse und Konvektion erfolgt. Um einen homogenen Film abzuscheiden, ist eine möglichst gleichmäßige Anströmung der Teilchen notwendig. Eine Möglichkeit dies zu erreichen, bietet sich im Einsatz von rotierenden Scheibenelektroden.

In Abbildung 2.5 ist eine solche rotierende Scheibenelektrode schematisch dargestellt. In dieser wird eine kreisrunde Elektrode horizontal in die Abscheidungslösung getaucht. Wird diese in Rotation versetzt, wird die Elektrolytlösung zunächst in Richtung Elektrode gesaugt

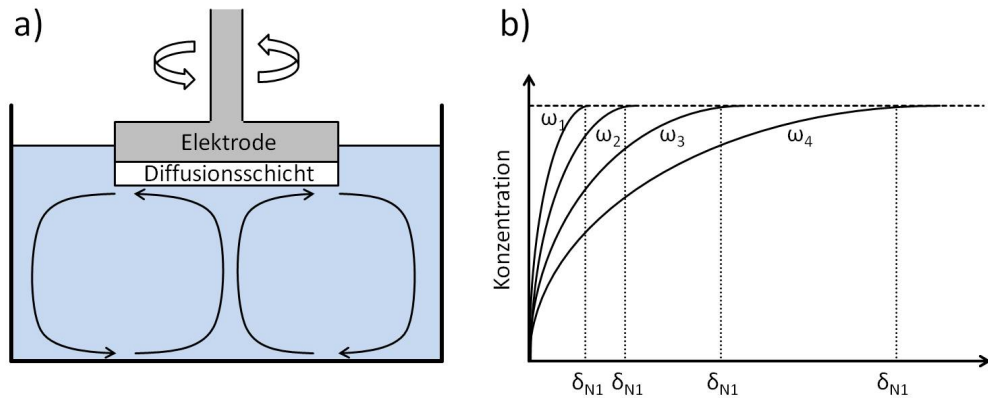


Abbildung 2.5: a) Schematische Darstellung der Funktionsweise einer rotierenden Scheibenelektrode. b) Konzentrationsprofil an einer laminar angeströmten Elektrode mit Umdrehungsgeschwindigkeit der Elektrode $\omega_1 > \omega_2 > \omega_3 > \omega_4$ und Dicke der Nernstschen Diffusionsschicht δ_N .

und dann zu den Seiten weitergeleitet, wodurch eine sehr gleichmäßige Strömung erreicht wird. An der Elektrodenoberfläche kommt es vermehrt zur Reibung, wodurch das Fluid zum Stillstand gebracht wird. Je weiter ein Teilchen von der Elektrode entfernt ist, desto höher wird dessen Geschwindigkeit. Der Bereich, bis die Teilchen 99 % der Umgebungsgeschwindigkeit erreicht haben, wird als hydrodynamische oder Prandtl'sche Grenzschicht bezeichnet. In dieser findet eine laminare Strömung statt, das heißt, die Teilchen fließen parallel zur Elektrodenoberfläche. Ein Teilchentransport durch diese Grenzschicht zur Elektrodenoberfläche, ist daher nur durch Diffusion möglich ist. Die Dicke δ_N dieser Diffusionsschicht hängt von der Strömungsgeschwindigkeit und damit von der Rotationsgeschwindigkeit (Winkelgeschwindigkeit) ω der Scheibenelektrode ab, und kann näherungsweise mit folgender Gleichung beschrieben werden.

$$\delta_N = 1.61 \cdot \omega^{\frac{1}{2}} \cdot \nu^{\frac{1}{6}} \cdot D^{\frac{1}{3}} \quad (2.11)$$

D ist dabei der Diffusionskoeffizient und ν die kinematische Zähigkeit. Das bedeutet, dass mit steigender Rotationsgeschwindigkeit die Dicke der Diffusionsschicht abnimmt und somit diffusionslimitierte Reaktionen schneller ablaufen können. Der Einfluss der Rotationsgeschwindigkeit auf das Wachstum von ZnO-Nanostäben wurde in dieser Arbeit in Kapitel 4.1.2

untersucht [111–113].

2.3.2 Elektrochemische Abscheidung von ZnO

Die elektrochemische Abscheidung von ZnO wurde 1996 von Izaki et al. und Peulon et al. erstmals beschrieben [114–117]. Izaki schied dabei das ZnO in einer kathodischen Reaktion aus einer Zinknitrat-Lösung in hoher Kristallinität ab. Die Abscheidung aus Nitrat-haltigen Lösungen resultierte jedoch in wenig reproduzierbaren Ergebnissen [20], und die Reduktion der Nitrationen wurde zudem durch eine langsame Ladungsaustauschkinetik limitiert [118].

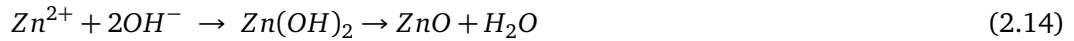
Peulon erreichte die Abscheidung von ZnO über die Reduktion von gelöstem Sauerstoff in einer Zinkchlorid-Lösung. Schock et al. zeigte, dass über diese Reaktion auch aus organischen Perchlorat-Lösungen abgeschieden werden kann, jedoch nur bei höheren Reaktionstemperaturen [119]. Im Jahr 2001 veröffentlichten Pauporte et. al eine weitere Möglichkeit zur Abscheidung des Halbleiters über die Reduktion von Wasserstoffperoxid [120, 121]. In dieser Arbeit wurden die elektrochemischen Abscheidungen aus einer mit Sauerstoff gesättigten Zink-Chlorid-Lösung durchgeführt. In diese Lösung wird zur Erhöhung der Leitfähigkeit zusätzlich KCl als Leitsalz hinzugegeben. Die in der Literatur vorgeschlagene Reduktion des Sauerstoffs erfolgt dabei über einen Vier-Elektronen-Prozess zu Hydroxid-Ionen über folgende Reaktionsgleichung [116, 117].



Brandt und Tseung et al. berichteten, dass die Anwesenheit von Chlorid-Ionen den Reduktionsmechanismus der Sauerstoffreduktion auf metallischen Substraten, wie Silber und Nickel, modifiziert [122, 123]. In diesem Fall reagiert der Sauerstoff über einen Zwei-Elektronen-Prozess mit Wasserstoffperoxid als Zwischenprodukt, anstatt wie üblich über einen direkten Vier-Elektronen-Prozess.



Die über die beiden Prozesse gebildeten Hydroxidionen reagieren an der Elektrode mit den Zinkionen der Lösung zu Zinkhydroxid. Bei Temperaturen oberhalb von 65 °C dehydriert dieses zu kristallinem ZnO.



Die Abscheidung von ZnO benötigt eine hohe Überspannung und läuft daher erst bei -690 mV vs. SCE (gesättigte Calomel-Elektrode, englisch: saturated calomel electrode) ab. Dabei kann die Struktur des abgeschiedenen Zinkoxids durch verschiedene Faktoren stark beeinflusst werden. Einen Einblick in diese Thematik, wird in den nächsten Kapiteln gegeben.

2.3.3 Poröse ZnO/EosinY-Hybrid-Filme

Im vorherigen Kapitel wurde die elektrochemische Abscheidung von ZnO beschrieben. Die resultierenden ZnO-Filme zeigen eine nahezu perfekte kristalline Struktur. Das führt allerdings dazu, dass diese ZnO-Filme eine sehr geringe innere Oberfläche aufweisen, so dass nur eine unzureichende Menge an Farbstoff adsorbiert werden kann. 1998 untersuchten Yoshida et al. das Wachstum von ZnO während der elektrochemischen Abscheidung bei Anwesenheit eines Templates in der Nitrat-haltigen Abscheidungslösung. Der wasserlösliche 2,9,16,23-Tetrasulfophthalocyaninatozink-Farbstoff (TSPcZn) baute sich während der Abscheidung ein, so dass ein ZnO/TSPcZn-Hybrid-Film entstanden ist, der auch einen geringen Photostrom bei Anwesenheit des I⁻/I₃⁻-Redox-Elektrolyten zeigte [124, 125]. Zwar sorgten Aggregationen und Einschlüsse des Farbstoffs für eine schlechte photoelektrische Leistung [125, 126], jedoch konnte gezeigt werden, dass die Struktur des Zinkoxids sich durch die Anwesenheit eines Templates verändern kann. Das beste Beispiel lieferte ein ZnO-Hybrid-Film mit einer zum klassischen ZnO-Film stark veränderten Morphologie, der bei Anwesenheit von 2,9,16,23-Tetrasulfophthalocyaninato-dihydroxysilizium(IV) (TSPcSi) in einer lamellaren Struktur abgeschieden wurde [127–129]. In den folgenden Jahren wurden viele weitere wasserlösliche Farbstoffe untersucht [130–137]. Es zeigte sich, dass azide funktionelle Gruppen wie Sulfonsäure-, Phosphorsäure- und Carbonsäuregruppen notwendig waren um einerseits den Farbstoff in Wasser löslich zu machen. Andererseits sorgten diese für eine Bindung zum

ZnO. Bei diesen Untersuchungen zeigten ZnO/EosinY-Hybrid-Filme aus Nitrat-haltigen Abscheidungs-lösungen zunächst die interessantesten Ergebnisse. Einerseits lieferten diese Filme im Vergleich zu anderen Zn/Farbstoff-Hybrid-Filmen mit 1 mA/cm^2 schon vergleichsweise hohe Photoströme, andererseits konnte das EosinY vollständig in KOH-Lösungen mit dem pH-Wert 10.5 aus den Zwischenräumen des Zinkoxids desorbiert werden [135–137].

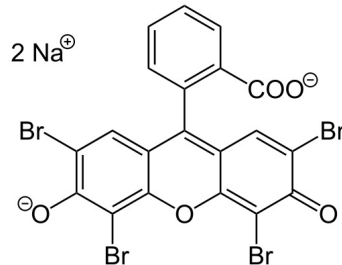


Abbildung 2.6: Strukturformel des Farbstoffs EosinY.

Die Struktur des EosinY-Farbstoffs ist in Abbildung 2.6 gezeigt. Um die in Kapitel 2.3.2 beschriebenen Nachteile der ZnO-Abscheidung aus Nitrat-haltigen Lösungen zu umgehen, wurde weitere Abscheidungen der ZnO/EosinY-Hybrid-Filme aus Sauerstoff [138–140] und Wasserstoffperoxid haltigen Lösungen durchgeführt [141]. Weitere Experimente zeigten, dass Abscheidungen bei Potentialen von -0.8 V vs. SCE , zu vielen Einschlüssen der EosinY-Moleküle im ZnO führen, und dass dadurch schlechte Leistungen in Farbstoff-sensibilisierten Solarzellen resultieren. Dagegen zeigten sich die Filme, die bei -1.0 V vs. SCE durchgeführt wurden, als sehr vielversprechend für die Anwendung in solchen Solarzellen [142]. Ein großer Sprung im Wirkungsgrad gelang Yoshida et al. im Jahre 2004 durch die Einführung der Desorptions-Readsorptions-Methode [118].

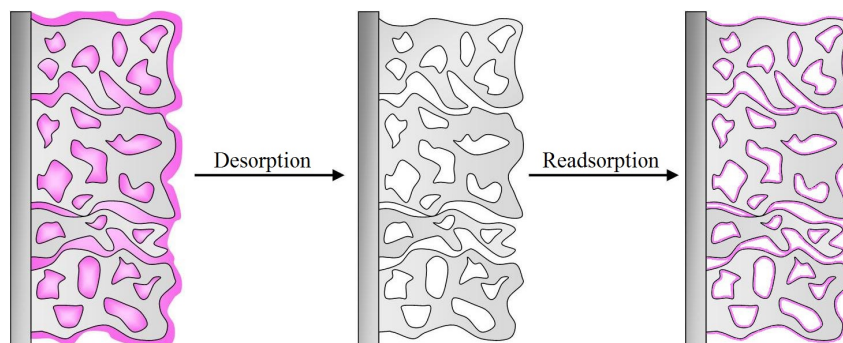


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Desorptions-Readsorptions-Methode.

Das Prinzip dieser Methode ist in Abbildung 2.7 gezeigt. Es konnte festgestellt werden, dass es innerhalb des Porensystems zu Aggregationen der EosinY-Moleküle kommt. Durch desorbieren des Farbstoffs in schwach alkalischen Lösungen und einem folgenden Readsorptionsschritt einer EosinY-Monolage, betrug der Farbstoffgehalt lediglich 20 bis 40 % des ursprünglichen Werts. Dadurch verbesserten sich jedoch der Wirkungsgrad der Solarzellen von 0.8 % auf 2.7 % [118]. Bis zum heutigen Zeitpunkt konnte der Wirkungsgrad solcher Niedrigtemperatur-Solarzellen auf Basis von nanoporösen ZnO-Schichten auf 5.6 % [20] bzw. auf 6.24 % [24] erhöht werden. Dies gelang vor allem auch dadurch, dass bei der Readsorption das EosinY durch den besser geeigneten Indolin Farbstoff D149 bzw. mit einem neu entwickelten DN98 Farbstoff ausgetauscht wurde. In Kapitel 4.2 ist in Abbildung 4.24 die poröse Struktur eines solchen ZnO/EosinY-Hybrid-Films, der im Rahmen dieser Arbeit abgeschieden wurde, gezeigt. Neben der hier dargestellten Verwendung von organischen Farbstoffen als Template bei der elektrochemischen Abscheidung von ZnO, können auch Tenside oder andere micellare Strukturen als strukturgebende Agenzien der Abscheidungslösung beigelegt werden [21].

2.3.4 Elektrochemische Abscheidung von ZnO-Nanostab-Anordnungen

Einkristalline ZnO-Nanostäbe sind im letzten Jahrzehnt immer mehr in den Fokus der Forschung gelangt, da sie nicht nur Einsichten in fundamentale physikalische Eigenschaften von eindimensionalen Nanostrukturen liefern, sondern weil sie als Baustein in vielen verschiedenen technologischen Anwendungen eingesetzt werden können. Einsatzgebiete finden sich in der Optoelektronik [143, 144], Solarzellen [63, 145], Gas-Sensorik [146, 147], Microfluidik [148], Feldemission [149, 150] und Piezoelektronik [151]. Die Herstellung der Nanostäbe erfolgte bis vor wenigen Jahren noch überwiegend über physikalische oder chemische Gas-Phasen Techniken [15, 17]. Jedoch gibt es weitere synthetische Routen über Sol-Gelverfahren [12], hydrothermale Wachstum [14], chemischer Badabscheidung [16, 152] und elektrochemischer Abscheidung [66, 134, 153]. Im Gegensatz zu den anderen Abscheidungstechniken, ist die bei tiefen Temperaturen ($T < 80\text{ °C}$), und dadurch kostengünstig, durchzuführende elektrochemische Abscheidung für einen industriellen Prozess gut geeignet [68].

Die präzise Kontrolle der Wachstumsmechanismen ist dabei ein wichtiger Faktor, um das Leistungsvermögen des Zinkoxids in den Anwendungen zu optimieren. Im Rahmen der elek-

trochemischen Abscheidung von ZnO-Nanostäben leistete vor allem die Arbeitsgruppe um Lévy-Clément einen großen Beitrag zur Aufklärung der Abläufe während des Abscheidungsprozesses [66–73]. Erste Erfolge konnten bereits im Jahr 2000 bei der Abscheidung aus sauerstoffgesättigten ZnCl-Lösungen verzeichnet werden. Dort wurde bereits festgestellt, dass die Abscheidung von vielen verschiedenen Parametern beeinflusst werden kann [66].

ZnO kristallisiert in der Wurzit-Struktur in der Raumgruppe $C_6^4v - P6_3mc$, und zeigt eine Ladungsasymmetrie entlang der $\langle 0001 \rangle$ -Achse [154]. Aufgrund dieser internen Struktur wird ein anisotropes Wachstum entlang der $[0001]$ -Richtung entlang der c-Achse bevorzugt [155]. Allerdings fanden Lévy-Clément et al. heraus, dass die Verhältnisse in der Umgebung der Kathode große Auswirkungen auf das Wachstum des Zinkoxids haben. Dabei spielt das Verhältnis zwischen den gebildeten Hydroxid-Ionen und den zur Arbeitselektrode diffundierenden Zink-Ionen eine große Rolle [67–71].

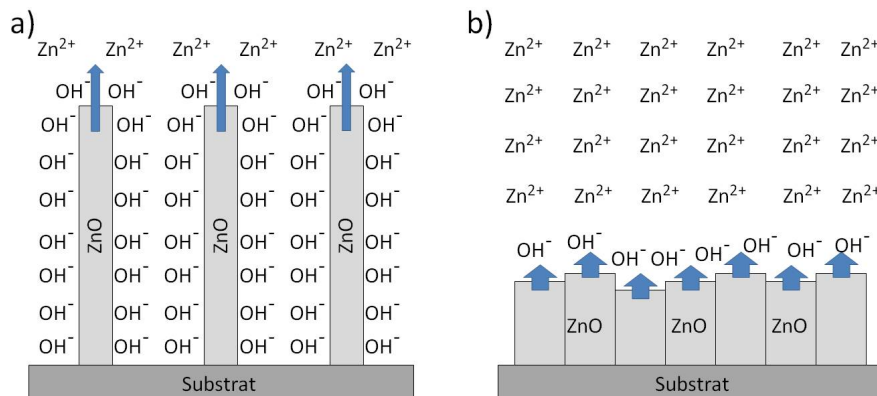


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der elektrochemischen Abscheidung von ZnO: a) die OH⁻-Bildungsrate ist größer als die Zn²⁺-Diffusion b) OH⁻-Bildungsrate ist kleiner als die Zn²⁺-Diffusion. Die Pfeile zeigen die Wachstumsrichtung an.

In Abbildung 2.8 sind zwei verschiedene Grenzfälle des ZnO-Wachstums gezeigt. Ist die Hydroxid-Bildungsrate im Verhältnis zu ankommenden Zink-Ionen sehr groß (Fall a)), reagieren letztere mit den OH⁻-Ionen, die an den einfach zu erreichenden Spitzen der ZnO-Nanostäbe adsorbiert sind. Dadurch wird das longitudinale Wachstum gefördert, wogegen das laterale Wachstum in die Breite verhindert wird. Es entstehen freistehende Zinkoxid-Nanostäbe. Ist die Zink-Ionen Konzentration wie in Fall b) nahe des Substrats sehr hoch, so werden alle Hydroxid-Ionen einen Reaktionspartner finden und es bildet sich eine geschlossene ZnO-Schicht.

Lévy-Clément untersuchte dabei den Einfluss verschiedener Faktoren, die das $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{OH}^-]$ -Verhältnis und damit die Struktur der Nanostäbe verändern können. Zunächst wurde die ZnCl_2 -Konzentration variiert, und festgestellt, dass die ZnO-Stäbe nur in einem sehr kleinen Bereich wachsen. Bei Konzentrationen unter 0.1 mM scheidet sich gar kein ZnO ab und Konzentrationen über 1 mM resultierten bereits in dichten ZnO-Schichten. optimale Ergebnisse lieferten die Abscheidungen aus 0.5 mM ZnCl_2 -Lösung [71]. Die Hydroxid-Bildungsrate ist unter anderem abhängig von der Konzentration des gelösten Sauerstoffs. Diese beträgt in wässriger 0.1 M KCl-Lösung bei 70°C ungefähr 0.8 mM im gesättigten Zustand [156]. Das ergibt $[\text{ZnCl}_2]/[\text{O}_2]$ -Verhältnisse von 0.65 bei Abscheidungen aus 0.5 mM ZnCl_2 -Lösung. Lincot et al. fanden heraus, dass bei Temperaturen über 50 °C ein Großteil des Zinks als ZnCl^+ vorliegt [157]. Bei 90 °C liegt der Zn^{2+} Gehalt unter 20 %. Der Diffusionskoeffizient von Zn^{2+} [158] ist zudem niedriger als der von O_2 [140] in wässriger ZnCl_2 -Lösung. Unter diesen Bedingungen sollte gewährleistet sein, dass die globale Zn^{2+} -Konzentration immer niedriger liegt als die von Sauerstoff, und somit optimale Bedingungen für das Wachstum der ZnO-Stäbe vorliegen. Dass die Chlorid-Ionen-Konzentration in der Abscheidungslösung einen großen Einfluss auf die Hydroxid-Bildungsrate hat, konnte in den Arbeiten von Lévy-Clément vielfach gezeigt werden [67–69]. So konnte Struktur der Nanostäbe gezielt durch die Wahl der Konzentration des KCl-Leitsalzes variiert werden. Höhere Chloridgehalte sorgten für ein stärkeres Wachstum der Stäbe sowohl in longitudinaler als auch in lateraler Ausdehnung. Eine tiefergehende Beschreibung des Einflusses der KCl-Konzentration findet sich in Kapitel 4.1.5.

Um Kurzschlüsse in Farbstoff-sensibilisierten Solarzellen zwischen dem TCO-Substrat und dem Elektrolyten zu vermeiden, werden dichte Schichten des Halbleitermaterials auf der Substratoberfläche aufgebracht. Bei Untersuchungen von solchen ZnO-Schichten konnte Lévy-Clément et al. feststellen, dass die Struktur und die Morphologie dieser Schichten, einen Einfluss auf den Nukleationsprozess des ZnO bei der Abscheidung hat [159]. Weitergehende Untersuchungen auf verschieden hergestellten Keimschichten bestätigten, dass Durchmesser und Anzahl der ZnO-Nanostäbe stark variierten. Dabei wurde zwischen Nanostab-Abscheidungen auf freien FTO-Substraten, auf elektrochemisch abgeschiedenen und auf über Spraypyrolyse hergestellten ZnO-Keimschichten unterschieden. Es zeigte sich, dass die Anzahl der Nanostäbe pro cm^2 durch die elektrochemisch abgeschiedene Keimschicht um den Faktor 6 erhöht werden konnte, und auf der über Spraypyrolyse hergestellten Schicht immerhin noch

um den Faktor 3 [72].

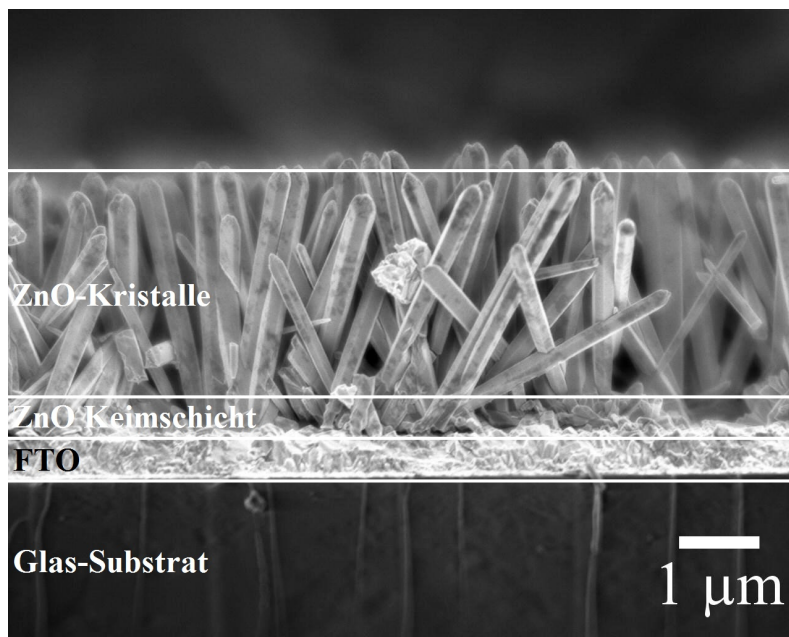


Abbildung 2.9: REM-Aufnahmen von typischen auf FTO-Substrat und elektrochemisch abgeschiedener Keimschicht gewachsenen ZnO-Nanostab-Anordnungen.

Weitere Einflüsse auf das Wachstum der Stäbe wurden bei Untersuchungen mit variierenden Temperaturen, und bei der Verwendung verschiedener Anionen in der Abscheidungslösung gefunden. Höhere Temperaturen sorgen für eine Vergrößerung und Verbreiterung der Nanostäbe [160]. Der Austausch der Chlorid-Ionen durch Sulfat- oder Phosphat-Ionen führte zu ZnO-Stab-Anordnungen mit einer breiten Verteilung der Nanostablängen innerhalb eines Films [73]. Auf der Grundlage der in diesem Kapitel vorgestellten Veröffentlichungen, wird im Rahmen dieser Arbeit der Einfluss der Struktur der ZnO-Nanostäbe, auf die photoelektrischen Eigenschaften und den Elektronentransport in Farbstoff-sensibilisierten Solarzellen bestimmt. Abbildung 2.9 zeigt eine REM-Aufnahme von elektrochemisch abgeschiedenen ZnO-Nanostäben, die im Rahmen dieser Arbeit hergestellt wurden.

In der Literatur finden sich bereits erste Veröffentlichungen, die den Elektronentransport innerhalb der ZnO-Nanostab-Schichten über elektrochemische Impedanzmessungen untersucht haben [22, 161]. In Kapitel 4.1 werden die Ergebnisse dieser Arbeiten näher vorgestellt.

2.4 Nanopartikel-sensibilisierte Solarzellen (QDSSCs)

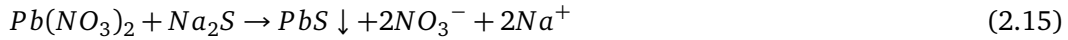
Bis zu diesem Zeitpunkt ist der mit 6.24 % höchste bisher erreichte Wirkungsgrad bei auf ZnO basierenden Solarzellen [24] immer noch deutlich geringer als die von Grätzel entwickelten Solarzellen auf TiO₂-Basis mit 11.3 % [25]. Gründe finden sich in mehr Oberflächendefekten und in einer Instabilität von ZnO in Farbstoffen mit aziden Funktionsgruppen. Carboxyl-Gruppen (-COOH) lösen das ZnO und bilden einen [Farbstoff-Zn²⁺]-Komplex, der die Elektronenübertragung vom Farbstoff zum Halbleiter blockiert [26].

Um diesen Nachteil zu entgehen wurde in den vergangenen Jahren nach einer Alternative gesucht und in anorganischen Halbleiter-Nanopartikeln (QD, englisch: quantum dots) gefunden. In der Literatur finden sich bereits eine große Anzahl Veröffentlichungen die CdS [27], CdSe [28], PbS [29], InP [30] und InAs [31] als Nanopartikel und CdS [32], CdSe [2], CdTe [33], In₂S₃ [34] und CuInS₂ [35] in Form von dünnen Schichten als Sensibilisator auf ZnO-Nanostrukturen verwenden. Der Vorteil dieser anorganischen Halbleiter liegt auch ihrer variablen Bandlücke, die durch die Größe der Partikel, bzw. der Dicke der Schicht, eingestellt werden kann [36]. Eine Kombination aus zwei verschiedenen Nanopartikeln in sogenannten doppelt-sensibilisierten ZnO-Nanostruktur basierenden Solarzellen zeigten Wirkungsgrade von ca. 2 % [162–164]. Der höchste bisher erreichte Wirkungsgrad von 4.15 % wurde auf ZnO-Nanostäben erreicht, die mit CdSe- and CdS-Nanopartikeln sensibilisiert wurden [165].

In dieser Arbeit wurde PbS als anorganischer Sensibilisator verwendet, da die Adsorption auf ZnO-Nanostäbe über einfache Methoden realisiert werden kann [166] und PbS-sensibilisierte ZnO-Filme in Solarzellen bereits vielversprechende Ergebnisse lieferten [167]. Dünne PbS-Filme können über chemische Badabscheidung [168–172], chemische Gasphasen-Abscheidung [173], Atomlagenepitaxie [174, 175], Heißwandepitaxie [176], sukzessiver Ionenlagen-Adsorption und Reaktion (SILAR, englisch: successive ionic layer adsorption and reaction) [177] und über verschiedene elektrochemische Abscheidungen [178–180] hergestellt werden. Speziell das SILAR-Verfahren und die elektrochemische Abscheidung stellen kostengünstige und wenig aufwändige Verfahren dar [181].

Beim SILAR-Verfahren wird eine chemische Reaktion stufenweise durch Adsorption der Edukte an einem Substrat durchgeführt. Das Lösungsmittel muss die Voraussetzung haben, dass die Edukte sich gut lösen, das gewünschte Reaktionsprodukt aber schwerlöslich ist. Im Falle

von Bleisulfid wurde folgende Reaktion für die Abscheidung aus Methanol als Lösungsmittel gefunden [177].



Damit die Reaktion nur auf der Oberfläche des Substrats erfolgt, befinden sich die Edukte in getrennten Lösungen. Wird das Substrat in einer der Lösungen positioniert, kommt es zu Adsorption des ersten Edukts. Überschüssiges nicht adsorbiertes Edukt wird im nächsten Schritt abgespült und das Substrat anschließend in die Lösung des zweiten Edukts getaucht. Es kommt zur Reaktion und zum Ausfall des schwerlöslichen Produkts. Wiederholt man diesen Vorgang, so kann die Dicke der abgeschiedenen Schicht stufenweise erhöht werden. Die Sensibilisierung von ZnO-Nanostäben mit PbS wurde über die SILAR-Methode bereits erfolgreich angewendet [166, 167].

Die elektrochemische Abscheidung von dünnen PbS-Filmen aus wässrigen Lösungen ist bereits seit 1985 bekannt. Dabei wurden aus sauren Natriumthiosulfat-haltigen Lösungen kathodisch [178, 179] und aus Natriumsulfid haltigen Lösungen anodisch [180] abgeschieden. Für die Abscheidung auf ZnO-Substraten eignen sich diese Methoden allerdings nicht. Bei der kathodischen Abscheidung würde sich das ZnO aufgrund des niedrigen pH-Werts und der hohen Temperaturen auflösen. Die anodische Abscheidung erfordert hingegen ein Pb-Substrat. 1999 veröffentlichte Saloniemi et al. ein weiteres elektrochemisches Verfahren zur Erzeugung dünner PbS-Filme. Bei dieser Methode wird mit einem symmetrischen Dreieckspotential aus einer EDTA haltigen Lösung abgeschieden. Bei kathodischen Potentialen wird der vorliegende $[Pb(EDTA)]^{2-}$ -Komplex zu Pb reduziert. Bei anodischen Potentialen reoxidiert Pb und reagiert mit dem Sulfid, anstatt mit der Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) oder Hydroxid-Ionen. Die Abscheidung findet bei $pH = 8.5$ statt, damit HS^- die dominierende Sulfidspezies ist, und es dadurch nicht zum Ausfall von kolloidalem Schwefel während der Abscheidung kommt [182]. Die von Saloniemi et al. vorgestellte elektrochemische Abscheidung bei leicht alkalischen pH-Werten könnte dazu genutzt werden, um dünne PbS-Schichten auf ZnO-Nanostab-Substraten abzuscheiden und wird in Kapitel 4.3 diskutiert.

2.5 Methoden zur Abscheidung von CuSCN

Ein zurzeit wichtiges Thema in der Forschung an Farbstoff-sensibilisierten Solarzellen ist die Verbesserung der Langzeitstabilität. In Kapitel 2.2 wurde bereits der Ersatz des flüssigen Elektrolyten durch feste oder quasi-feste Materialien diskutiert. Für die Verwendung in einer so genannten Festkörper-Solarzelle muss dieses Material grundsätzlich die Bedingung erfüllen, dass er transparent im sichtbaren Spektrum ist, und dass die Energieniveaus über dem HOMO des Farbstoffs liegen, um diesen regenerieren zu können [183]. p-Halbleitermaterialien wie NiO [43, 56], CuI [62] und CuSCN [56–61] erfüllen diese Anforderungen. Die Verwendung von NiO, in Solarzellen auf der Basis von ZnO, führte jedoch zu sehr niedrigen Leerlaufspannungen und zeigte sich auch aufgrund seiner Toxizität als wenig geeignet. Die Verwendung von CuI führte zu einem raschen Zerfall bei Belichtung der Solarzelle. CuSCN zeigte sich durch seine Stabilität, seiner Bandposition und Bandlücke von 3.6 eV als am besten geeignet.

Kumara et. al. zeigte 2001 erstmals die Möglichkeit CuSCN gelöst in n-Propylsulfid durch Auftropfen (Imprägnierung) auf einen 75-85 °C vorgeheizten TiO₂-Film aufzubringen [58]. Beim Verdampfen des Lösungsmittels fällt das CuSCN in den Zwischenräumen der TiO₂-Partikel aus. Ein Jahr darauf veröffentlichten O'Regan et al. eine Verbesserung dieser Methode und konnten so Wirkungsgrade mit den Festkörper-Solarzellen von 2 % erzielen [60]. Lévy-Clément et al. nutzten diese Methode im Jahre 2005 erstmals in Verbindung mit CdSe-sensibilisiertem ZnO-Nanostäben und erreichten Wirkungsgrade von 2.3 % [2].

Eine weitere viel verwendete Möglichkeit um CuSCN aufzubringen ist die elektrochemische Abscheidung aus einer Cu²⁺-Lösung in Anwesenheit von SCN⁻. Allgemein laufen diese Abscheidung über folgende Reaktionsgleichung ab.



Diese Reaktion wurde erstmals von O'Regan et al. im Jahr 2000 aus einer organischen Lösung realisiert [61]. Nachteile dieser Methode zeigten sich jedoch in schlechten Leitfähigkeiten der Lösung und in Desorption der sensibilisierten Farbstoffe. 2005 wurde erstmals von einer Abscheidung aus einer sauren wässrigen Lösung auf TiO₂-Substraten berichtet [184]. Diese

zeigte sich jedoch aufgrund des niedrigen pH-Werts als ungeeignet für Abscheidungen auf ZnO-Filmen. Ni et al. realisierte die CuSCN-Abscheidung unter Verwendung eines Kupfer(II)-Triethanolamin-Komplexes in wässrigen Lösungen bei leicht alkalischem pH-Wert [185], und nutzten diese Methode im Jahr 2008 unter optimierten Versuchsbedingungen, um CuSCN in die Zwischräume von ZnO-Nanostäben abzuscheiden [186, 187].

Selk et al. untersuchte 2008 den Einfluss auf die Morphologie verschiedener Parameter während der elektrochemischen Abscheidung von CuSCN. Es zeigte sich, dass die Partikelgröße des abgeschiedenen Halbleiters sich bei negativeren Potentialen, mit steigendem Ethanolgehalt in der Elektrolytlösung und bei Anwesenheit von strukturdirigierenden Farbstoffmolekülen verkleinert. Das hatte zur Folge, dass die Filme transparenter und homogener wurden. Der größte Effekt wurde bei der Variation des Kupfer(II)-Salzes und des Kations des Thiocyanat-Salzes gesehen. Während $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ and LiSCN zu kompakten Filmen führten, konnten bei Verwendung von CuCl_2 and NH_4SCN plattenartige und bei NaSCN stabförmige Strukturen erhalten werden [188]. In dieser Arbeit wurde daher aus $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ - und LiSCN -Lösungen abgeschieden.

Beide Methoden, sowohl die elektrochemische Abscheidung als auch die Imprägnierung nach O'Reagan, wurden bereits in der Literatur verwendet, um CuSCN in die Zwischenräume von eindimensionalen ZnO-Nanostäben zu bringen. Minnermann und Selk et al. versuchten erstmals, CuSCN in nanoporöse Farbstoff-sensibilisierte ZnO-Schichten einzubringen. Es zeigte sich, dass die Imprägnierung zu den besten Porenfüllungen führte. Die daraus gebauten Festkörper-Solarzellen zeigten daher auch den besten Wirkungsgrad mit 0.46 %. Über elektrochemische Abscheidung und über das SILAR-Verfahren aufgebraachte CuSCN-Schichten resultierten hingegen in schlechten Porenfüllungen, vielen Kurzschlussreaktionen innerhalb der Solarzellen und daher niedrigen Wirkungsgraden [64, 189]. Aufbauend auf den Ergebnissen von Selk und Minnermann wurden in dieser Arbeit versucht, die Zwischenräume und die Poren der in dieser Arbeit untersuchen porösen ZnO-Strukturen mit CuSCN zu füllen.

KAPITEL 3

Experimenteller Teil

3.1 FTO- und ITO-Substrate

In dieser Arbeit wurden zwei Sorten von leitfähigen Glassubstraten verwendet. Für alle elektrochemischen Abscheidungen wurde ein 3.2 mm dickes Glas mit einer leitfähigen Beschichtung aus Fluor-dotiertem Zinnoxid (FTO, engl.: fluorine doped tin oxide) der Firma Pilkington (TEC 8) eingesetzt. Aufgrund des geringen elektrischen Widerstands von $7 \Omega/\text{sq}$ und Lichtdurchlässigkeiten von 80 % bei einer Trübung von 10-13 % eignet es sich sehr gut für die Verwendung von Solarzellen und liefert gut reproduzierbare Ergebnisse.

Das Glas wurde vor der Verwendung in 2.4 cm x 2.4 cm große Stücke geschnitten und jeweils 15 min in einem Ultraschallbad zunächst in Wasser mit Spülmittel danach in ultrareinem Wasser ($18.2 \text{ M}\Omega/\text{cm}$) gereinigt. Danach wurden die Substrate mit Ethanol abgespült und mit einem fusselfreien in Ethanol getränkten Tuch unter leichtem Druck abgewischt. Um die Oberfläche zu aktivieren, wurde das Glas direkt vor dem Gebrauch 2 min in 45 %iger Salpetersäure positioniert, mit ultrareinem Wasser gespült und mit Druckluft getrocknet.

Für den Bau der Gegenelektroden wurde ein 1.2 mm dickes Glassubstrat mit einer Indium-dotiertes Zinnoxid-Schicht (ITO, engl.: indium doped tin oxide) der Firma VisionTek Systems Ltd. mit einem Widerstand von $12 \Omega/\text{sq}$ verwendet. Die Reinigung dieser Glassubstrate wird im Kapitel 3.4.1.1 genauer behandelt.

Die Verwendung der ITO-Glassubstrate hat sich für die elektrochemische Abscheidung als uneffektiv erwiesen. Die sehr dünn abgeschiedenen ZnO-Keimschichten (siehe Kapitel 4.1.3)

hatten auf der sehr ebenen Oberflächenstruktur des ITO-Substrats eine geringe Haftung und wurden beim Herausnehmen aus der Abscheidungslösung und beim anschließenden Reinigen mit ultrareinem Wasser teilweise abgespült.

3.2 Elektrochemische Abscheidung

3.2.1 Versuchsaufbau

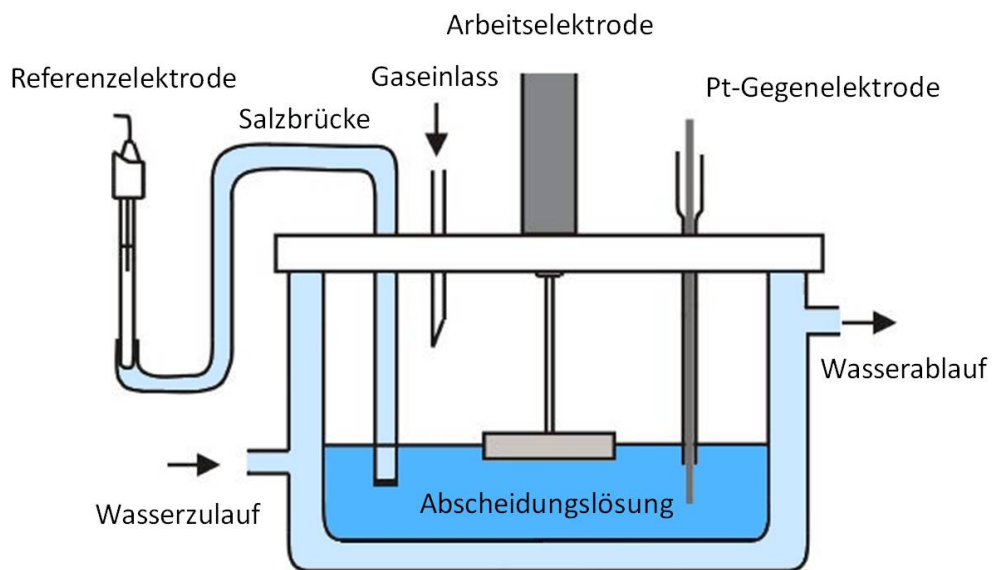


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Abscheidungs-Zelle mit rotierender Scheibenelektrode.

Die elektrochemische Abscheidung wurde in einem klassischen Dreielektrodenaufbau durchgeführt. In Abbildung 3.1 ist der schematische Aufbau der Abscheidungs-Zelle gezeigt. Es wurde ein Doppelwandreaktionsgefäß DN 100 mit einem maximalen Füllvolumen von 250 ml mit flachem Boden und Temperieranschlüssen verwendet. Die Temperatur der Elektrolyt-Lösung wurde durch einen extern angeschlossenen Thermostaten geregelt. Damit während den Abscheidungen nicht zu viel Elektrolyt verdampfen konnte, wurde die Apparatur über einen Dichtungsring mit einer Plexiglasscheibe mit Stellschrauben verschlossen. In der Plexiglasscheibe befanden sich insgesamt 5 Löcher. Zentral befindet sich ein großes Loch für die Arbeitselektrode und ringsherum sind 4 kleine Löcher für die Gegenelektrode, Salzbrücke, Gaseinlass und einem Blasen-zähler eingelassen.

Als Gegenelektrode diente ein gewundener Platin-Draht. Über die Salzbrücke war die Referenz-Elektrode mit der Abscheidungszone verbunden. Alle Abscheidungen wurden gegen eine Ag/AgCl Referenz-Elektrode (Radiometer Analytical XR3000) durchgeführt. Laut Hersteller liegt das Potential dieser Elektrode bei 25° und Normaldruck bei + 0.20 V vs. NHE. Alle Elektroden hingen in einer wässrigen Elektrolytlösung, die je nach Abscheidungsart variiert wurde. Diese Lösungen wurden stets mit ultrareinem Wasser (18.2 M Ω /cm) hergestellt.

Über einen Potentiostaten (Autolab PGSTAT 101, BANK Elektronik MLab 200) konnte ein Potential bzw. ein Stromfluss angelegt und während der Abscheidung die resultierenden Strom-Zeit bzw. Spannungs-Zeitkurven aufgezeichnet werden.

3.2.2 Präparation der Arbeitselektrode

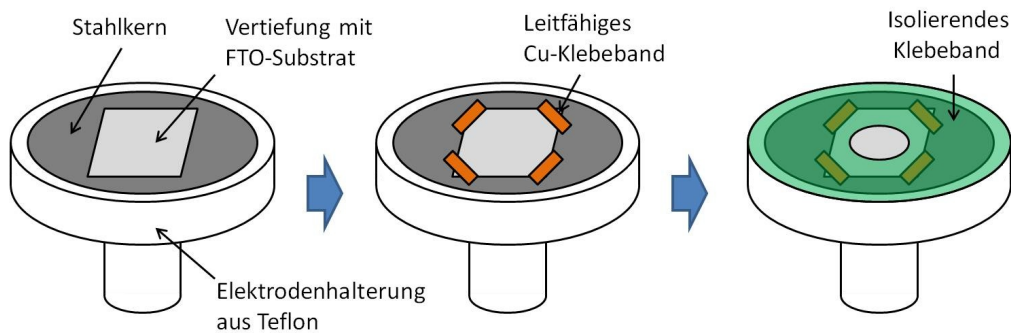


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Probenhalterung und der Präparation der Arbeitselektrode der rotierenden Scheibenelektrode.

In Abbildung 3.2 sieht man schematisch, wie die Glassubstrate für die Verwendung als Arbeitselektrode präpariert wurden. Als Basis für die Elektrodenhalterung diente ein leitfähiger Stahlkern mit einer 3.2 mm tiefen und 2.5 cm x 2.5 cm messenden Vertiefung in einer Teflonfassung. Die gereinigten und in der Salpetersäure aktivierten FTO-Substrate wurden mit der leitfähigen Seite nach oben in die Vertiefung positioniert und an den Ecken mit leitfähigem Kupferklebeband mit dem Metall kontaktiert. Ein isolierendes Klebeband, mit einem 1.54 cm² (14 mm Durchmesser) großem Loch, wurde benutzt um die Abscheidungsfläche einzugrenzen.

3.2.3 Elektrochemische Abscheidung der ZnO-Keimschicht

Die Abscheidung der ZnO-Keimschicht wurde bei 70° C galvanostatisch bei einem Stromfluss von -0.2 mA mit einer statischen Arbeitselektrode durchgeführt. 180 ml 5 mM ZnCl₂-Lösung (Merk, 98 %) in Wasser mit 0.1 M KCl (Roth, 99.5 %) als Leitsalz wurden als Elektrolyt verwendet. Vor der Abscheidung wurde die Lösung mindestens 15 min mit Sauerstoff gesättigt. Während der Abscheidung wurde der Gaseinlass hochgezogen. Standardmäßig wurde eine Ladung von 0.4 C (45 min) übertragen [72]. Zudem wurde das Wachstum der ZnO-Stäbe in Abhängigkeit der vorher aufgetragenen Keimschicht untersucht. Die Ergebnisse werden in Kapitel 4.1.3 betrachtet.

3.2.4 Elektrochemische Abscheidung von ZnO-Nanostäben

Die elektrochemische Abscheidung der ZnO-Nanostab-Anordnungen wurde in dieser Arbeit auf Grundlage der Arbeiten von Lévy-Clément näher untersucht [66–73]. Die Abscheidung wurde immer bei 70° C, potentiostatisch bei einer angelegten Spannung vom -910 mV gegen Ag/AgCl in einer mit Sauerstoff gesättigten Lösung (siehe oben) durchgeführt. Als Elektrolyt wurden 180 ml einer 0.5 mM ZnCl₂ Lösung in Wasser verwendet. Die Konzentration des KCl-Leitsalzes wurde zwischen 0.1 M und 3.4 M variiert. Auch die Abscheidungsdauer und der Unterschied zwischen statischem Abscheiden und der Verwendung der rotierenden Scheibenelektrode wurden untersucht. Die besten Ergebnisse lieferte dabei die statische Abscheidung mit einer Abscheidungsdauer von 16 h bei einer übertragenen Ladungsmenge von 11.5 C und einer KCl-Konzentration von 3.4 M (siehe Kapitel 4.1). Diese Einstellungen wurden für alle folgenden Untersuchungen als Standard-Bedingungen zur Herstellung der ZnO-Nanostab-Schichten ausgewählt.

3.2.5 Elektrochemische Abscheidung von nanoporösem ZnO

Nanoporöses ZnO wurde bei 70° C mit der rotierenden Scheibenelektrode bei 300 Umdrehungen pro Minute, entweder auf einer ZnO-Keimschicht oder auf ZnO-Kristallen abgeschieden. Dabei wurde ein Potential von -910 mV gegen Ag/AgCl angelegt. Die Elektrolyt-Lösung bestand aus 180 ml 5 mM ZnCl₂-Lösung in Wasser mit 0.1 M KCl als Leitsalz. Die Lösung wurde vor Beginn der Abscheidung mit Sauerstoff gesättigt. Direkt vor dem Start wurden 2.9 ml 5

mM EosinY-Lösung (Acros) in Wasser zugegeben. Daraus resultierte eine EosinY Konzentration im Elektrolyten von ca. 80 μM . Die Abscheidungszeit wurde zwischen 10 und 30 min variiert.

Direkt nach der Abscheidung des porösen Materials wurde das EosinY in 500 ml einer wässrigen KOH-Lösung mit einem pH-Wert von 10.5 desorbiert. Dabei war darauf zu achten, dass der Film beim Überführen von der 70° C warmen Abscheidungslösung in die Desorptionslösung nicht austrocknet. Die Desorption wurde bei vollständiger Entfärbung des Films oder nach maximal 24 h abgebrochen. Anschließend wurden die Filme mit Wasser gespült und an der Luft getrocknet [118].

3.3 Sensibilisation der ZnO-Schichten mit D149 und PbS

In dieser Arbeit wurden für den Einsatz in den Solarzellen der Farbstoff D149 und PbS-Nanopartikel als Sensibilisatoren verwendet.

3.3.1 Adsorption von D149

Für die Adsorption des Farbstoffs D149 wurden die Substrate in eine Glovebox (MBRAUN MB-10-COMPAKT) überführt. Dort wurden sie 1 h in 10 ml 0,5 mM D149 und 1 mM Cholsäure (Aldrich) in Acetonitril/t-Butanol (Roth/Roth) im Verhältnis 1:1 positioniert. Nach der Adsorption des Farbstoffs wurden die Filme ausgeschleust und mit wenig Acetonitril gespült, um überschüssiges ungebundenes D149 zu entfernen. Danach wurden die Filme bei 80 °C getrocknet [118].

3.3.2 Adsorption von PbS

3.3.2.1 Cyclovoltametrische Abscheidung von PbS

Für die elektrochemische Abscheidung wurde ein Elektrolyt aus 0.01 M PbAc_2 (Roth), 0.1 M EDTA (Roth) und 0.01 M Na_2S -Lösung (Roth) in 0.2 M Essigsäure hergestellt. In diesem sauren Medium fiel kolloidaler Schwefel aus, der zu einer Trübung führte. Zur Lösung des Schwefels und damit das ZnO sich nicht während des Abscheidungsprozesses bei niedrigen pH-Werten auflöst, wurde mit Hilfe von konzentrierter NaOH-Lösung der Elektrolyt auf einen pH-Wert von 8.5 eingestellt und 15 min ins Ultraschallbad gebracht.

Die Abscheidung wurde bei 90 °C mit der rotierenden Scheibenelektrode bei 300 rpm unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Abscheidungsfläche betrug 1.54 cm^2 (14 mm Durchmesser). Es wurde analog der Literatur ein Dreieckspotential angelegt. Dabei wurde das Potential von -1.4 V beginnend linear mit einer Geschwindigkeit von 1 V/s auf -0.2 V erhöht und dann wieder linear auf -1.4 V abgesenkt. Die Anzahl dieser gefahrenen Durchgänge wurde zwischen 50 und 500 variiert, um die Menge und Größe der abgeschiedenen PbS-Partikel zu verändern [182].

3.3.2.2 Erzeugen von PbS durch SILAR

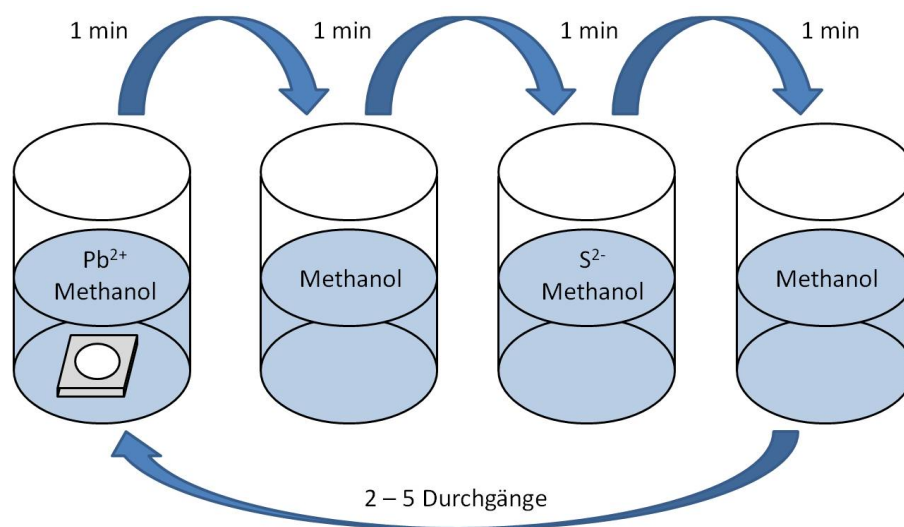


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der PbS-Abscheidung nach dem SILAR-Verfahren.

Bei dem SILAR-Verfahren (englisch: successive ionic layer adsorption and reaction) werden die mit ZnO beschichteten Glassubstrate nacheinander jeweils eine Minute in 0.02 M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung (Roth) in Methanol (Roth), reines Methanol, 0.02 M Na_2S -Lösung (Roth) in Methanol und anschließend wieder in reines Methanol gelegt. Jeweils nach den Spül-Schritten mit dem Methanol wurden die Filme an der Luft getrocknet. Durch mehrmaliges wiederholen dieses Prozesses kann die Dicke der entstehenden PbS-Schicht gesteuert werden. In dieser Arbeit wurde die Prozedur zwei bis fünf Mal wiederholt [166].

3.4 Bau der Solarzellen

3.4.1 Solarzellen mit flüssigem Elektrolyten

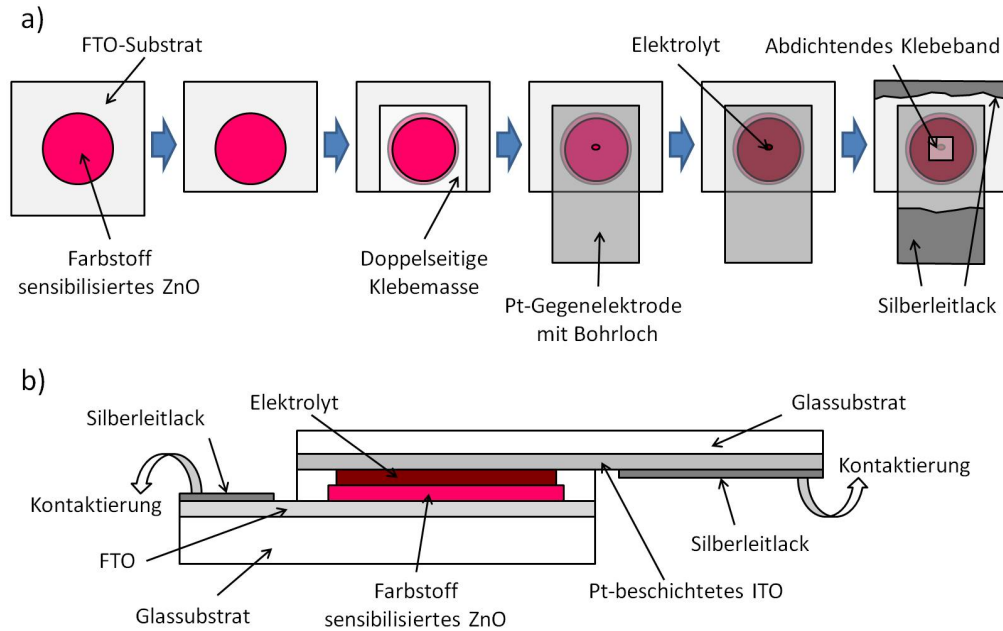


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung von a) schrittweiser Fertigstellung und b) Seitenansicht einer farbstoff-sensibilisierten Solarzelle mit flüssigem Elektrolyten

Der schematische Aufbau der Solarzellen ist in Abbildung 3.4 beschrieben. Nach der Aufbringung des D149/PbS (Kapitel 3.3) wurden die Substrate an einer Seite bis auf 2 mm an die ZnO-Schicht gekürzt und dann mindestens 1 h bei 80 °C getrocknet. Im Anschluss wurde eine doppelseitige durchsichtige Klebemasse 15 mm x 15 mm (Tesa) mit einer Dicke von 25 μm und einem Loch von 12 mm Durchmesser als Abstandshalter aufgebracht und die Gegenelektrode mit dem Bohrloch mittig über dem ZnO-Film aufgeklebt und fest angedrückt. Durch den Abstandshalter wurde zum einen die Zelle zusammengehalten, zum anderen sorgte er dafür, dass Kurzschlüsse zwischen Arbeits- und Gegenelektrode vermieden wurden. Für den Elektrolyten wurde 0.1 M Tetrapropylammonium-Iodid (TPAI) und 0.1 M I_2 (0.05 M bei PbS-sensibilisierten Solarzellen) in 10 ml wasserfreiem Acetonitril/t-Butanol im Verhältnis 4:1 gelöst [118, 166]. Zur Befüllung der Solarzelle mit dem Elektrolyten wurde ein kleiner Dichtungsring über dem Loch platziert und ein Tropfen des Elektrolyten hineingegeben. An-

schließlich wurde ein äußeres Vakuum angelegt, wodurch die Luft innerhalb der Zelle durch das Bohrloch und durch den Elektrolyt-Tropfen entweichen konnte. Beim Belüften der Zelle wurde der Elektrolyt durch den entstandenen Unterdruck in die Zelle gezogen. Dieser Vorgang wurde zwei bis drei Mal wiederholt, bis sämtliche Luft aus der Zelle entwichen war und somit die Zelle vollständig mit Elektrolyt gefüllt war. Abschließend wurde überschüssiger Elektrolyt abgewischt, das Loch mit durchsichtigem Klebeband verschlossen und die überstehenden Glasränder der Gegen- und der Arbeitselektrode mit Silberleitlack kontaktiert.

3.4.1.1 Sputtern der Gegenelektroden

Das Sputtern ist ein physikalischer Prozess, in dem hochenergetische (Edelgas)-Ionen auf ein Target geschossen werden und bei hinreichend großer kinetischer Energie Atome aus diesem herauslösen können. Die Mindestenergie, die für das Herausschlagen von sich nahe der Oberfläche befindenden Atomen benötigt wird, ist vom Targetmaterial abhängig und beträgt etwa 30 bis 50 eV. Dieses Verfahren wird unter anderem zur Präparation von sehr reinen Oberflächen in der Festkörperphysik und zur Analyse der chemischen Zusammensetzung von Oberflächen genutzt. In dieser Arbeit wurde der Prozess in der sogenannten Sputterdeposition eingesetzt. Dabei wird in der Nähe des Targets ein zu beschichtendes Substrat platziert. Zusätzlich wird ein Vakuum angelegt, damit die aus dem Target austretenden Atome die Probe erreichen können um dort zu kondensieren [190].

Für die Verwendung als Gegenelektrode in den Solarzellen mit flüssigem Elektrolyt wurde ITO beschichtetes Glas verwendet (siehe Kapitel 3.1). Zunächst wurden die Gläser auf eine Größe von 1.5 cm x 2.5 cm zugeschnitten und ein Loch von ca. 0.5 mm Durchmesser in die Elektrode gebohrt. Vor dem Bohren wurde das Glas auf der nicht leitfähigen Seite mit einem Wachs behandelt, um ein Brechen des Glases während des Bohrvorgangs zu verhindern. Die Gläser wurden anschließend zwei mal 15 min in Aceton im Ultraschallbad gereinigt. Das Platin wurde mit einem Cressington Sputter Coater 108auto auf die leitfähige Seite des Glassubstrats aufgebracht. Die Gläser wurden in ca. 5 cm Entfernung zum Platin-Target positioniert und unter 0.1 mbar Argon-Atmosphäre bei 30 mA für 120 Sekunden beschichtet.

3.4.2 Festkörper-Solarzellen

Anstelle des flüssigen Elektrolyten wird in dieser Form der Solarzelle festes CuSCN in die Zwischenräume der Solarzelle gebracht. In dieser Arbeit wurden dafür zwei unterschiedliche Methoden benutzt, die im folgenden Abschnitt näher erläutert werden.

3.4.2.1 Elektrochemische Abscheidung von CuSCN

Die elektrochemische Abscheidung von CuSCN wurde bei 0°C Badtemperatur mit der rotierenden Scheibenelektrode bei 300 Umdrehungen pro Minute unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Als Elektrolyt wurde 180 ml 0.1 M $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ (Aldrich) und 25 mM LiSCN (Aldrich) in Ethanol/Wasser im Verhältnis 3:1, 1:3 oder in rein wässrigen Lösungen verwendet. Vor der Abscheidung wurde der Sauerstoff aus der grünen Lösung ausgetrieben indem mindestens 15 min lang Stickstoff eingeleitet wurde. Die Abscheidungsdauer betrug 15 min bei einem Potential von + 0.2 V gegen Ag/AgCl und einer Abscheidungsfläche von 1,13 cm² (12 mm Durchmesser) [188].

3.4.2.2 Auftropfen von CuSCN nach der Methode von O'Reagan

Zunächst wurde 0.2 g CuSCN (Aldrich) in 10 ml n-Propylsulfid (ABCR) gegeben und die entstandene Suspension über Nacht gerührt. Im Anschluss wurde die Lösung einen Tag stehen gelassen, damit sich das nicht gelöste CuSCN am Boden absetzen kann. 2 ml der Lösung wurden abdekantiert und mit 150 μl n-Propylsulfid verdünnt.

Damit die CuSCN-Lösung nicht über das ganze Substrat verlaufen kann, wurde die Fläche auf der Probe mit Klebeband kreisrund auf 12 mm im Durchmesser begrenzt. Die Probe wurde dann auf eine Heizplatte bei ca. 80 °C positioniert. Nachdem die Probe die Temperatur der Heizplatte angenommen hatte konnte mit dem Auftropfen der CuSCN-Lösung begonnen werden. Insgesamt wurden 80 $\mu\text{l}/\text{cm}^2$ Lösung in 10 μl Tropfen aufgebracht. Nach jedem Tropfen wurde ca. 20 Sekunden gewartet bis das Lösungsmittel vollständig verdampft war. Im Anschluss wurden die Filme noch mindestens 1 h auf der warmen Platte liegen gelassen, damit auch die letzten Reste des Lösungsmittels abdampfen konnten [60].

3.4.2.3 Aufdampfen von Gold als Gegenelektrode

Für die Festkörper-Solarzellen wurde eine dünne Schicht Gold als Gegenelektrode auf die CuSCN-Schicht aufgedampft. Dazu wurde mit Isolierband eine 10 mm große Fläche abgeklebt. Für das Aufdampfen des Goldes wurde ein EDWARDS 306 Vakuum-Verdampfer verwendet. Ein 0.3 mm dicker und ca. 1 cm langer Golddraht wurde dazu in eine Wolfram-Wendel gebracht, unter der die Proben auf einem weißen Blatt Papier platziert wurden. Bei einem Druck von etwa 0.1 mbar wurde durch langsames Erhöhen des Stromflusses die Wendel zum Glühen gebracht und dadurch das Gold verdampft. Der Bedampfungsvorgang wurde abgebrochen, nachdem das weiße Papier eine blau-grüne Färbung angenommen hatte. Goldschichten in diesem Farbton besitzen eine Dicke von wenigen hundert nm. Wurden dickere Au-Schichten aufgedampft, die bereits die typische goldene Farbe angenommen hatten, so zeigten die Solarzellen keinen Wirkungsgrad. Die Gründe hierfür konnten jedoch nicht ermittelt werden.

3.4.2.4 Fertigstellung der Feststoffsolarzelle

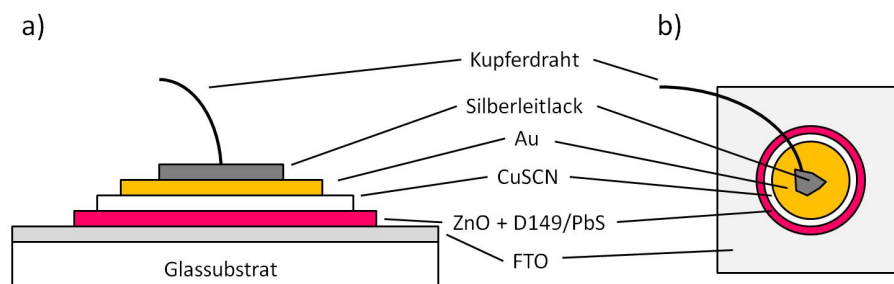


Abbildung 3.5: Schematischer Aufbau einer Feststoffsolarzelle in a) der Seitenansicht und b) der Draufsicht.

In Abbildung 3.5) ist der Aufbau einer Feststoffsolarzelle skizziert. Diese besteht aus der 14 mm Breiten mit D149 oder PbS sensibilisierten ZnO-Schicht einer 12 mm breiten CuSCN Schicht in den Zwischenräumen als Feststoff Elektrolyt und einer 10 mm breiten Goldschicht als Gegenelektrode. Um die Zelle vermessen zu können wurde die Gegenelektrode mit einem dünnen, am Ende aufgespreizten Kupferdraht über Silberleitlack kontaktiert. Das System wurde mit einem Tropfen eines schnell trocknenden Zwei-Komponenten-Klebers fixiert.

3.5 Charakterisierung der DSSCs

3.5.1 Aufnahme von U/I-Kennlinien

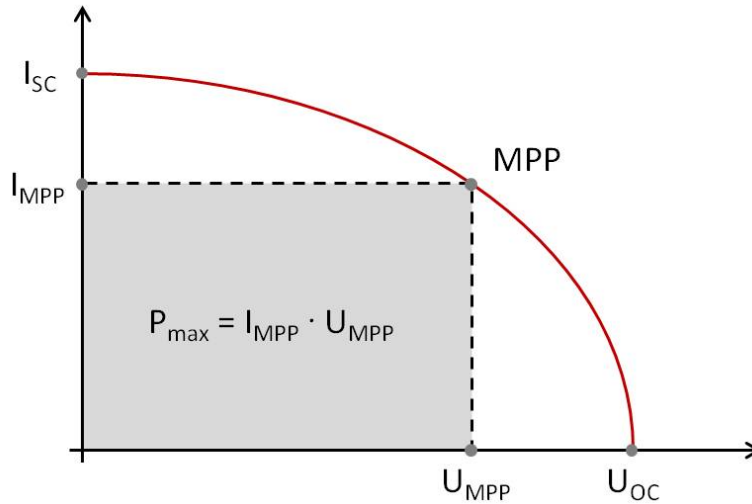


Abbildung 3.6: Typischer Verlauf einer U/I-Kennlinie.

Eine der wichtigsten Informationen die man bei einer Solarzelle bestimmen möchte, ist der Anteil des eingestrahlt Lichts, der in elektrischen Strom umgewandelt wird. Dies wird in dem sogenannten Wirkungsgrad (η) ausgedrückt. Die Effizienz und weitere wichtige Merkmale der Solarzelle können mit Hilfe der sogenannten U/I-Kennlinien bestimmt werden. In Abbildung 3.6 ist ein typischer Verlauf einer solchen Kennlinie gezeigt. Dabei kann man bei dem Schnittpunkt mit der Y-Achse ($U = 0$) den Kurzschlussstrom (I_{sc} , engl.: short circuit current) und bei dem Schnittpunkt mit der X-Achse ($I = 0$) die Leerlaufspannung (U_{oc} , engl.: open circuit voltage) ablesen. Die Leerlaufspannung kann maximal dem Potentialunterschied zwischen dem Fermi-niveau des Halbleiters und dem Redoxpotential des Elektrolyten entsprechen. Eingestrahle Lichtleistung, Qualität des Halbleitermaterials und Kurzschluss innerhalb der Zelle sorgen jedoch dafür, dass dieser Wert meist nicht erreicht wird. Der Kurzschlussstrom wird stark durch den Elektronentransport durch den Film und der Menge des Lichtabsorbers bestimmt. Das Produkt aus Spannung und Strom liefert die Leistung der Solarzelle. Der Punkt an dem dieses Produkt den maximalen Wert annimmt wird als MPP (engl.: maximum power

point) bezeichnet. Der Wirkungsgrad kann über folgende Gleichung bestimmt werden.

$$\eta = \frac{U_{\text{MPP}} \cdot I_{\text{MPP}}}{\Phi} \cdot 100\% = \frac{U_{\text{oc}} \cdot I_{\text{sc}} \cdot FF}{\Phi} \cdot 100\% \quad (3.1)$$

Dabei ist U_{MPP} die Spannung und I_{MPP} die Stromstärke am MPP. Φ ist die eingestrahlte Lichtleistung und FF bezeichnet den Füllfaktor. Der Füllfaktor kann die Werte zwischen 0 und 1 annehmen und ist ein Maß dafür wie weit der Verlauf der Kurve von einem idealen Verlauf ($U_{\text{MPP}} = U_{\text{oc}}$ und $I_{\text{MPP}} = I_{\text{sc}}$) abweicht. Rekombinations-Reaktionen von photogenerierten Elektronen und der Serienwiderstand der Solarzelle können Ursachen sein, die für eine Verringerung des Füllfaktors sorgen.

Die U/I-Kennlinien wurden in dieser Arbeit mit einer Zahner IM6e Electrochemical Workstation aufgenommen. Die Solarzellen wurde direkt nach dem Zusammenbau in einer Blackbox aufgehängt und die Arbeits- und Gegenelektrode mit dem Potentiostaten kontaktiert. Das Sonnenlicht wurde durch eine 100 W Xenon-Lampe (Oriol), und zwei Filtern (Oriol AM 1.5) simuliert. Durch den ersten Filter wird das Sonnenspektrum außerhalb der Erdatmosphäre (AM 0) simuliert. Durch den zweiten Filter entspricht das Spektrum direktem Sonnenlicht auf der Erdoberfläche bei einem Zenitwinkel von 48.2° (AM1.5D Bedingungen). Die Intensität des eingestrahlten Lichts wurde durch den Abstand zur Lichtquelle bestimmt. Die Entfernung wurde so eingestellt, dass ein an ein Multimeter angeschlossenes Bolometer (CA-2 Kipp & Zonen) eine Thermospannung von 37.1 mV angezeigt hat. Diese entsprach einer Lichtintensität von 100 mW/cm^2 . In der so bestimmten Entfernung zur Lichtquelle, die tagesabhängig leicht variieren konnte, wurden die Solarzellen positioniert und vermessen. Der Messbereich der U-I-Kurve wurde vor dem Start durch Bestimmung des U_{oc} und des I_{sc} bestimmt und so gewählt, dass beide Punkte nur wenig überschritten wurden. Die Scangeschwindigkeit wurde auf 10 mV/s eingeregelt.

3.5.2 Intensitätsmodulierte Photostrom/Photospannungs-Spektroskopie

Intensitätsmodulierte Photostrom-Spektroskopie (IMPS, engl.: intensity modulated photocurrent spectroscopy) und intensitätsmodulierte Photospannungs-Spektroskopie (IMVS, engl.: intensity modulated photovoltage spectroscopy) werden in der Photoelektrochemie genutzt,

um Auskünfte über den Elektronentransport in den Solarzellen zu gewinnen. Dabei kann aus den IMPS-Messungen die Diffusionszeit (τ_D) der Elektronen durch die Halbleiterschicht berechnet werden. IMVS-Messungen hingegen geben Auskunft über die Lebensdauer (τ_n) der Elektronen. Die Lebensdauer beschreibt die durchschnittliche Zeit, die ein photoinduziertes Elektron in der Schicht verbringen kann bevor es wieder rekombiniert.

Bei diesen Messungen werden die Zellen mit in der Intensität sinusförmig moduliertem Licht bei verschiedenen Frequenzen bestrahlt. Die Amplitude der Modulation wird dabei aber gering im Vergleich zur Gesamt-Lichtintensität gehalten (unter 10 %), damit das System nicht zu weit aus dem Gleichgewicht gebracht wird. Die Lichtintensität lässt sich durch folgende Gleichung beschreiben.

$$I(t) = I_0 + I_0 \cdot \delta \cdot e^{i \cdot 2 \cdot \pi \cdot f \cdot t} \quad (3.2)$$

Dabei ist I_0 die Lichtintensität des eingestrahlt Lichts (dc-Komponente), $I_0 \cdot \delta$ die Amplitude und f die Frequenz der sinusförmigen Modulation (ac-Komponente).

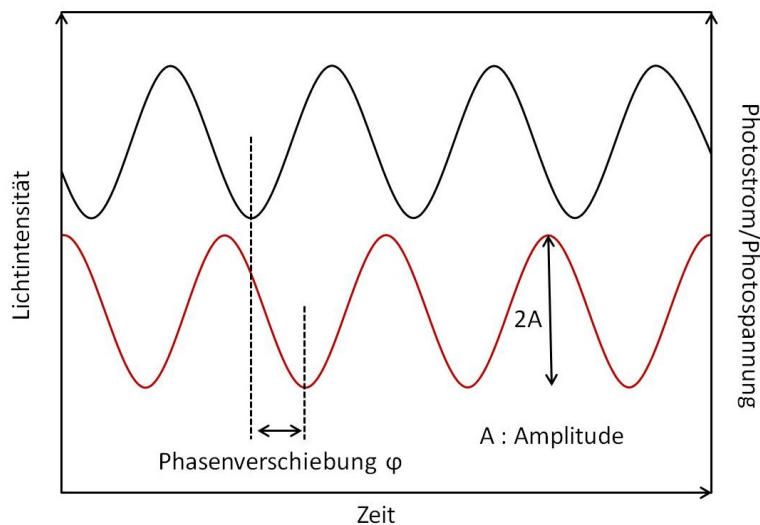


Abbildung 3.7: Modulation der Lichtintensität (schwarze Kurve) und Antwortsignal (rote Kurve) bei IMPS- und IMVS-Messungen.

Gemessen wird das in der Solarzelle auftretende Antwortsignal, das wie in Abbildung 3.7 gezeigt sich in einer Phasenverschiebung und der Amplitude von der Modulation unterscheidet.

Bei IMPS-Messungen wird der Photostrom als Antwort gemessen, bei IMVS die Photospannung.

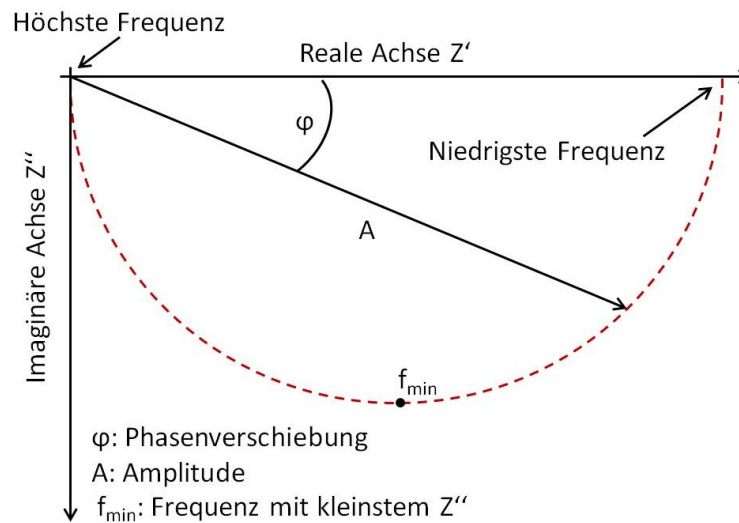


Abbildung 3.8: Beispielhafter Verlauf eines Nyquist-Diagramms bei IMPS- und IMVS-Messungen.

Aus der Phasenverschiebung und der Amplitude können nun der Realteil und der Imaginärteil des Antwortsignals für jede Frequenz berechnet werden. In dem so genannten Nyquist-Diagramm ist der Imaginärteil gegen den Realteil des Antwortsignals aufgetragen. Ein Beispiel für ein solches Diagramm ist in Abbildung 3.8 gezeigt.

Üblicherweise bilden die Messwerte sowohl bei den IMPS- als auch bei den IMVS-Messungen einen solchen Halbkreis. Wie aus diese die Elektronendiffusionszeit bzw. die Lebensdauer bestimmt werden kann wird im Folgenden beschrieben.

Ist die Intensität des modulierten Lichtanteils (ac-Komponente) kleiner als 10 % der dc-Komponente, wird davon ausgegangen, dass sich das System noch unter Gleichgewichtsbedingungen befindet. In diesem Fall kann man die zeitliche Veränderung der Elektronenkonzentration n in dem Leitungsband des Halbleiters mit Hilfe der folgenden Kontinuitätsgleichung beschreiben.

$$\frac{\delta n}{\delta t} = EF_{\text{inj}} \cdot \alpha \cdot I(t) \cdot e^{-\alpha \cdot x} + D_n \cdot \frac{\delta^2 n}{\delta x^2} - \frac{n - n_0}{\tau_n} \quad (3.3)$$

Dabei ist n_0 die Gleichgewichtskonzentration der Elektronen in der Dunkelheit, x der

Abstand zum Rückkontakt und D_n der Fick'sche Diffusionskoeffizient der Elektronen. Der erste Term der Gleichung beschreibt die Erzeugung von zusätzlichen Leitungsbandelektronen durch Lichtabsorption und wird nicht durch das Potential der Elektrode beeinflusst. Der zweite und der dritte Term sind jedoch stark abhängig vom angelegten Potential. Der zweite Term beschreibt den Elektronentransport in der Solarzelle und fällt somit weg, wenn die Solarzelle bei der Leerlaufspannung U_{oc} ($I = 0$) vermessen wird. Unter diesen Bedingungen wird der Abbau der Elektronenkonzentration nur durch die Rekombination mit Farbstoffmolekülen oder mit dem Redox-Elektrolyten bestimmt. IMVS wird daher immer beim U_{oc} vermessen. Bei diesen Bedingungen bleibt der dritte Term, der die Elektronenverluste durch Rekombination beschreibt, zurück und somit ergibt sich für die analytische Lösung der Kontinuitätsgleichung für den Fall der modulierten Belichtung folgendes Ergebnis für die Lebensdauer τ_n der Elektronen.

$$\tau_n = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot f_{\min}} \quad (3.4)$$

f_{\min} ist in diesem Fall die Frequenz, bei der im Nyquist-Diagramm der Imaginärteil der Spannungsantwort in der IMVS-Messung am geringsten ist, d.h. bei der der Halbkreis sein Minimum erreicht.

Durch IMPS-Messungen möchte man Aussagen über die Elektronendiffusionszeit durch die Halbleiterschicht machen. Unter Kurzschlussbedingungen (I_{sc}) wird der Abtransport der Elektronen überwiegend durch den Stromfluss durch die Solarzelle bestimmt. Der Anteil der Rekombinationen wird vernachlässigbar klein und somit kann in Gleichung 3.3 der dritte Term weggelassen. Alle IMPS-Messungen werden daher beim Kurzschlussstrom gemessen. Unter diesen Bedingungen ergibt sich für die Elektronendiffusionszeit τ_D folgende Gleichung.

$$\tau_D = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot f_{\min}} \quad (3.5)$$

f_{\min} beschreibt analog zu den IMVS-Messungen die Frequenz, an dem der Imaginärteil der Stromantwort den geringsten Wert aufweist.

Die Sammeleffektivität η_{cc} (englisch: charge collection efficiency) gibt den Anteil an photogenerierten Elektronen an, die den Rückkontakt erreichen und kann aus dem Verhältnis von τ_D zu τ_n wie folgt berechnet werden.

$$\eta_{cc} = 1 - \frac{\tau_D}{\tau_n} \quad (3.6)$$

In dieser Arbeit wurden die IMPS/IMVS-Messungen mit der Zahner IM6E electrochemical Workstation aufgenommen. Als Lichtquelle diente eine LED, die grünes Licht mit einer Wellenlänge von 530 nm emittiert. Diese Wellenlänge wurde ausgewählt, weil sie dem Intensitätsmaximum des verwendeten D149-Farbstoffs entspricht. Mit einem Potentiostaten (Zahner PP210) wurde eine Betriebsspannung von -7.85 V angelegt. Die grüne LED wurde in einer Blackbox 1.5 cm vor der zu messende Probe positioniert, was einer Lichtleistung von 10 mW/cm² entspricht. Die Amplitude der Lichtmodulation wurde durch eine Modulation der Betriebsspannung von 400 mV eingestellt.

Wie oben bereits erwähnt wurden die IMPS Messungen bei Kurzschlussbedingungen ($U = 0$ V) und die IMVS Messungen unter Leerlaufbedingungen ($U = U_{oc}$) gemessen. Dabei wurde ein Frequenzbereich von 100 mHz bis 100 kHz mit 10 Punkten pro Dekade vermessen. Bei höheren Frequenzen wurde jeder Messpunkt 20-mal wiederholt, bei kleineren Frequenzen wurde die Messung aus Zeitgründen nur 5-mal wiederholt [118, 191–196].

3.5.3 EIS - Elektrochemische Impedanz-Spektroskopie

Der Wechselstromwiderstand, oder auch Impedanz genannt, ist stark abhängig von der Beweglichkeit der Ladungsträger im untersuchten Medium. Die elektrochemische Impedanz-Spektroskopie wird daher genutzt, um die elektrischen Eigenschaften einer Probe zu untersuchen. Dabei werden der Wechselstromwiderstand und dessen Phasenverschiebung bei Variation der Frequenz der Wechselspannung gemessen. Das resultierende Impedanz-Spektrum ist die komplexe Übertragungsfunktion des Systems und kann als Bode-Diagramm oder als Nyquist-Diagramm angegeben werden. Das Bode-Diagramm besteht aus zwei Graphen, in denen die Gesamtimpedanz (Betrag) und die Phasenverschiebung (Phase) gegen die Frequenz aufgetragen sind. Im Nyquist-Diagramm wird im Gegensatz zum Bode-Diagramm Betrag und

Phase in einem Graph in der komplexen Zahlenebene dargestellt, indem der Real- gegen den Imaginärteil des Ausgabewertes aufgetragen wird.

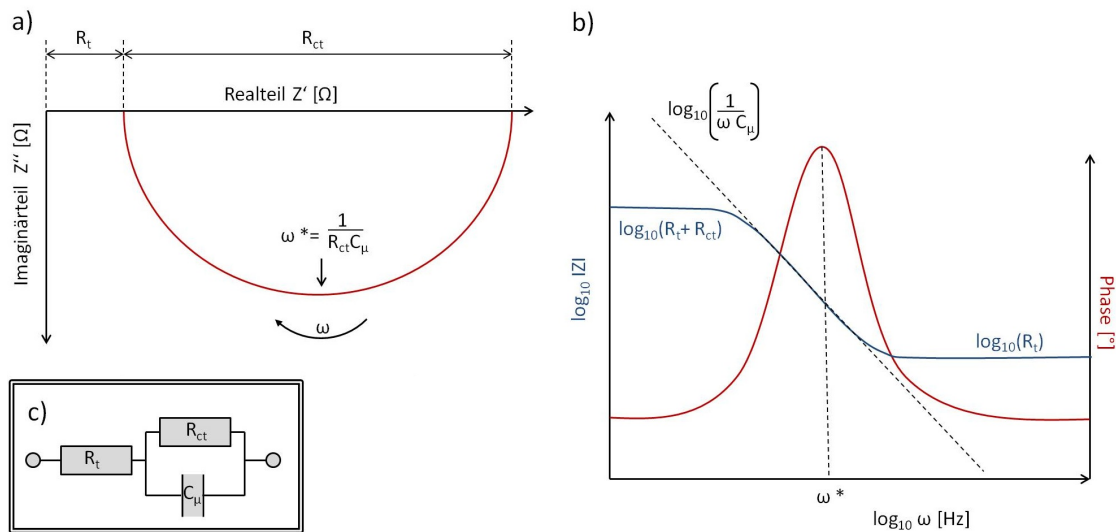


Abbildung 3.9: Typischer Kurvenverlauf a) eines Nyquist-Diagramms und b) eines Bode Diagramms. Z beschreibt die Übergangsfunktion und ω die Frequenz der Wechselspannung. c) zeigt ein geeignetes Ersatzschaltbild, welches für die Interpretation der Diagramme genutzt werden kann.

Abbildung 3.9 a) und b) zeigen die typischen Kurvenverläufe von Nyquist- und Bodediagrammen. Einfache Systeme lassen sich bereits graphisch aus den Diagrammen auswerten. Komplexe Systeme, wie z.B. die Solarzelle, werden allerdings von vielen verschiedenen Komponenten beeinflusst. So müssen unter anderem Widerstände von Gegenelektrode, Halbleiterschicht, Elektrolyt, Kapazitäten von elektrochemischen Doppelschichten und Diffusionsvorgänge berücksichtigt werden. Um in einem solchen komplexen Medium die Übertragungsfunktionen zu interpretieren, werden Ersatzschaltbilder, die auf theoretische Berechnungen beruhen, eingeführt. In diesen wird das System als Folge von in Reihe bzw. parallel geschalteten elektrischen Elementen dargestellt. Elektronentransporte können beispielsweise über ohmsche Widerstände, elektrochemische Doppelschichten über Kapazitäten und elektrochemische Diffusionsprozesse mit Hilfe von Warburg-Impedanzen beschrieben werden. In Abbildung 3.9 c) ist ein einfaches Beispiel bestehend aus zwei Widerständen und einer Kapazität gezeigt. Die Parameter des Ersatzschaltbildes können mit spezieller Software ermittelt werden. In den Programmen werden die Parameter über eine Ausgleichsrechnung an die Messwerte ange-

passt. Die Parameter des angepassten Modells beziehungsweise ihre Veränderung zwischen verschiedenen Betriebszuständen erlauben eine Interpretation über Zustände und Vorgänge im System.

In dieser Arbeit wird die elektrochemische Impedanz-Spektroskopie im gleichen Versuchsaufbau mit der gleichen Lichtquelle und Abstand gemessenen, in der auch die Effektivitätsmessungen durchgeführt wurden (vergleiche Kapitel 3.5.1). Um die Wechselstromwiderstände zu untersuchen, wird an die Solarzelle ein Wechselstrom mit einer Amplitude von $20 \mu\text{A}$ angelegt. Der Frequenzbereich des Stroms wurde zwischen 100 mHz und 100 kHz gewählt. Bei Frequenzen unter 1 kHz wurden 5 Messpunkte mit 5 Wiederholungen pro Dekade gemessen. Bei Frequenzen über 1 kHz wurden 10 Messpunkte mit 20 Wiederholungen pro Dekade aufgenommen.

Da die Parameter sich innerhalb der Solarzellen abhängig vom angelegten Potential unterschiedlich entwickeln, wurden die Zellen, bei 0 V anfangend, in 50 mV Schritten bis zum U_{oc} vermessen.

Die resultierenden Bode- bzw. Nyquist-Diagramme wurden mit Hilfe des Programms Zview ausgewertet. Dabei wurde ein Ersatzschaltbild erstellt und die zugehörigen Parameter solange angepasst, dass die daraus resultierende Kurve einen nahezu identischen Verlauf wie die gemessene hatte. Zunächst wurden die Parameter grob abgeschätzt, und ein Verlauf der Kurve per Hand simuliert. Erst dann wurden die Parameter nacheinander mit Hilfe der nichtlinearen Optimierung an die Messkurve angepasst. Der Fehler der so ermittelten Widerstände, Kapazitäten und weiteren Parameter wurde so stets unter 10 % Abweichung gehalten. Die Wahl des Ersatzschaltbildes und die Erklärung der Parameter wird in Kapitel 4.1.4.3 näher erläutert [197].

3.5.4 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

In einem Rasterelektronenmikroskop wird ein Elektronenstrahl über ein zu untersuchendes Objekt gefahren (gerastert). Dabei kommt es zu unterschiedlichen Wechselwirkungen der Elektronen mit dem Objekt, die genutzt werden um das Objekt abzubilden. Das Auflösungsvermögen bei optischen Mikroskopen ist proportional abhängig zu der Wellenlänge λ der eingesetzten Strahlung. Die Wellenlänge der Elektronen kann mit Hilfe der de-Broglie

Gleichung berechnet werden.

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} \quad (3.7)$$

h ist dabei das Plancksche Wirkumsquantum, m die Masse der Elektronen und v die Geschwindigkeit der Elektronen. Letztere ist abhängig von der angelegten Spannung mit der die Elektronen zur Probe beschleunigt werden. Für das Auflösungsvermögen eines Mikroskops spielt die Wellenlänge der verwendeten Teilchen eine entscheidene Rolle. Aufgrund der sehr kleinen Wellenlänge der Elektronen liegt der theoretische Vergrößerungsfaktor bei einem Elektronenmikroskop bei ca. 1.000.000:1.

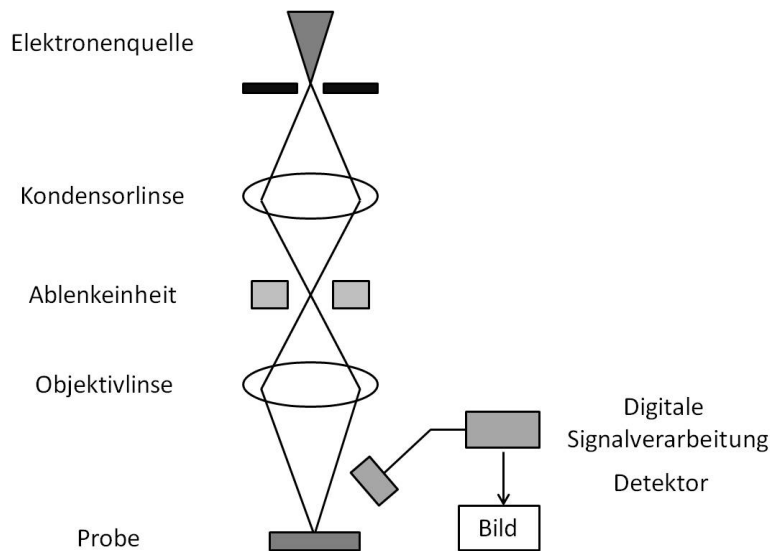


Abbildung 3.10: Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops und typischer Strahlengang.

In Abbildung 3.10 ist der theoretische Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops gezeigt. Die Elektronen werden in einer Elektronenquelle erzeugt. Die kann aus einem gebogenen Wolfram-Draht oder einen LaB_6 -Kristall bestehen, die bei erhitzten Elektronen emittieren oder einer Feldemissionskathode, bei der Elektronen durch einen hohes angelegtes Potential aus der Spitze tunneln. Die erzeugten Elektronen werden dann durch ein äußeres elektrisches Feld zur Probe beschleunigt.

Damit die Elektronen auch die Probe erreichen und nicht vorher mit Luftmolekülen wech-

selwirken, befindet sich die Apparatur unter Hoch-Vakuum. Die zu untersuchenden Proben müssen daher Vakuum-stabil sein.

Bewegte Elektronen werden in Magnetfeldern von der Lorentzkraft beeinflusst. Daher werden Elektromagneten als Linsen verwendet, um den Elektronenstrahl zu bündeln und über die Probe zu führen. Der Elektronenstrahl kann nun auf vielfältige Weise mit der Probe wechselwirken. Zur Abbildung der Topographie werden die nahe der Oberfläche erzeugten Sekundärelektronen (SE) detektiert. Diese entstehen durch inelastische Zusammenstöße von Primärelektronen mit Elektronen oder Kernen des Probenmaterials und haben eine Energie von einigen eV. Die Intensität der gestreuten Elektronen wird vom Detektor gemessen und in einen Grau-Wert umgerechnet. Die so erzeugten Bilder sind daher indirekte Bilder, da zwischen Probe und Bild kein Strahlengang existiert.

Die von der Probe zurück gestreuten Elektronen (Rückstreuelektronen) ermöglichen Rückschlüsse auf die Verteilung verschiedener Materialien im Bild. Das liegt daran, dass mit steigender Ordnungszahl des Materials die Intensität der Rückstreuelektronen steigt. Die durch das Herausschlagen von kernnahen Elektronen erzeugte charakteristische Röntgenstrahlung wird in der energiedispersiven Röntgenstrahlen-Analyse genutzt. In Kapitel 3.5.5 wird diese näher erläutert. Weitere Vorgänge, die zur Analyse der Probe bzw. Bildgebung herangezogen werden können, sind Augerelektronen, Kathodenlumineszenz und der von der Probe abfließende Strom.

In der vorliegenden Arbeit wurde ein JSM-6700 Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop der Firma Jeol verwendet um die Morphologie, Oberflächenstrukturen aber auch um Schichtdicken der ZnO-Filme zu bestimmen. Es lassen sich Beschleunigungsspannungen von 0.5 bis 30 kV einstellen. Bei hohen Beschleunigungsspannungen liegt das Auflösungsvermögen bei bis zu 1 nm. Neben den üblichen Betrachtungen der Oberfläche wurde auch Querschnitte der Proben untersucht. Zur Untersuchung wurden die Filme in etwa 0.25 cm^2 große Stücke geschnitten und mit einem Silberleitlack auf den leitenden Objektträger gelebt. Nach dem Trocknen wurde ebenfalls mit Silberleitlack die Oberfläche der Probe von allen Seiten mit dem Objektträger kontaktiert. Bei den Messungen wurde immer möglichst nahe am Silberleitlack gemessen, da es dort nur selten zu Aufladungseffekten, die das Bild stören können, gekommen ist. Bilder wurden immer in den Vergrößerungsstufen 250, 500, 1000, 2500, 5000, 10000, 25000, 50000 und wenn möglich bzw. nötig 100000 aufgenommen. Bis zu einem Auflösungsvermögen von

10000 wurde in einem Arbeitsabstand von 8 mm mit einem Sekundärelektronen-Detektor (LEI) gemessen. Für Aufnahmen ab 10000 nm wurde der Arbeitsabstand auf 3 mm verringert und ein semi-in-lens-Detektor (SEI) verwendet. Alle Bilder wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 2 kV aufgenommen. Des Weiteren verfügte das genutzte Elektronenmikroskop über einen Rückstreuelektronen-Detektor, der in dieser Arbeit nicht genutzt wurde, und einen Detektor für energiedispersive Röntgenspektroskopie [198].

3.5.5 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDXS)

Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDXS, englisch: energy dispersive X-Ray spectroscopy) ist ein Verfahren zur quantitativen und qualitativen Analyse der Element-Verteilung von Festkörpern. In Verbindung mit einem Elektronenmikroskop ist zusätzlich eine örtliche Bestimmung der Element-Verteilung möglich. Bei dieser Spektroskopie werden Intensität und Wellenlänge der charakteristischen Röntgenstrahlung detektiert. Diese entsteht, wenn ein Elektronenstrahl mit ausreichend hoher Energie, auf eine Probe trifft. Die energiereichen Primär-Elektronen können Elektronen aus den kernnahen Schalen der Atome herausschlagen. Die frei gewordenen Energieniveaus werden dann von Elektronen aus den höheren Schalen besetzt. Die dabei entstehende Energie wird in Form von Röntgenstrahlung freigesetzt und ergibt sich aus der Differenz der Energieniveaus. Da die Lage der Elektronenschalen für jedes Element definiert ist, kann dieses durch Analyse der Röntgenstrahlung ermittelt werden. Eine quantitative Auswertung kann über die Intensität der ermittelten Spektrallinien erfolgen.

In dieser Arbeit wurde für die EDXS-Messungen ein Oxford Instruments INCA 300 Spektrometer genutzt. Dieses ist in dem in Kapitel 3.5.4 beschriebenen Rasterelektronenmikroskop eingebaut und arbeitet mit einem UTW-Detektor (engl. ultrathin window detector), der Elemente ab einer Ordnungszahl von 4 (= Beryllium) detektieren kann. Die Proben wurden bei einem Arbeitsabstand von 15 mm gemessen. Die Beschleunigungsspannung wurde abhängig von den zu untersuchenden Elementen gewählt. In Tabellen konnte nachgeschaut werden, welche Beschleunigungsspannung nötig ist, um die charakteristische Strahlung zu erzeugen. Die Beschleunigungsspannung wurde dann ca. zweimal so hoch wie der angegebene Mindestwert gewählt (maximal 20 kV), um auch bei auftretenden Energieverlusten genug Elektronenanregungen zu erzeugen. Die aufgenommen Spektren wurden mit der speziell

darauf ausgelegten INCA-Software ausgewertet [198, 199].

3.5.6 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Röntgendiffraktometrie, oder auch Röntgenbeugung genannt, ist eine Methode zur Analyse und Charakterisierungen von kristallinen Strukturen in Pulvern oder dünnen Schichten. Dabei wird eine Probe in unterschiedlichen Winkeln von monochromatischer Röntgenstrahlung bestrahlt, und die Intensität des reflektierten gebeugten Lichtstrahls detektiert.

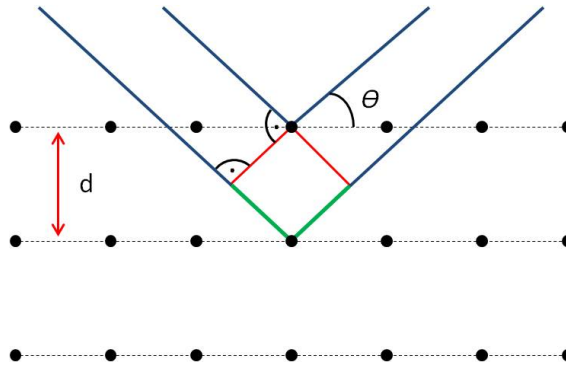


Abbildung 3.11: Schematische Darstellung der Reflexion von Röntgenstrahlung an den Gitternetzebenen eines Kristalls.

In Abbildung 3.11 ist schematisch gezeigt, wie der auf die Probe treffende Lichtstrahl an verschiedenen Gitternetzebenen des Kristalls reflektiert wird. Der dabei auftretende Wegunterschied zwischen den Lichtstrahlen (grüne Linie) bewirkt, dass reflektierte Lichtstrahlen sich entweder abschwächen oder verstärken. Man spricht von konstruktiver Interferenz wenn sich die Amplituden der Lichtwellen verstärken. Destruktive Interferenz bezeichnet eine Intensitätsschwächung. Ob konstruktive oder destruktive Interferenz vorliegt, hängt vom Einstrahl-Winkel θ , dem Abstand der Gitternetzebenen d und der Wellenlänge λ des eingestrahlt Lichts ab. Konstruktive Interferenz liegt vor, wenn die Bragg-Bedingung erfüllt ist.

$$2 \cdot d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad (3.8)$$

Bei einem Röntgendiffraktogramm wird nun der Winkel θ des eingestrahlt Lichts über einen bestimmten Bereich variiert und die Intensität des reflektierten Lichts bei einem Winkel

von 2θ detektiert. Über die Lage der einzelnen Reflexe lassen sich Rückschlüsse auf die Gitterkonstanten ziehen. Über Vergleiche mit Referenz-Daten lassen sich dann Aussagen über die vorliegende Kristallstruktur machen.

In dieser Arbeit wurde ein Bruker D8 Advance benutzt, um die kristalline Struktur und Vorzugsorientierung der ZnO-Kristall-Filme und des porösen Zinkoxids zu bestimmen. Die Diffraktogramme wurden bei 2θ Werten zwischen 30° und 65° mit streifendem Einfall vermessen. Das heißt, dass die Röntgenröhre bei 0.5° konstant eingestellt wurde, damit die Weglänge des Röntgenstrahls durch die dünne ZnO-Schicht möglichst groß ist und das Substrat möglichst wenig mit vermessen wird. Es wurde mit einer Schrittweite von 0.02° bei 40 kV und 40 mA aufgenommen. Die Zeit pro Schritt betrug 5 Sekunden. Zusätzlich wurden ein Divergenzslit von 1° und ein serienmäßig installierter Sollerslit von 2.5° auf der Röhrenseite und ein Sollerslit von 0.35° auf der Detektorseite verwendet, um Streustrahlung zu minimieren [200].

3.5.7 Schichtdickenmessung

Die Schichtdicken wurden in der vorliegenden Arbeit überwiegend mit Hilfe von Querschnitten im Rasterelektronenmikroskop gemessen (siehe Kapitel 3.5.4) aber auch über Profilometrie bestimmt. Bei der Profilometrie handelt es sich um eine Methode zur Bestimmung von Oberflächenprofilen. Diese kann auch zur Schichtdickenbestimmung verwendet werden. Dabei wird eine Nadel mit einem Durchmesser von $12.5\ \mu\text{m}$ mit definierter Kraft über eine Probe gefahren und die Höhe der Nadel aufgezeichnet. Fährt man dabei über die Filmkante oder einen Kratzer im Film, der bis auf die Substrat-Oberfläche geht, kann man aus dem Höhenunterschied der Nadel die Schichtdicke messen.

In dieser Arbeit wurde ein Dektat 6M stylus Profilometer verwendet. Es wurde ausschließlich über den Rand des zu untersuchenden Films an mehreren Stellen gemessen, und aus den so erhaltenen Werten das Mittel gebildet. Die Kraft der Nadel wurde auf 10 mg eingestellt, und es wurde eine Strecke von 4 mm in einer Zeit von 60 s vermessen.

3.5.8 UV/VIS Spektroskopie

In der UV/VIS-Spektroskopie werden die Wechselwirkungen von elektromagnetischen Wellen des ultravioletten (UV) und sichtbaren Lichts (VIS, englisch: visible) mit Molekülen untersucht.

Bei Bestrahlung von Molekülen durch Licht im Wellenlängenbereich zwischen 200 und 800 nm kann es passieren, dass Elektronen aus σ -, π oder n-Molekülorbitalen auf höhere unbesetzte Energieniveaus angehoben werden. Dieser Vorgang kann nur ablaufen, wenn die Energiedifferenz ΔE zwischen den beteiligten Energieniveaus gleich der Energie des Photons.

$$\Delta E = h \cdot f = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (3.9)$$

In diesem Fall ist h das Planck'sche Wirkungsquantum, c die Lichtgeschwindigkeit, f die Frequenz und λ die Wellenlänge des adsorbierten Photons. Aufgrund der Energiebreite der elektronischen Niveaus zeigen UV/VIS-Spektren breite Banden, deren Lage von der Art des Elektronenübergangs abhängt.

Im Falle verdünnter Farbstofflösungen lassen sich UV/VIS-Spektren quantitativ über das Lambert-Beer'sche Gesetz auswerten.

$$E = \lg\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (3.10)$$

E ist die am Detektor gemessene Extinktion, I_0 die Intensität des eingestrahlt Lichts, I des transmittierten Lichts, ε der molare Extinktionskoeffizient, c die Konzentration der untersuchten Substanz und d die Schichtdicke. Dieser lineare Zusammenhang zwischen der Extinktion und der Konzentration der Substanz wurde in der vorliegenden Arbeit verwendet um mit Hilfe einer Kalibriergeraden die Beladungen der ZnO-Filme mit D149 zu bestimmen.

Für die UV/VIS-Untersuchungen wurde ein Varian Cary 4000 UV-VIS-Spektrometer verwendet. Abbildung 3.12 zeigt den schematischen Aufbau eines solchen Zwei-Strahl-Spektrometers. Um den gesamten Spektralbereich im sichtbaren und UV-Bereich zu erfassen, sind unterschiedliche Lichtquellen erforderlich. Diese liefern das polychromatische Licht, welches durch einen Monochromator in einzelne Wellenlängen unterteilt wird. Mit Hilfe eines Strahlenteilers, z.B.

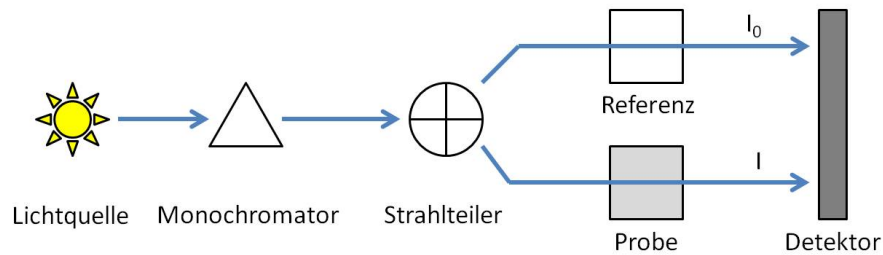


Abbildung 3.12: Schematischer Aufbau eines Zwei-Strahl-UV-VIS-Spektrometers.

ein halbdurchlässiger Spiegel, wird der Lichtstrahl in einen Mess- und einen Referenzstrahl geteilt und durch die Referenz bzw. die Probe geleitet. Dabei kann es sich sowohl um eine Küvette handeln, in der sich eine Lösung der zu untersuchenden Substanz befindet, oder einen dünnen transparenten Film. Ein Detektor misst die Intensität des Referenzstrahls I_0 und des transmittierten Lichts I . Die Absorptionsintensität ergibt sich schließlich aus deren Differenz.

Neben der Bestimmung der D149-Beladung der ZnO-Filme wurden die PbS sensibilisierten ZnO-Filme mit der UV/VIS-Spektroskopie untersucht. Da es aber bei diesen Filmen vermehrt zu Reflexionen und Streustrahlungen kommt, wurden diese Spektren nur qualitativ ausgewertet [201].

3.5.8.1 Bestimmung der Farbstoffbeladung

Um die Farbstoff-sensibilisierten Solarzellen vergleichen zu können, ist es unerlässlich, die Menge des auf der Halbleiterschicht adsorbierten Farbstoffs zu kennen. Um diese zu bestimmen wurde zunächst auf die ZnO-Schichten wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben D149 adsorbiert. Nach dem Herausnehmen aus der Farbstofflösung wurde überschüssiger, nicht adsorbierter Farbstoff mit wenig Acetonitril abgewaschen und die Filme kurz an Luft getrocknet. Anschließend wurde der Film in 3 ml DMF für 24 Stunden positioniert, um das D149 zu desorbieren. Die resultierenden D149-DMF-Lösungen wurden im UV-VIS-Spektrometer vermessen. Um Rückschlüsse auf die tatsächlichen Konzentrationen zu ziehen, wurde eine Eichgerade mit bekannten D149 Konzentrationen aufgenommen. In Abbildung 3.13 sind UV-VIS Absorptionsspektren für bestimmte D149-Konzentrationen in DMF zu sehen. Da das Absorptionsmaximum für D149 bei ca. 530 nm liegt, wird diese Wellenlänge für die Konzentrationsbestimmung verwendet. Nach dem Lambert-Beerschen Gesetz für verdünnte Farbstofflösungen gibt es einen linearen

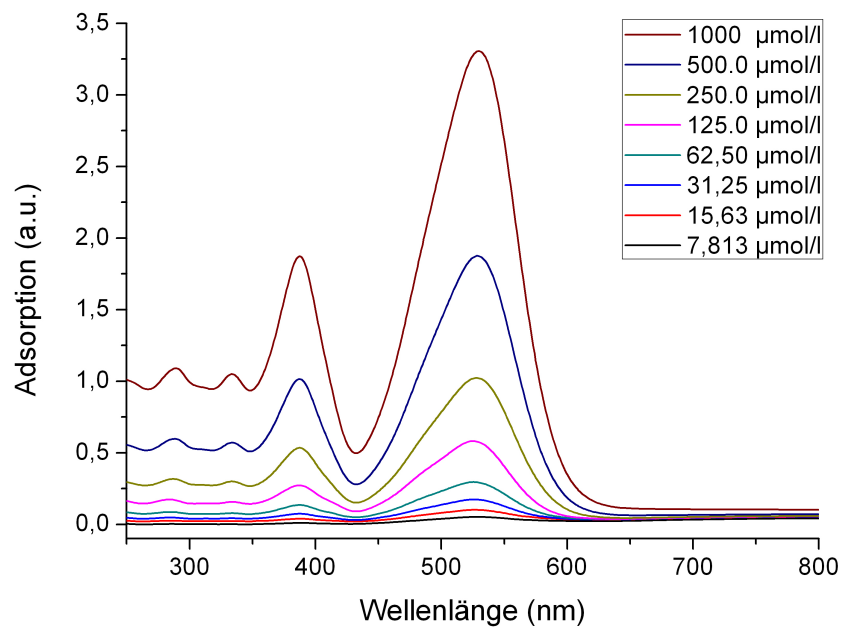


Abbildung 3.13: UV-VIS Adsorptionsspektren für unterschiedliche D149-Konzentrationen in DMF.

Zusammenhang zwischen der Lichtabsorption und der Konzentration der absorbierenden Substanz in der Flüssigkeit (siehe Gleichung 3.10).

KAPITEL 4

Ergebnisse und Diskussion

4.1 Elektrochemische Abscheidung von ZnO-Nanostab-Anordnungen

4.1.1 Einleitung

Die in Kapitel 2.3.4 zusammengefassten Veröffentlichungen zeigen, dass über die elektrochemische Abscheidung erfolgreich ZnO-Nanostäbe abgeschieden werden können [66–73]. Diese Ergebnisse wurden als Grundlage für die Untersuchungen in dieser Arbeit verwendet. Aus den Veröffentlichungen geht jedoch nicht der genaue Aufbau der Abscheidungsapparatur hervor. Ziel sollte es daher zunächst sein, reproduzierbare ZnO-Nanostab-Anordnungen mit der in dieser Arbeit verwendeten rotierenden Scheibenelektrode elektrochemisch abzuscheiden, und diese in Farbstoff-sensibilisierten Solarzellen mit flüssigem Redoxelektrolyten zu vermessen. Da die Rotationsgeschwindigkeit der Arbeitselektrode eine große Rolle für die Anströmungsverhältnisse während der Abscheidung spielt, lag dort der erste Schwerpunkt in den Untersuchungen (vergleiche Kapitel 2.3.1).

Um den Einfluss der Struktur der Nanostäbe auf die photoelektrischen Eigenschaften in den Solarzellen zu bestimmen, sollten U/I-Kurven aufgenommen und IMPS-, IMVS- und EIS-Messungen durchgeführt werden. Die Struktur der Stäbe sollten durch eine Variation der Chlorid-Ionen-Konzentration in der Abscheidungslösung und der Abscheidungsdauer, bzw. der geflossenen Ladungsmenge, in separierten Messreihen verändert werden.

Desweiteren sollte die elektrochemisch abgeschiedene Keim-Schicht näher untersucht werden. Dabei geht es vor Allem um die Frage, nach welcher Abscheidungsdauer ein strukturdiri-

gierender Einfluss auf die Nanostäbe und eine Rekombination blockierende Funktion in den Solarzellen vorhanden ist.

4.1.2 Einfluss der Rotationsgeschwindigkeit

Das Wachstum der Nanostäbe ist, wie in den Arbeiten von Lévy-Clément et al. beschrieben wurde (vergleiche Kapitel 2.3.4), stark abhängig von dem Verhältnis der Hydroxid-Bildungsrate an der Elektrode und der Diffusionsrate der Zink-Ionen [67–71]. Auf beide Vorgänge haben der Aufbau der Abscheidungsapparatur und die Rührgeschwindigkeit einen großen Einfluss. In dieser Arbeit wurde ausschließlich in dem in Abbildung 3.1 gezeigten Setup mit rotierender Scheibenelektrode gearbeitet. Der Vorteil an diesem Aufbau ist die sehr gleichmäßige Anströmung der Kathodenfläche, was zu gut reproduzierbaren Filmen führt. In diesem Kapitel soll der Einfluss der Rotationsgeschwindigkeit während der Abscheidung untersucht werden.

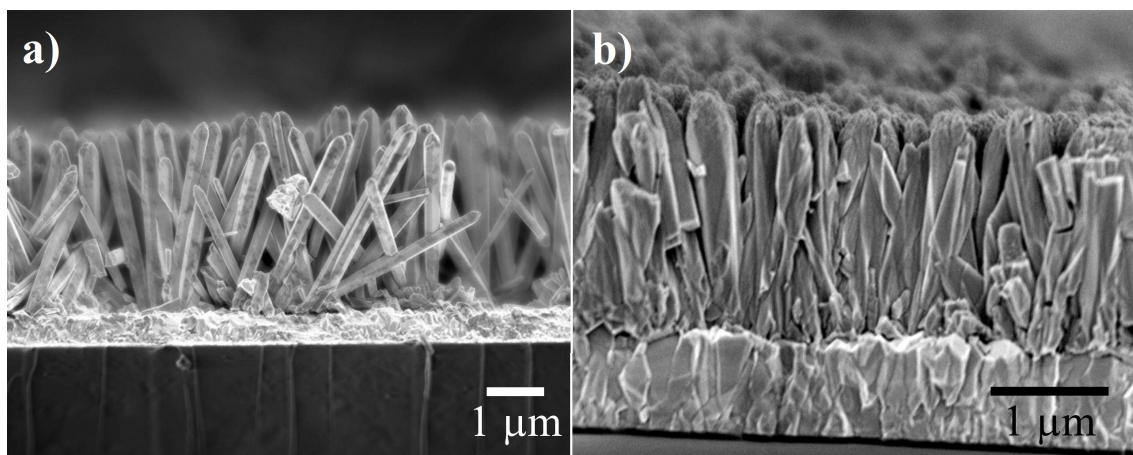


Abbildung 4.1: REM-Aufnahmen von Zinkoxid-Nanostäben nach einer übertragenen Ladung von 11.5 C bei a) statischem Versuchsaufbau und b) Rotation mit 300 Umdrehungen pro Minute.

Abbildung 4.1 zeigt zwei REM-Bilder von ZnO-Schichten, die unter nahezu identischen Bedingungen abgeschieden wurden ($U = -0.91$ V, $[KCl] = 3.4$ M, $[ZnCl_2] = 0.5$ mM, $T = 70$ °C). Es wurde lediglich die Rotationsgeschwindigkeit der Scheibenelektrode variiert. Daraus resultieren, bei konstanter geflossener Ladungsmenge von 11.5 C, unterschiedliche Abscheidungszeiten. Film a) wurde statisch abgeschieden. Bei dem angelegten Potential von -0.91 vs. Ag/AgCl resultiert ein Strom von ca. 0.2 mA. Die Abscheidungsdauer betrug

16 Stunden. Film b) wurde bei einer Geschwindigkeit von 300 Umdrehungen pro Minute abgeschieden. Der resultierende Strom betrug ca. 1 mA, wodurch sich die Abscheidungsdauer auf 3 Stunden reduzierte. Trotz identischer Ladungsmenge unterscheiden sich die erhaltenen Schichten jedoch stark voneinander. Während in Film a) freistehende ZnO-Stäbe wuchsen, sind in Film b) die Stäbe so dicht aneinander gereiht, dass sie eine annähernd kompakte Schicht bilden.

Dieses kann man nur durch die Änderung der Bedingungen in der Umgebung der Kathode erklären, die durch das Rotieren der Elektrode und die damit verbundene Ausbildung einer Nernstschen Diffusionsschicht entstehen (vergleiche Kapitel 2.3.1). Der Antransport von Zink-Ionen aus der Lösung an die Elektrode wird demnach stärker beeinflusst als die Diffusion von Sauerstoff zur Kathode, so dass das Wachstum von freistehenden Stäben verhindert wird. Das hängt mit den Diffusionsgeschwindigkeiten von Zn^{2+} und O_2 zusammen (Vergleiche Kapitel 2.3.4). Bei der statischen Abscheidung bildet sich ein Konzentrationsgradient durch die gesamte Lösung aus. Sauerstoff kann unter diesen Bedingungen schneller als Zn^{2+} zur Arbeitselektrode diffundieren. Durch die hohe Konvektion beim Rotieren der Elektrode bildet sich lediglich in der Nernstschen Diffusionsschicht ein Konzentrationsgradient aus (siehe Kapitel 2.3.1). Das kommt den „langsameren“ Zn^{2+} -Ionen zugute, wodurch sich das $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{O}_2]$ -Verhältnis zugunsten von Zn^{2+} verschiebt.

Um dennoch mit der rotierenden Elektrode abzuschneiden, müsste die ZnCl_2 -Konzentration gesenkt oder die Hydroxid-Bildungsrate weiter gesteigert werden. Letzteres ließe sich durch tiefere Potentiale oder niedrigere Chlorid-Konzentrationen erreichen. Die Abhängigkeit der Hydroxid-Bildungsrate von der verwendeten Chlorid-Konzentration wird in Kapitel 4.1.5 erläutert. Bei höheren OH^- -Produktionsraten leidet jedoch die Abscheidungseffizienz, was zu kürzeren ZnO-Nanostäben führt. Um dem entgegenzuwirken müsste man die Abscheidungszeit wieder erhöhen um im Vergleich zur statischen Abscheidung mit hohen Abscheidungseffizienzen gleich lange ZnO-Stäbe zu erhalten. Die ZnCl_2 -Konzentration kann nicht weiter gesenkt werden, da bei geringeren Konzentrationen keine ZnO-Abscheidung mehr möglich ist [71].

Da mit der statischen Abscheidung in dem in dieser Arbeit verwendeten Versuchsaufbau die reproduzierbarsten Ergebnisse erreicht, die ZnO-Schichten über Nacht abgeschieden werden konnten und dabei frei stehende ZnO-Stäbe, mit einer ausreichenden Länge von ca. $3 \mu\text{m}$, erzielt werden konnte, wurden alle weiteren Abscheidungen auf diese Weise durchgeführt. Es

sollte aber möglich sein, auch mit kürzeren Abscheidungszeiten ZnO-Nanostäbe herzustellen, was für eine Industrialisierung des Prozesses attraktiver wäre. Dazu müsste der Antransport der Reaktionspartner zur Elektrode durch Rühren der Abscheidungslösung oder Rotieren der Arbeitselektrode vergrößert werden, bei optimaler Einstellung der restlichen Versuchsparameter, wie z.B. Temperatur, Konzentrationen und Potential.

4.1.3 Keimschicht

Der Einfluss der ZnO-Keimschicht als Grundlage für das Wachstum der ZnO-Stäbe bei der elektrochemischen Abscheidung wurde in der Literatur von Lévy-Clément et al. bereits diskutiert [72]. Veränderungen der Keimschicht führen auch zu Veränderungen in Dichte und Durchmesser der ZnO-Stäbe. Untersucht wurde dabei das Wachstum auf elektrochemisch abgeschiedenen, über Spraypyrolyse hergestellten Keimschichten und blanken FTO-Substraten. ZnO-Nanostab-Anordnungen auf elektrochemisch abgeschiedenen Keimschichten hatten einen kleineren Durchmesser und hatten dadurch eine um den Faktor 6 größere Dichte (Anzahl pro cm^2) als ZnO-Stäbe, die ohne Keimschicht gewachsen sind (vergleiche Kapitel 2.3.4). Neben dem Einfluss auf das Wachstum des Zinkoxids haben solche Keimschichten bei Anwendungen in Farbstoff-sensibilisierten Solarzellen eine Rolle als blockierende Schicht, die die Rekombination zwischen Elektronen im Rückkontakt und dem Redox-Elektrolyten verhindern soll. So sollen durch dichte ZnO-Schichten bei DSSCs Kurzschlüsse zwischen Elektrolyten und Arbeitselektrode vermieden werden [20]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluss der elektrochemisch abgeschiedenen Keimschicht näher untersucht. Die Abscheidungsparameter wurden analog der Literatur entnommen [72] ($I = -0.2 \text{ mA}$, $[\text{KCl}] = 0.1 \text{ M}$, $[\text{ZnCl}_2] = 5 \text{ mM}$, $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$). In den Arbeiten von Lévy-Clément et al. wurde lediglich die Struktur und das Wachstum der ZnO-Nanostäbe auf einer 45 min abgeschiedenen ZnO-Keimschicht im Vergleich zum Wachstum auf unbehandeltem FTO-Substrat untersucht. In dieser Arbeit sollte geprüft werden, ob eine kürzere, für einen industriellen Prozess attraktivere, Abscheidung der Keimschicht möglich ist und welchen Einfluss sie auf die Anwendung in den Solarzellen hat.

Abbildung 4.2 zeigt REM-Aufnahmen der untersuchten ZnO-Keimschichten. In Abbildung a) ist ein unbehandeltes FTO-Substrat gezeigt. In den Abbildungen b)-d) sind die Keimschichten gezeigt, die nach 2, 15 und 45 min entstanden sind. Nach 2 min Abscheidung wurde eine

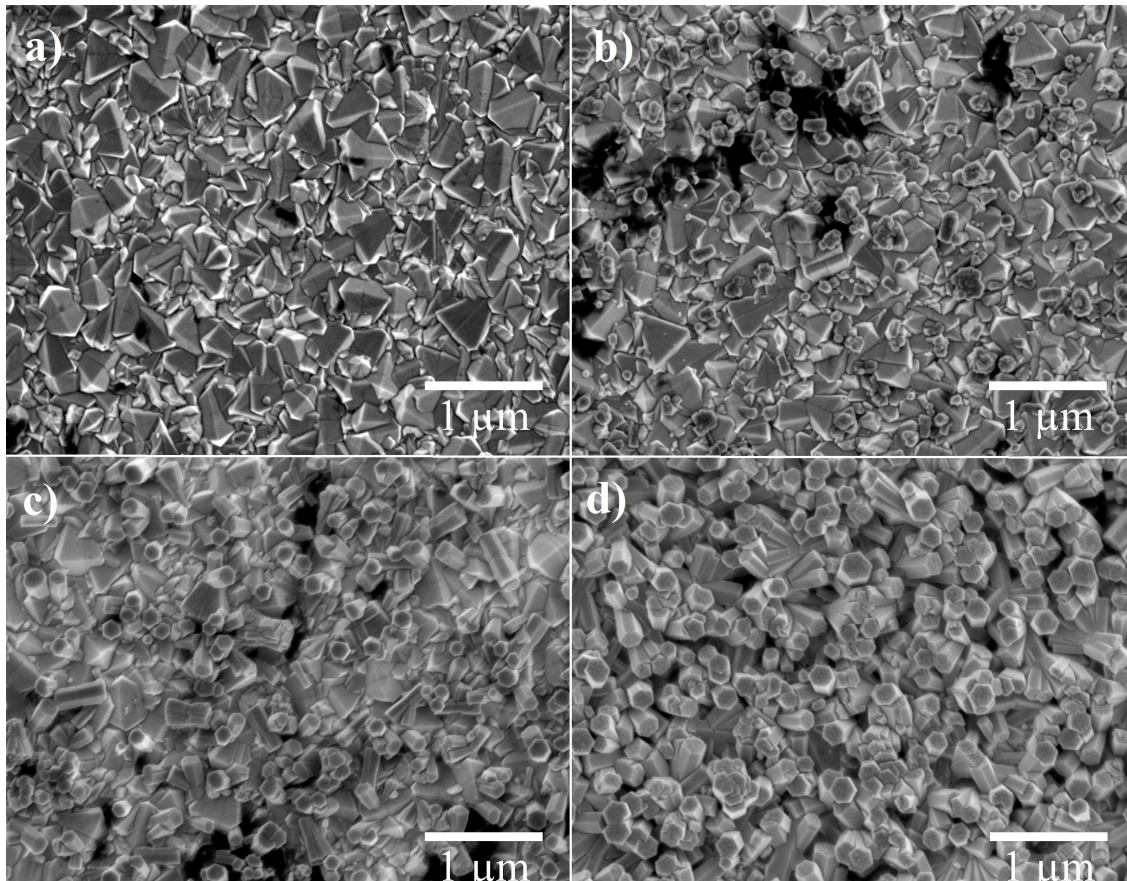


Abbildung 4.2: REM-Aufnahmen von a) freiem FTO-Substrat und ZnO-Keimschichten nach b) 2 min, c) 15 min, d) 45 min Abscheidungsdauer.

Ladung von 0.02 C/cm^2 übertragen. Es befinden sich lediglich einige Keimkristalle ohne Struktur auf der FTO-Oberfläche. Nach 15 min bzw. 0.14 C/cm^2 sind diese bereits zu typischen hexagonalen ZnO-Kristallen gewachsen. Nach 45 min bzw. 0.4 C/cm^2 ist nahezu die gesamte Oberfläche des FTOs bedeckt. Es lässt sich aber schon erahnen, dass diese bei einer Schichthöhe von ca. 200 nm nicht vollständig geschlossen ist.

Abbildung 4.3 zeigt die auf den unterschiedlichen Keimschichten gewachsenen ZnO-Stäbe ($t = 16 \text{ h}$, $U = -0.91 \text{ V}$, $[\text{KCl}] = 3.4 \text{ M}$, $[\text{ZnCl}_2] = 0.5 \text{ mM}$, $T = 70 \text{ °C}$). Auf dem ersten Blick lassen sich keine großen Unterschiede in den Bildern b) - d) erkennen. Die ZnO-Nanostäbe haben ähnliche Durchmesser von ca. 300 nm, Längen von ca. $3.1 \mu\text{m}$ und sind auch in der Dichte (Anzahl pro cm^2) sehr ähnlich. Die Stäbe, die auf purem FTO gewachsen sind, unterscheiden sich jedoch deutlich davon. Es herrscht im Film eine große Bandbreite von Nanostäben mit

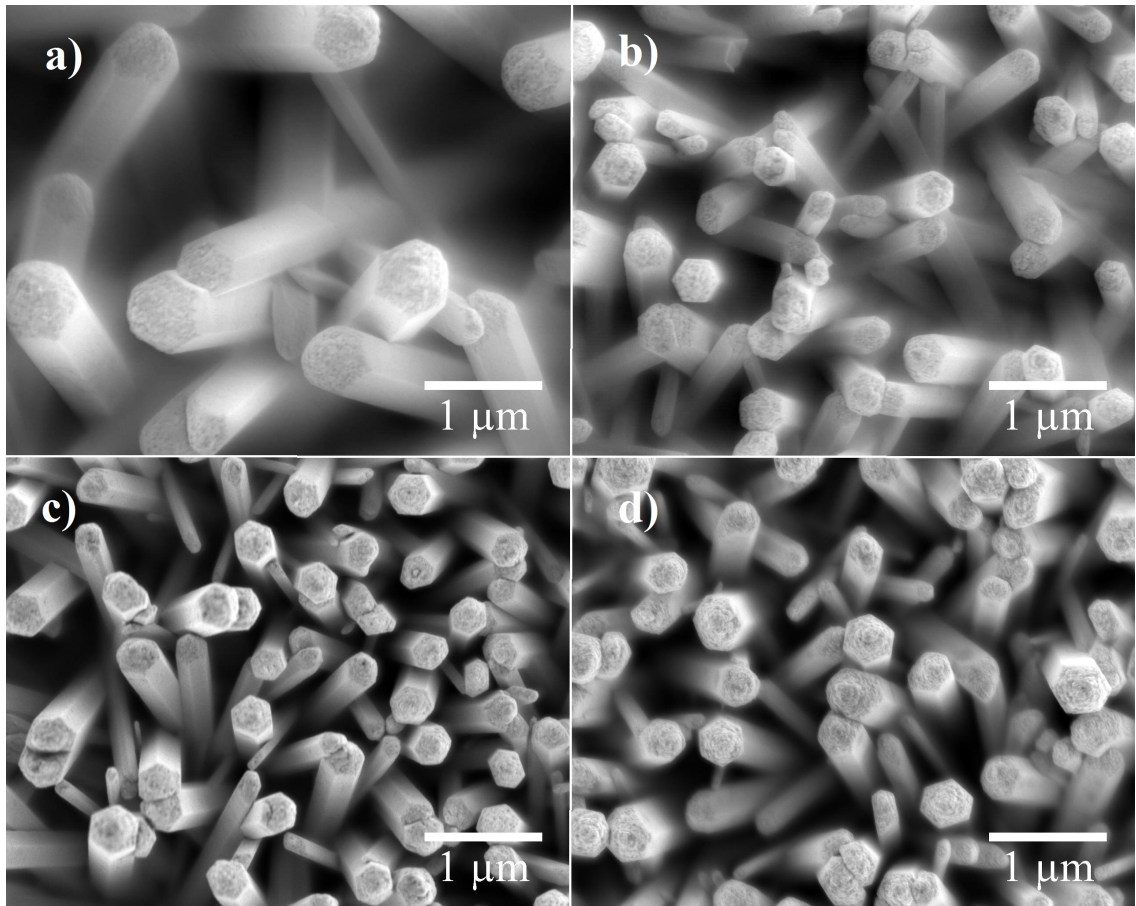


Abbildung 4.3: REM-Aufnahmen von elektrochemisch abgeschiedenen ZnO-Nanostäben auf a) freiem FTO Substrat und ZnO-Keimschichten nach b) 2 min, c) 15 min, d) 45 min Abscheidungsdauer.

unterschiedlichen Durchmessern. Der Großteil der Nanostäbe hat einen Durchmesser von 400 bis 700 nm. Es sind aber auch Stäbe mit nur ca. 100 nm Durchmesser zu finden. Zudem fällt auf, dass die Stäbe, die direkt auf FTO wuchsen, zwar größer sind, aber ihre Anzahl deutlich geringer ist als die auf den Keimschichten gewachsenen Stäbe.

In Tabelle 4.1 sind die aus REM-Aufnahmen gewonnenen Parameter aufgelistet. Die ZnO-Nanostab-Dichte wurde aus den REM-Aufnahmen ermittelt. Dazu wurden in den Bildern, die Stäbe gezählt, und über die Bildgröße auf die Anzahl der Stäbe pro cm^2 umgerechnet. In dieser Arbeit konnte die Dichte der ZnO-Stäbe mit Hilfe der Keimschicht um den Faktor 4.5 vergrößert werden im Vergleich zu Schichten, die auf freiem FTO gewachsen sind. Diese Ergebnisse decken sich damit mit den von Lévy-Clément gemachten Befunden [72]. Es wird

$t_{\text{Keimschicht}}$ /min	Durchmesser /nm	Länge / μm	ZnO-Nanostab-Dichte / cm^{-2}	$c[\text{D149}]$ /nmol cm^{-2}
0	700	3.1	7×10^7	0.34
2	310	3.2	3×10^8	1.20
15	320	3.1	4×10^8	1.25
45	300	3.1	3×10^8	1.24

Tabelle 4.1: Auswertung der REM-Aufnahmen nach Durchmesser, Länge, Dichte der ZnO-Nanostäbe sowie aus UV/VIS-Spektroskopie errechnete Farbstoffbeladung (siehe Kapitel 3.5.8.1).

bestätigt, dass Keimschichten dazu verwendet werden können, die Dimensionen der Nanostäbe zu steuern. Für das Wachstum der Stäbe ist es allerdings unerheblich, wie lange die Keimschicht abgeschieden wurde. Obwohl nach 2 min Abscheidung noch viel FTO unbedeckt vorliegt, scheinen die wenigen Keime das ZnO-Wachstum stark zu beeinflussen.

Wie oben schon erwähnt soll die Keimschicht für die Anwendung in einer DSSC eine Rekombination blockierende Funktion haben. Eine nicht kompakte ZnO-Schicht sollte sich, durch die entstehenden Kurzschlüsse zwischen Elektrolyt und FTO, in einer niedrigeren Leerlaufspannung (U_{oc}) bemerkbar machen. In Diagramm 4.4 sind die gemessenen U/I-Kurven der vier Proben dargestellt.

Tabelle 4.2 zeigt die aus den U/I-Kurven errechneten Wirkungsgrade und Füllfaktoren. Aus den Veränderungen der Leerlaufspannung und des Kurzschlussstroms (I_{sc}) wird der Einfluss der Keimschicht deutlich. Dabei scheinen zwei Faktoren eine Rolle zu spielen, die im Folgenden erläutert werden.

Der Kurzschlussstrom ist stark abhängig von der adsorbierten Farbstoffmenge, und damit auch ein Maß für die Oberfläche des Zinkoxids. Durch den Wechsel in Anzahl und Durchmesser

$t_{\text{Keimschicht}}$ /min	U_{oc} /mV	I_{sc} / $\mu\text{A cm}^{-2}$	FF	η /%
0	508	175	0.48	0.05
2	574	753	0.52	0.23
15	583	654	0.54	0.21
45	596	652	0.61	0.22

Tabelle 4.2: Berechnung der Wirkungsgrade (η) und Füllfaktoren aus den gemessenen U/I-Kennlinien in Abbildung 4.4.

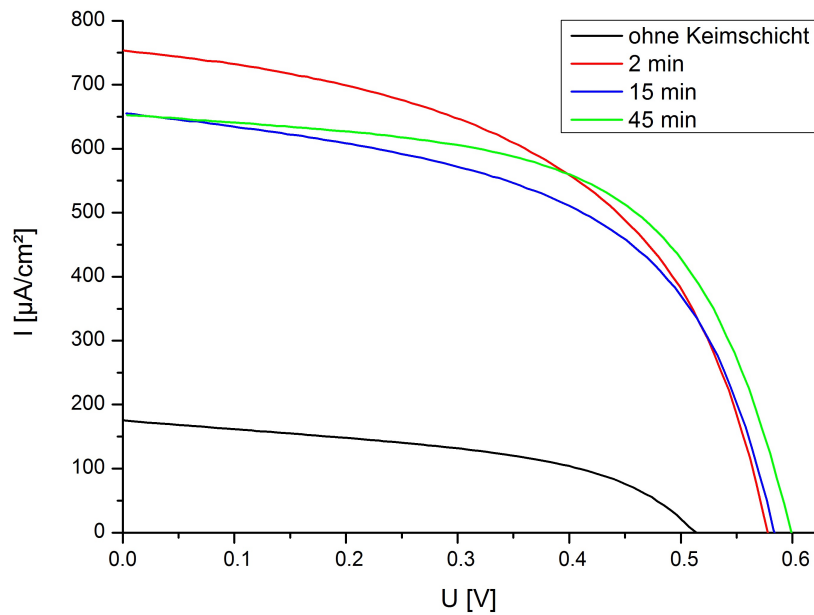


Abbildung 4.4: U/I-Kennlinien von DSSC mit flüssigem Elektrolyten aus D149-sensibilisierten ZnO-Nanostab-Schichten, die auf verschiedenen Keimschichten gewachsen sind.

der Stäbe bei dem Vorliegen einer Keimschicht, wird die Oberfläche des Zinkoxids vergrößert. Daraus resultiert der Sprung im I_{sc} von 192 mA um den Faktor 4-5. Das entspricht ungefähr der Erhöhung der gemessenen ZnO-Nanostab-Dichte (siehe oben).

Im Allgemeinen sorgen höhere Farbstoffbeladungen für eine Erhöhung der Elektronenkonzentration im ZnO, wodurch das Quasi-Fermi-Niveau im Halbleiter angehoben wird. Dies resultiert in einem Anstieg des U_{oc} . Somit sollte der U_{oc} -Wert bei steigendem I_{sc} -Wert immer größer werden. Dies gilt allerdings nur, wenn gleiche Voraussetzungen bezüglich der Rekombination vorliegen [192, 193].

Die großen Unterschiede in der Farbstoffbeladung zwischen den ZnO-Stäben, die auf dem unbehandeltem FTO und denen, die auf einer Keimschicht gewachsen sind, erklären somit den großen Sprung von 507 mV auf 574 mV in der Leerlaufspannung.

In Abbildung 4.5 sind REM-Aufnahmen von ZnO-Stäben gezeigt, die auf 2 und 45 min abgeschiedener Keimschicht gewachsen sind. Optisch lassen sich aus diesen Aufnahmen zunächst keine Unterschiede zwischen den ZnO-Stäben und den Keimschichten feststellen.

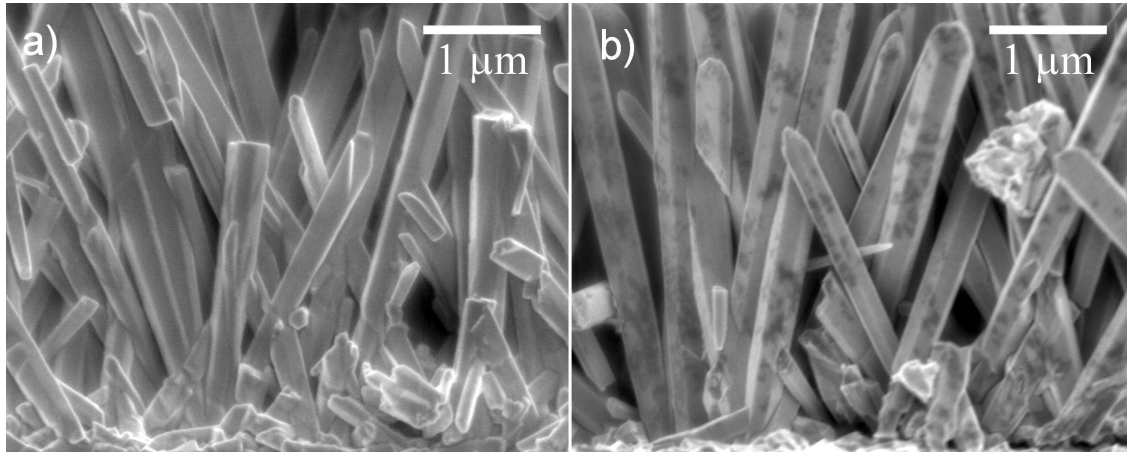


Abbildung 4.5: REM-Querschnitt-Aufnahmen von elektrochemisch abgeschiedenen ZnO-Stäben, die auf a) 2 min und b) auf 45 min abgeschiedener Keimschicht gewachsen sind.

Es ist ersichtlich, dass die ZnO-Kristalle am unteren Ende sehr eng aneinander gewachsen sind, dass aber, aufgrund des ungeordneten Wachstums, einige Lücken zwischen den Stäben entstehen.

Auffällig ist jedoch, dass bei ZnO-Stäben, die auf 15 und 45 min abgeschiedenen Keimschichten gewachsen sind, der U_{oc} zunimmt, obwohl der I_{sc} abnimmt. Würden alle drei Filme mit Keimschicht gleiche Voraussetzungen bezüglich der Rekombination zwischen Elektrolyt und FTO-Substrat haben, würde man aus den oben genannten Gründen einen I_{sc} abhängigen, also umgekehrten Verlauf, des U_{oc} erwarten. Da dies jedoch nicht der Fall ist, muss davon ausgegangen werden, dass die Keimschichten mit steigender Abscheidungsdauer eine blockierende und damit Rekombination verhindernde Wirkung besitzen. Dadurch werden Kurzschlüsse zwischen Elektrolyt und FTO verhindert, was für die positive Entwicklung im U_{oc} von 574 mV auf 596 mV sorgt.

Die Keimschicht hat zudem einen positiven Einfluss auf den Füllfaktor. Dieser steigt mit zunehmender Abscheidungszeit von 0.52 auf 0.61 an. Verbesserungen des Füllfaktors deuten auf eine Verringerung des Serienwiderstands und auf eine geringere Anzahl an Rekombinationsreaktionen hin. Der Einfluss auf den Serienwiderstand, durch die im Vergleich zu den ZnO-Stäben sehr dünnen Keimschichten, sollte gering sein. Das spricht erneut für die Rekombination blockierende Funktion der Keimschicht.

Das wichtigste Maß für eine Solarzelle ist deren Wirkungsgrad. Die auf Keimschichten

gewachsenen ZnO-Filme erreichen Wirkungsgrade von ungefähr 0.2 %. Ohne strukturgebende Keimschicht verschlechtert sich diese um den Faktor 4 auf 0.05 %. Die besten Ergebnisse wurden zwar, durch den hohen Kurzschlussstrom, mit den Filmen mit 2 min Keimschicht erzielt. Berücksichtigt man aber die in dieser Arbeit, im Rahmen der Reproduzierbarkeit, auftretenden Schwankungen im I_{sc} (Kapitel 4.1.6), so wurde, aufgrund der blockierenden Wirkung und den daraus resultierenden höchsten Leerlaufspannungen und Füllfaktoren, die 45 min abgeschiedene Keimschicht für alle weiteren Versuche verwendet. Es ist aber ungeklärt, ob mit einer noch dichteren Keimschicht der U_{oc} und damit die Effektivität der Solarzelle weiter verbessert werden kann.

Es konnte aber gezeigt werden, dass auch schon mit sehr kurz abgeschiedenen Keimschichten ein strukturdirigierender Einfluss vorhanden ist, und dadurch gute Ergebnisse in der Anwendung als Solarzelle erzielt werden konnten. Dies wäre ein deutliches Zeitersparnis im Prozessing einer industriellen Umsetzung dieser elektrochemischen Abscheidung.

4.1.4 Länge der Abscheidungszeit

Erste Einblicke in die Wachstumsmechanismen der ZnO-Stäbe im Verlauf der elektrochemischen Abscheidung wurden von Lévy-Clément et al. bereits veröffentlicht [71]. Um den Einfluss des Wachstums auf die photoelektrischen Eigenschaften der ZnO-Stäbe zu untersuchen, wurde eine Messreihe durchgeführt, in der die Abscheidungszeit, bzw. die übertragene Ladungsmenge variiert wurde. Die anderen Abscheidungsparameter wurden dabei konstant gehalten ($U = -0.91$ V, $[KCl] = 3.4$ M, $[ZnCl_2] = 0.5$ mM, $T = 70$ °C). Es wurde der Bereich zwischen einer Stunde bis 24 Stunden Abscheidungszeit näher untersucht.

In Abbildung 4.6 sind einige ausgewählte REM-Aufnahmen dargestellt, die Zinkoxid-Nanostäbe nach verschiedenen langen Wachstumsperioden zeigen. Bereits nach einer geflossenen Ladungsmenge von 0.9 C (Abbildung 4.6 a) und b)) befinden sich hexagonale ZnO-Kristalle mit einer Länge von ca. $0.7 \mu\text{m}$ und einem Durchmesser von 325 nm auf dem Substrat. Diese werden mit andauernder Abscheidungszeit zwar länger jedoch nicht breiter.

Tabelle 4.3 zeigt die aus den REM-Bildern ermittelten Werte für Längen, Durchmesser und ZnO-Nanostab-Dichten. Bei genauerer Auswertung der Bilder wird deutlich, dass der Durchmesser der ZnO-Stäbe zwischen 290 nm und 350 nm schwankt. Im Verlauf des Wachstums

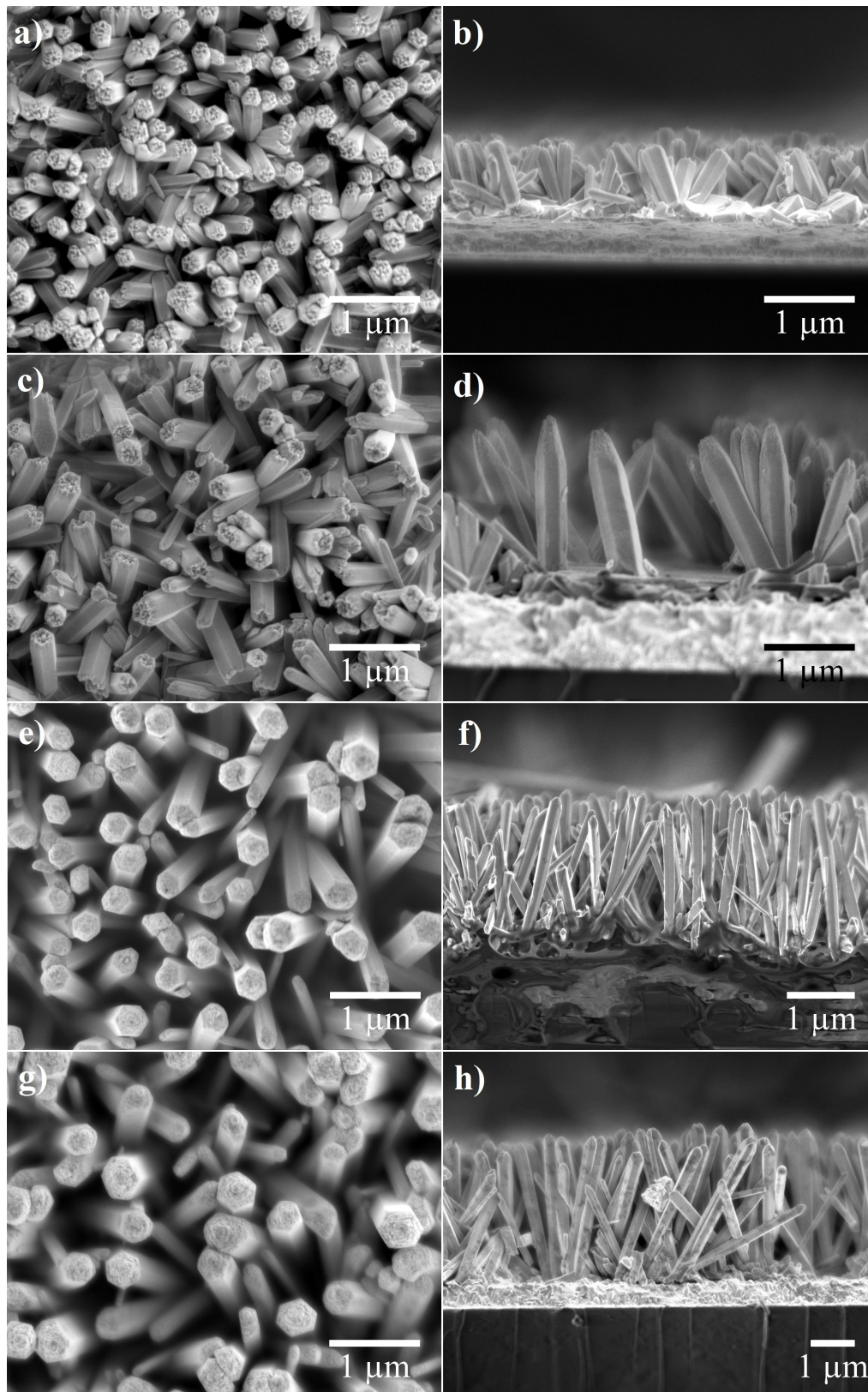


Abbildung 4.6: REM-Aufnahmen von elektrochemisch abgeschiedenen ZnO-Nanostäben nach a) & b) 1 Stunde, c) & d) 2 Stunden, e) & f) 8 Stunden und g) & h) 16 Stunden.

t /h	Q /C	Durchmesser /nm	Länge / μm	ZnO-Nanostab-Dichte / cm^{-2}
1	0.9	325	0.7	1×10^9
2	1.4	300	1.1	8×10^8
3	2.2	320	1.5	7×10^8
4	2.9	350	1.4	7×10^8
8	5.6	290	2.1	5×10^8
12	8.6	300	2.4	4×10^8
16	11.5	320	3.1	3×10^8
18	12.9	290	3.4	3×10^8
24	17.3	310	3.8	3×10^8

Tabelle 4.3: Auswertung der REM-Aufnahmen nach Durchmesser, Länge und Dichte der ZnO-Nanostäbe in Abhängigkeit der Abscheidungszeit.

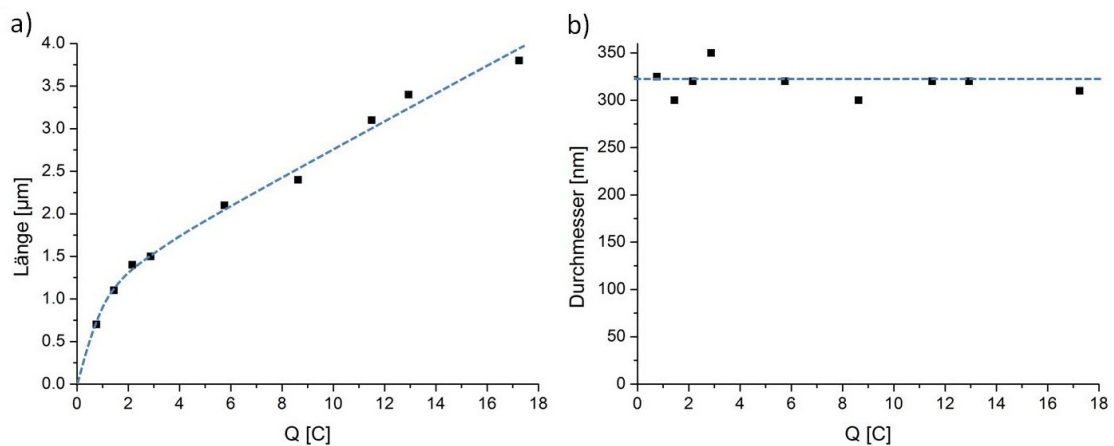


Abbildung 4.7: Übertragene Ladung im Verlauf der Abscheidung gegen a) Länge und b) Durchmesser der ZnO-Stäbe

verändert sich dieser also nur unwesentlich (vergleiche Diagramm 4.7 b)). Das bedeutet, dass die laterale Ausdehnung schon in den ersten Grundzügen der Abscheidung definiert wird und bereits nach 1 Stunde bzw. 0.9 C der endgültige Durchmesser feststeht. Danach findet nur noch das Wachstum der Kristalle in longitudinaler Richtung statt.

In Diagramm 4.7 a) sind die Längen der ZnO-Stäbe gegen die aufgebrauchte Ladungsmenge gezeigt. Es wird ersichtlich, dass das Wachstum nicht linear verläuft. Nach 0.9 C messen die ZnO-Stäbe bereits $0.7 \mu\text{m}$ und bei 2.2 C bereits $1.4 \mu\text{m}$. Danach nimmt die Länge der ZnO-Nanostäbe bis zu den untersuchten 17.3 C (24 Stunden) lediglich um $2.3 \mu\text{m}$ auf eine

Gesamtlänge von $3.8 \mu\text{m}$ zu. In dieser Phase nimmt das Wachstum einen annähernd linearen Verlauf an. Aus dem Diagramm errechnet sich eine Wachstumsrate von $0.15 \mu\text{m}/\text{C}$ bzw. $0.1 \mu\text{m}/\text{h}$. Das sehr schnelle Wachstum zu Beginn der Abscheidung lässt sich über die noch hohen Sauerstoff und Zink-Ionen-Konzentrationen in der Umgebung der Kathode erklären. Danach bildet sich im weiteren Verlauf ein Konzentrationsgradient durch die gesamte Lösung aus, wodurch die lokale Sauerstoff und Zink-Ionen-Konzentration im Bereich der Elektrode geringer wird.

Aus dem Wachstumsverhalten kann man abschätzen, dass erst nach 3 h bzw. 2 C der Konzentrationsgradient sich vollständig durch die gesamte Lösung ausgebreitet hat und sich dann das gesamte System im Gleichgewicht befindet. Eine geringer werdende Diffusionsrate der Zn^{2+} -Ionen bis zu dem Zeitpunkt der Gleichgewichtseinstellung sollte sich in einer Abnahme der Abscheidungseffizienz bemerkbar machen. Die Abscheidungseffizienz ist definiert als Verhältnis zwischen gebildetem ZnO und der Menge an gebildeten Hydroxid-Ionen durch Sauerstoffreduktion an der Arbeitselektrode.

Aus der übertragenen Ladungsmenge Q während der gesamten Abscheidung lässt sich mit Hilfe der Elementarladung die Stoffmenge n an produziertem OH^- berechnen, da nach den Gleichungen 2.12 und 2.13 pro übertragenem Elektron ein Hydroxid-Ion entsteht. Die gebildete Teilchenmenge n an ZnO wurde bestimmt, indem die Substrate vor und nach der Abscheidung gewogen und die Differenz durch die molare Masse des Zinkoxids geteilt wurde. Unter Berücksichtigung von Gleichung 2.14, dass pro entstehendem ZnO zwei Hydroxid-Ionen reagieren, kann die Abscheidungseffizienz aus dem Quotient der Teilchenmengen berechnet werden.

Tabelle 4.4 zeigt die berechneten Abscheidungseffizienzen. Deren Funktion gegen die Ladungsmenge wird in Diagramm 4.8 dargestellt.

Es zeigt sich ein deutlicher Abfall der Abscheidungseffizienzen im Verlauf der Abscheidung. Nach einer geflossenen Ladungsmenge von 0.9 C wurde ein Wert von 99 % errechnet, was einer nahezu optimalen Ausnutzung der produzierten Hydroxid-Ionen entsprechen würde. Für die Bestimmung des Gewichts des Zinkoxids wurde eine Waage mit 4 Nachkommastellen verwendet. Das bedeutet, dass bei einem Gewicht von 0.4 mg in der letzten Nachkommastelle gemessen wurde. Bereits 0.1 mg Abweichung würden die Abscheidungseffizienz um 25 % verändern. Je höher die Gewichtsunterschiede werden desto geringer fällt auch der Fehler

t /h	Q /C	n[OH ⁻] /mol	m [ZnO] /mg	n[ZnO] /mol	Abscheidungseffizienz /%
1	0.9	9.9 x 10 ⁻⁶	0.4	4.9 x 10 ⁻⁶	99
2	1.4	1.4 x 10 ⁻⁵	0.5	6.1 x 10 ⁻⁶	82
3	2.2	2.2 x 10 ⁻⁵	0.6	7.4 x 10 ⁻⁶	65
4	2.9	2.9 x 10 ⁻⁵	0.6	7.4 x 10 ⁻⁶	49
8	5.6	6.0 x 10 ⁻⁵	1.1	1.4 x 10 ⁻⁵	45
12	8.6	8.9 x 10 ⁻⁵	1.5	1.8 x 10 ⁻⁵	41
16	11.5	1.2 x 10 ⁻⁴	1.8	2.2 x 10 ⁻⁵	37
18	12.9	1.3 x 10 ⁻⁴	1.9	2.3 x 10 ⁻⁵	35
24	17.3	1.8 x 10 ⁻⁴	2.1	2.6 x 10 ⁻⁵	28

Tabelle 4.4: Berechnung der Abscheidungseffizienzen aus übertragener Ladungsmenge Q und der Masse des Zinkoxids in Abhängigkeit der Abscheidungsdauer.

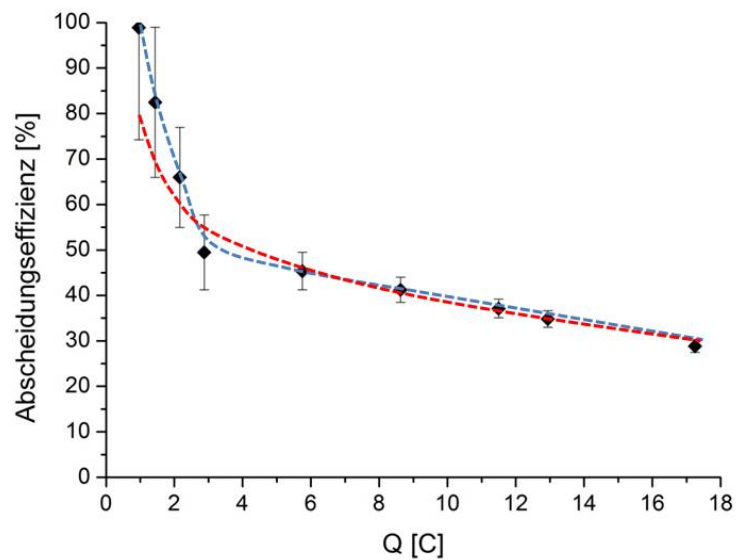


Abbildung 4.8: Graphische Auftragung der Abscheidungseffizienz gegen die übertragene Ladung. Gemessener Verlauf (blaue Linie) und theoretischer Verlauf unter Berücksichtigung des Messfehlers (rote Linie).

in der Messung bei der Berechnung ins Gewicht. Dieses wurde mit den Fehlerbalken in dem Diagramm berücksichtigt.

Trotz dieses Unsicherheitsfaktors ist eine klare Tendenz in den Abscheidungseffizienzen zu beobachten. Diese nehmen im Verlauf der Abscheidung immer weiter ab. Die größten Abweichungen treten im Bereich < 2 C auf. Dies ist auch zu erwarten, da in dieser Phase die größten Veränderungen in der Zn^{2+} -Konzentration nahe der Arbeitselektrode auftreten. Der Graph im Bereich > 2 C nimmt einen annähernd linearen Verlauf an, da die in der ersten Zeit erzielten hohen Abscheidungseffizienzen mit längerer Abscheidungsdauer einen immer kleineren Beitrag zur Gesamteffizienz liefern. Liegt ein Gleichgewichtszustand vor, ist zu erwarten, dass die Kurve bei sehr langen Abscheidungen sich einem konstanten Wert annähert, da die zu Beginn der Abscheidung erzielten hohen Werte dann immer weniger zur Abscheidungseffizienz beitragen.

Ist das Absinken der Abscheidungseffizienzen auf das sich einstellende Gleichgewicht in der Elektrolyt-Lösung zurückzuführen, so müsste der Wechsel der Steigung im Übergangsbereich bei 2 C weniger drastisch ausfallen als im Diagramm gezeigt (blaue Kurve). Berücksichtigt man jedoch die hohen Fehler im Bereich bis 6 C, so ist ein sanfterer Verlauf vorstellbar (rote Kurve).

Außer der sich ändernden Länge werden Unterschiede in den ZnO-Nanostab-Dichten im Verlauf der Abscheidung ersichtlich. Die in Tabelle 4.3 veranschaulichten Werte zeigen, dass die Dichte von $1 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ nach einer Stunde auf $3 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ ab 16 h Abscheidungszeit abfällt.

Bei Betrachtung der Seitenansichten in Abbildung 4.6 ist zu sehen, dass der Neigungswinkel der ZnO-Stäbe sich zwischen vertikal vom Substrat gewachsen und waagrecht liegend verteilt. Die längsten Nanostäbe sind dabei überwiegend diejenigen, die am senkrechtsten stehen, wohingegen die stark gekippten gewöhnlich kleiner sind.

Eine Erklärung dafür lieferten Lévy-Clément et al. in ihren Veröffentlichungen [71]. Das nur langsam zur Elektrode diffundierende Zn^{2+} reagiert mit den Hydroxid-Ionen, die an den leichtest zugänglichen ZnO-Spitzen adsorbiert sind. Am Anfang hat der Neigungswinkel der Stäbe noch keinen großen Einfluss. Zudem sind zu Anfang der Abscheidung noch größere Mengen Zn^{2+} in der Umgebung der Elektrode. Im späteren Verlauf der Abscheidung wird es zunehmend unwahrscheinlicher, dass Zink-Ionen zu stark geneigten oder eingewachsenen

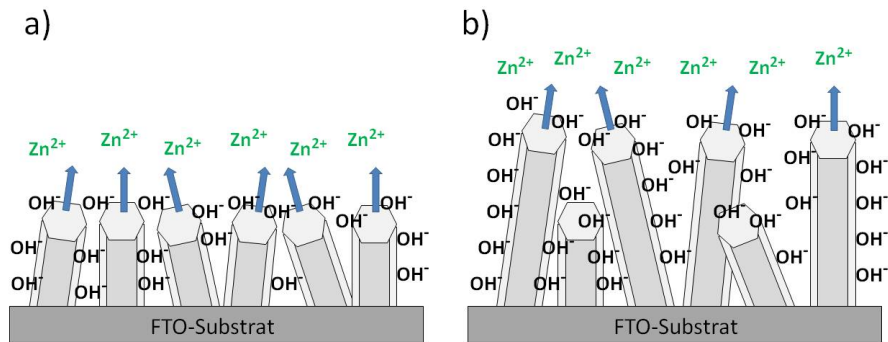


Abbildung 4.9: Schematische Darstellung des Wachstums der ZnO-Nanostäbe. Die Abscheidungszeit und damit die Ladungsdichte steigt von a) zu b). Die blauen Pfeile zeigen die Wachstumsrichtung an.

ZnO-Stäben gelangen. Es wachsen zum Schluss nur noch die ohnehin schon längsten Zinkoxid-Stäbe. Da nur diese in den Überblicks-REM-Bildern gesehen und damit auch gezählt werden können, nimmt die Nanostab-Dichte ab (Vergleiche Abbildung 4.9). Die Gesamtzahl an ZnO-Stäben sämtlicher Größen sollte hingegen konstant sein. Die in diesem Kapitel beobachteten Tendenzen in den Veränderungen in Länge und Dichte der ZnO-Stäbe sind vergleichbar mit den in der Literatur bereits von Lévy-Clément et al. veröffentlichten Daten [71].

4.1.4.1 Auswertung der U/I-Kurven

Die Veränderungen in Form und Struktur der Zinkoxid-Nanostäbe sollte sich in der Leistungscharakteristik der Solarzelle bemerkbar machen. Abbildung 4.10 zeigt die U/I-Kennlinien der vermessenen Solarzellen mit flüssigem Elektrolyt. Es treten Veränderungen im U_{oc} , I_{sc} und in den Füllfaktoren auf. Die aus den Messergebnissen errechneten Werte sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst.

Zunächst werden die Veränderungen in den Leerlaufspannungen und in den Kurzschlussströmen betrachtet. Der Graph (schwarze Punkte) in Diagramm 4.11 a) zeigt den Verlauf der Leerlaufspannung als Funktion der geflossenen Ladung. In den Graphen befinden sich nicht nur die in Tabelle 4.5 gezeigten Werte, sondern auch Messwerte von Zellen, die gebaut wurden, um die Reproduzierbarkeit zu bestätigen.

Das Ansteigen im Kurzschlussstrom ist auf die im Verlauf der Abscheidung zunehmende Oberfläche und damit auch steigende Farbstoffbeladung zurückzuführen. Der große Sprung

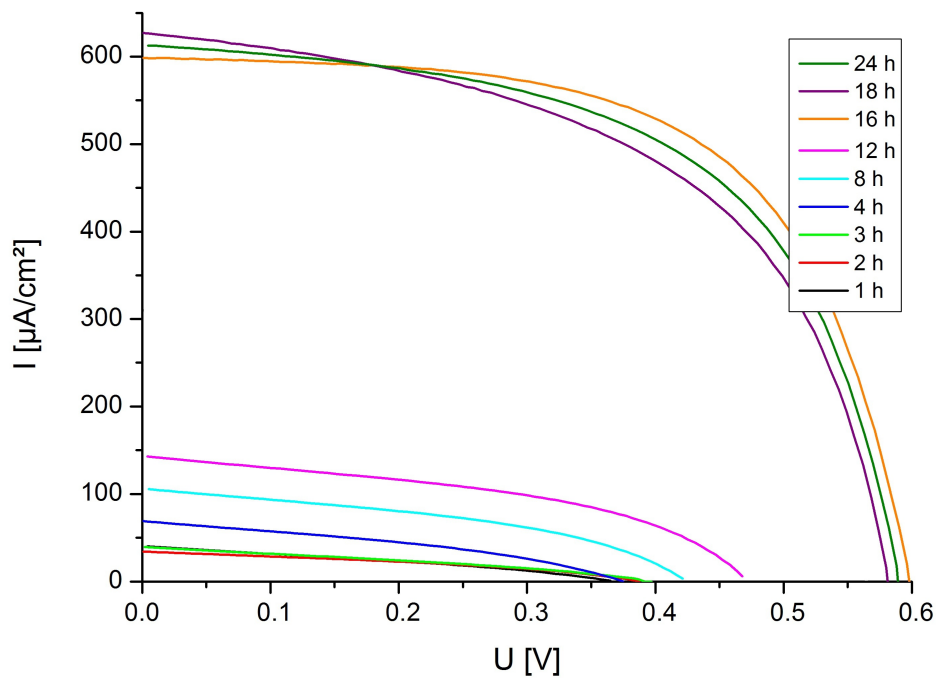


Abbildung 4.10: U/I-Kennlinien von DSSC mit flüssigem Elektrolyten aus D149-sensibilisierten ZnO-Nanostab-Filmen nach unterschiedlicher Abscheidungszeit.

t /h	Q /C	U _{oc} /mV	I _{sc} /μA cm ⁻²	FF	η /%	c[D149] /nmol cm ⁻²
1	0.9	368	40	0.32	0.005	0.11
2	1.4	386	34	0.36	0.005	0.17
3	2.2	397	40	0.37	0.006	0.22
4	2.9	378	69	0.36	0.01	0.29
8	5.6	422	105	0.42	0.02	0.64
12	8.6	469	143	0.45	0.03	0.87
16	11.5	596	599	0.61	0.22	1.24
18	12.9	580	627	0.53	0.22	1.32
24	17.3	588	613	0.57	0.21	1.49

Tabelle 4.5: Berechnung der Wirkungsgrade und Füllfaktoren aus den gemessenen U/I-Kennlinien in Abbildung 4.10 sowie aus UV/VIS-Spektren errechnete Farbstoffbeladungen (siehe Kapitel 3.5.8.1).

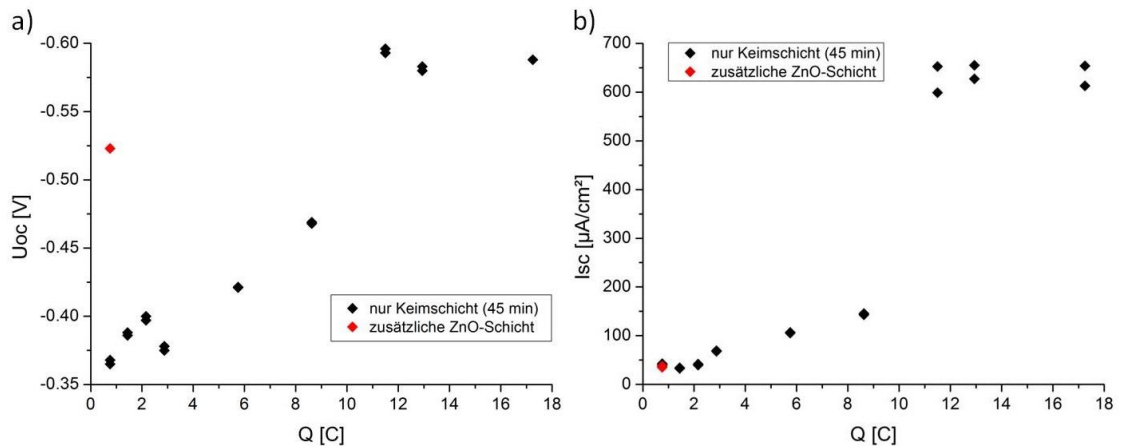


Abbildung 4.11: Auftragung a) des U_{oc} und b) des I_{sc} gegen die übertragene Ladung.

von $94 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ bei den 12 Stunden abgeschiedenen Filmen auf bis zu $494 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ bei 16 Stunden ist zunächst nicht zu erklären. Nimmt man die Farbstoffbeladung der Filme als Grundlage für die Entwicklung des Kurzschlussstroms, so ist ein linearer Anstieg zu erwarten. Starke Veränderungen im I_{sc} wurden allerdings, bei Zellen die ohnehin geringe Farbstoffbeladungen aufwiesen, während dem Zusammenbau der Solarzellen, bei der Befüllung mit dem Elektrolyten beobachtet. In Kapitel 4.1.6 wird auf diese Problematik näher eingegangen.

Die Leerlaufspannungen entwickeln sich von 368 mV nach 1 h Abscheidung zu höheren Werten, bis sie sich ab 16 Stunden Abscheidungszeit im Bereich um 590 mV einpendeln. Die steigenden Werte für den U_{oc} lassen sich mit der steigenden Farbstoffbeladung der ZnO-Schichten erklären. Wie bereits in Kapitel 4.1.3 erläutert wurde, ist die Entwicklung des U_{oc} eng mit der Entwicklung des I_{sc} verknüpft. Die niedrigen Leerlaufspannungen könnten aber auch ein Resultat von vermehrten Kurzschlüssen zwischen FTO und Redoxelektrolyt sein, was durch eine nicht blockierende Keimschicht hervorgerufen werden würde.

Um den Einfluss der Keimschicht bei kurzen Abscheidungen zu überprüfen, wurde eine möglichst dichte ZnO-Schicht zusätzlich unter die Keimschicht abgeschieden. Diese wurde 15 min bei 300 Umdrehungen pro Minute an der rotierenden Scheibenelektrode abgeschieden ($U = -0.91 \text{ V}$, $[\text{KCl}] = 0.1 \text{ M}$, $[\text{ZnCl}_2] = 5 \text{ mM}$, $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$). Anschließend wurde wie üblich die Keimschicht aufgebracht und für eine Stunde ZnO-Stäbe abgeschieden. Das Ergebnis für den U_{oc} ist in Diagramm 4.11 (roter Punkt) dargestellt. Der U_{oc} verbesserte sich durch die abdichtende Wirkung der zusätzlich abgeschiedenen ZnO-Schicht auf 523 mV, wobei sich die

anderen Kennwerte der Solarzelle nur wenig veränderten. Dies bestätigt den Verdacht, dass die in dieser Arbeit verwendete Keimschicht weiter optimiert werden muss.

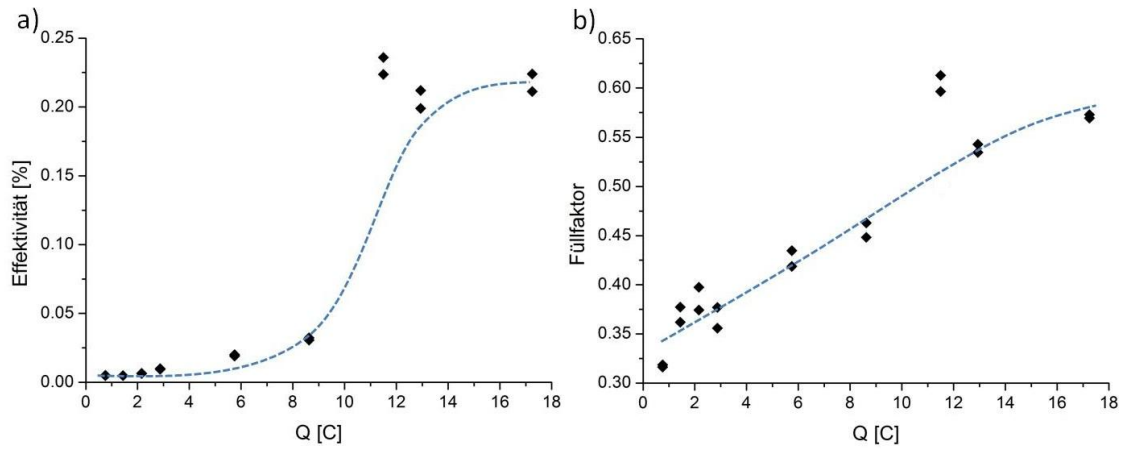


Abbildung 4.12: Graphische Auftragung a) der Wirkungsgrade der DSSCs und b) des Füllfaktors gegen die übertragene Ladung.

In den Diagrammen 4.12 a) und b) sind die sich verändernden Wirkungsgrade und Füllfaktoren gegen die aufgebrauchte Ladungsmenge aufgetragen. Erwartungsgemäß steigen die Wirkungsgrade an und erreichen Maximalwerte von ca. 0,2 %. Der Sprung im Wirkungsgrad ist eng mit dem Sprung im I_{sc} verknüpft (s.o.). Die Verbesserung des Füllfaktors spricht dafür, dass sich der Serienwiderstand der Solarzelle verbessert oder es zu weniger Rekombinationen kommt. Um genauere Aussagen zu machen, wurden die Elektronentransportgeschwindigkeiten, Elektronen-Lebenszeiten und weitere elektrische Eigenschaften der Zellen durch IMPS-, IMVS- und EIS-Messungen bestimmt.

4.1.4.2 Auswertung der IMPS- und IMVS Messungen

Der Transport und die Rekombinationswahrscheinlichkeit von photogenerierten Elektronen innerhalb der unterschiedlich lange abgeschiedenen ZnO-Nanostab-Schichten wurde mit Hilfe der IMPS und IMVS-Messungen untersucht [118, 191–196].

Die Abbildungen 4.13 und 4.14 zeigen ausgewählte Ergebnisse der IMPS- und IMVS Messungen in Form der typischen Nyquist-Diagramme. Aus diesen kann wie in Kapitel 3.5.2 beschrieben, die Diffusionszeit τ_D und die Lebensdauer τ_n der Elektronen in der Halbleiterschicht berechnet werden. Die Größe der Halbkreise ist ein Maß für die Amplitude des

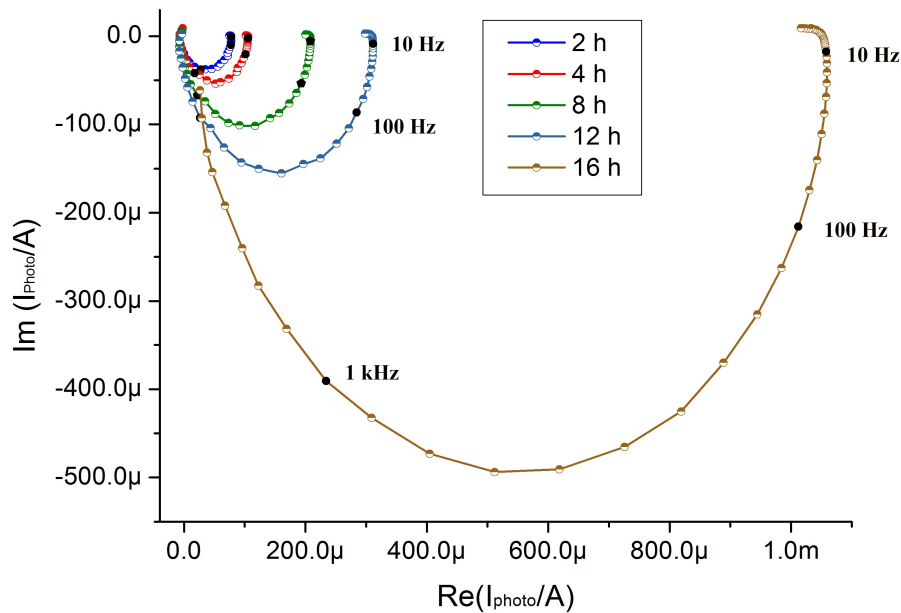


Abbildung 4.13: Nyquist-Diagramme aus IMPS-Messungen an DSSC aus ZnO-Nanostab-Filmen, die unterschiedlich lange abgeschieden wurden.

Photostroms bzw. der Photospannung. Eine Erhöhung der Amplitude des Photostroms, d.h. größere Halbkreise, kann z.B. durch eine höhere Farbstoffbeladung hervorgerufen werden, wodurch mehr Elektronen den Rückkontakt erreichen.

In Tabelle 4.6 sind die aus den Nyquist-Diagrammen berechneten Diffusions- und Lebenszeiten, sowie die daraus nach Gleichung 3.6 berechneten Sammeleffektivitäten zusammengefasst. Die Diffusionszeit ist die durchschnittliche Zeit, die ein photogeneriertes Elektron benötigt, um den Rückkontakt der Halbleiter-Schicht zu erreichen. Die Lebensdauer gibt die durchschnittliche Zeit an, die ein Elektron in dieser Schicht verbringen kann, bis es mit dem Redoxelektrolyten oder einem Farbstoffkation rekombiniert. Die Sammeleffektivität gibt an, wie viel Prozent der photogenerierten Elektronen den Rückkontakt erreichen und sollten im Allgemeinen bei Solarzellen über 90 % liegen [104].

Die ermittelten Werte scheinen eine deutliche Tendenz zu haben, jedoch zeigen sich bei einigen Filmen leichte Abweichungen. Der erhöhte τ_D -Wert bei dem 12 h und der erhöhte τ_n -Wert bei dem 4 h abgeschiedenem Film deuten auf einen Fehler in der Messung hin. Dieser

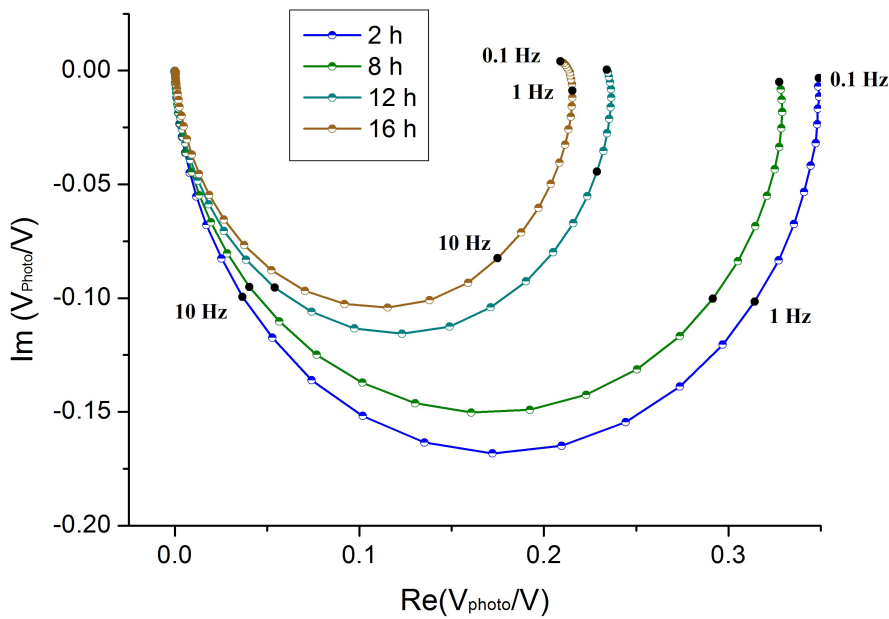


Abbildung 4.14: Nyquist-Diagramme aus IMVS-Messungen an DSSC aus ZnO-Nanostab-Filmen, die unterschiedlich lange abgeschieden wurden.

t /h	Q /C	τ_D /ms	τ_n /ms	Sammeleffektivität /%
1	0.9	0.17	58.9	99.7
2	1.4	0.20	53.1	99.6
3	2.2	0.25	53.0	99.5
4	2.9	0.33	69.2	99.5
8	5.6	0.40	43.0	99.1
12	8.6	0.50	30.6	98.4
16	11.5	0.37	8.4	95.6
18	12.9	0.34	7.6	95.5
24	17.3	0.35	8.0	95.6

Tabelle 4.6: Aus IMPS- und IMVS-Messungen berechneten Diffusionszeiten τ_D , Lebenszeiten τ_n und Sammeleffektivitäten in Abhängigkeit der Abscheidungsdauer, bzw. der übertragenen Ladung.

konnte leicht durch eine nicht exakt eingestellte Intensität bei der Bestrahlung resultieren, da die grüne LED manuell in 1.5 cm Entfernung positioniert wurde und sich somit wenige mm Unterschiede in der Entfernung zur Solarzelle auf die Messung auswirken konnten.

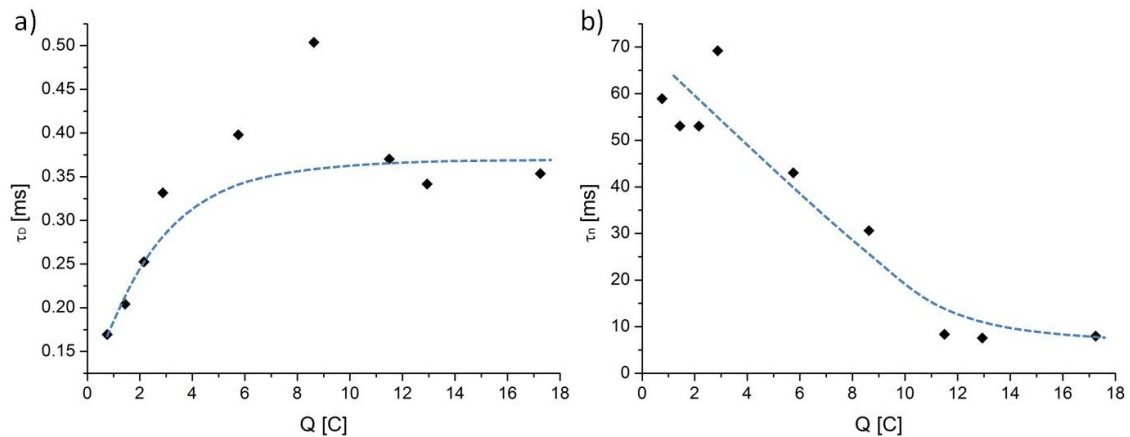


Abbildung 4.15: Graphische Auftragung a) der Elektronen-Diffusionszeit τ_D und b) der Elektronen-Lebenszeit τ_n gegen die übertragene Ladung.

In Diagramm 4.15 a) ist die Elektronen-Diffusionszeit und in 4.15 b) die Lebenszeit in Abhängigkeit der übertragenen Ladungsmenge während der Abscheidung aufgetragen. Die Diffusionszeit nimmt mit immer länger werdenden ZnO-Nanostäben weiter zu und stagniert schließlich um einen Wert von 0,35 ms. Die Diffusionszeit in kristallinen ZnO-Stäben sollte maßgeblich von zwei Faktoren beeinflusst werden. Zunächst nimmt diese mit wachsender Schichtdicke zu, da die Elektronen durchschnittlich immer weitere Wege zurücklegen müssen. Dieses Verhalten wird besonders im ersten Bereich bis 2 C deutlich, wo ein starker Anstieg der Diffusionszeit zu beobachten ist. Desweiteren nimmt mit der insgesamt größeren Menge an Elektronen, hervorgerufen durch eine höhere Farbstoffbeladung, die Elektronenkonzentration im Halbleiter zu. Eine steigende Elektronenkonzentration wirkt sich positiv auf den Diffusionskoeffizienten der Elektronen aus, was sich wiederum in sinkenden Diffusionszeiten auswirkt [202]. Dies macht sich in dem Bereich nach 2 C bemerkbar, indem der Verlauf abflacht und einen konstanten Wert annimmt. Die beiden Effekte gleichen sich in diesem Bereich aus.

Die Lebenszeit der Elektronen nimmt mit längeren ZnO-Stäben immer kleinere Werte an und scheint ab einer Ladungsmenge von ca. 12 C zu einem Wert von ca. 8 ms zu tendieren. Aufgrund der größeren Oberfläche durch längere ZnO-Stäbe wird die Wahrscheinlichkeit von Rekombinationen zunehmend größer. Dadurch kommt es zu einem Abfall der Lebenszeiten.

Allerdings ist bei weiterer Zunahme der Länge und der damit verbundenen größeren Oberfläche ein weiterer Abfall der Lebenszeiten zu erwarten. Dies könnte bestätigt werden, indem die Abscheidungszeit noch weiter verlängert wird. Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht untersucht.

Die längeren Diffusionszeiten und kürzeren Lebenszeiten bei steigender Abscheidungszeit machen sich in dieser Messreihe in einer Abnahme der Sammeleffektivität bemerkbar (Vergleiche Tabelle 4.6). Diese sinkt von einer nahezu optimalen Ausbeute von 99.7 % bei kurzen ZnO-Stäben auf einen Wert von ca. 95.6 %. Trotz der Abnahme der Sammeleffektivität zeigen die in Kapitel 4.1.4.1 gezeigten Verläufe der U/I-Kurven eine exakt gegenläufige Tendenz. Bei den in dieser Messreihe untersuchten Solarzellen erreichen aufgrund von Rekombinationsreaktionen zwar prozentual weniger Elektronen den Rückkontakt, was mit zunehmender Länge der ZnO-Stäbe in einer Abnahme der Sammeleffektivität von maximal 4.2 % resultiert. Jedoch überwiegt der stark ansteigende Photostrom im gleichen Bereich um 1500 % (von 40 auf ca. $600 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), diesen Effekt bei Weitem, was zu dem Anstieg in den Wirkungsgraden führt.

4.1.4.3 Auswertung der EIS Messungen

Um genauere Aussagen über Transport-, Rekombinations- und Diffusionsverhalten der Farbstoff-sensibilisierten Solarzellen mit unterschiedlich lange abgeschiedenen ZnO-Nanostäben zu machen, wurden diese mit elektrochemischer Impedanz-Spektroskopie untersucht. Dazu wurden die Solarzellen unter Belichtung an verschiedenen Werten zwischen ihrer Leerlaufspannung und Kurzschlussstrombedingungen vermessen.

Abbildung 4.16 zeigt am Beispiel der EIS-Messung einer Solarzelle mit 16 Stunden gewachsener ZnO-Nanostab-Schicht die typischen Verläufe der Nyquist-Diagramme bei variierend angelegter Spannung. Nyquist-Diagramme von EIS-Messungen an Solarzellen können maximal 3 Halbkreise zeigen, die sich mehr oder weniger überlappen. In Abbildung 4.16 a) ist zunächst nur ein Halbkreis pro vermessener Spannung zu sehen, der zunehmend größer wird, je weiter sich das System den Kurzschlussbedingungen annähert. Desweiteren ist zu erkennen, dass die Halbreise ab 300 mV eine sehr runde Form annehmen. Ab 250 mV und darunter werden die Halbreise zunehmend unrunder, und damit die gemessenen Kurven und die daraus ermittelten Werte fehlerhafter. Erst in der Vergrößerung des hohen Frequenzbereichs der Messung erlaubt

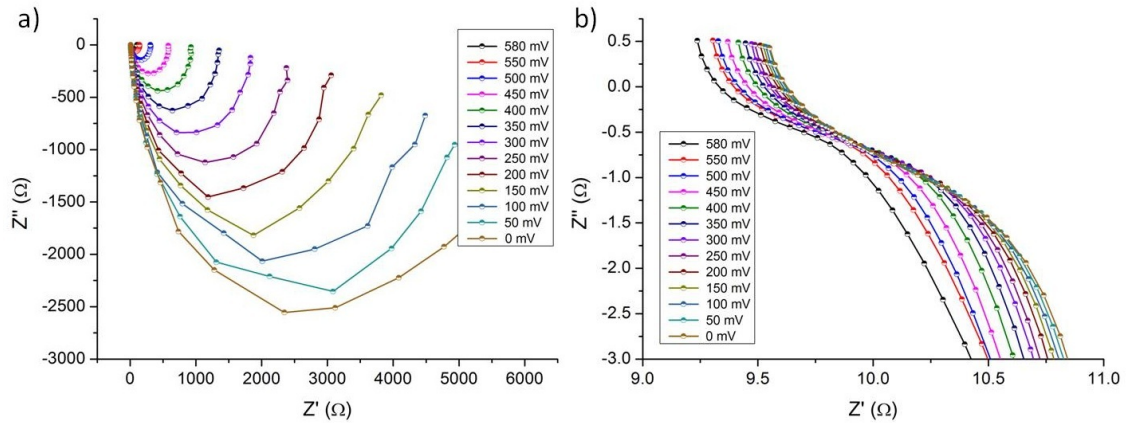


Abbildung 4.16: Nyquist-Diagramme aus EIS-Messungen unter Belichtung an DSSC aus 16 Stunden abgeschiedenen ZnO-Nanostab-Schichten.

den ersten Halbkreis zu sehen, der stark vom großen Halbkreis überlagert wird (Abbildung 4.16 b)). Dort ist eine Verschiebung der Kurven in Richtung höherer Werte im Realteil Z' bei kleiner werdender Spannung zu beobachten.

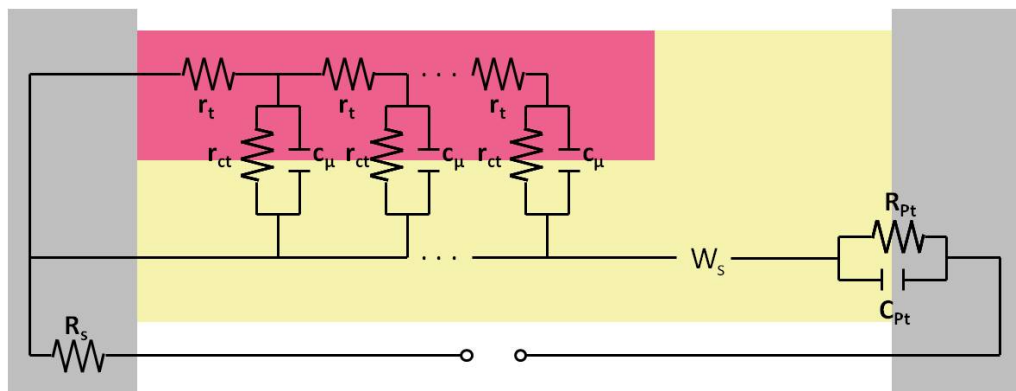


Abbildung 4.17: Darstellung des zur Auswertung der EIS-Spektren verwendeten Ersatzschaltbildes. Die graue Fläche auf der linken Seite repräsentiert das FTO, auf der rechten Seite die Platin-Gegenelektrode. Die rosa eingefärbte Fläche steht für den Halbleiter, die gelbe für den Elektrolyten.

Um die Messergebnisse genau interpretieren zu können wurde das in Abbildung 4.17 gezeigte Ersatzschaltbild verwendet um die Mess-Kurven zu simulieren [203–206]. In diesem von Bisquert et al. entwickelten Modell ist der Elektronentransport-Widerstand R_t durch die ZnO-Halbleiterschicht als $R_t = r_t/l$, der Rekombinations-Widerstand R_{ct} als $R_{ct} = r_{ct}/l$ und die elektrochemische Kapazität C_μ an der Grenzfläche zwischen dem Halbleiter und

dem Elektrolyten als $C_\mu = c_\mu l$ gegeben. Dabei sind r_t , r_{ct} und c_μ die Einzelkomponenten des Ersatzschaltbildes. Da zwar die maximale Länge der ZnO-Stäbe bekannt ist, aber nicht die durchschnittliche Länge exakt bestimmt werden konnte, wurde bei der Auswertung der Messergebnisse die Dicke der Photoanode l konstant gleich 1 gesetzt, was bedeutet, dass die durch die Messung ermittelten Parameter für den gesamten Film gelten. Dies muss in der späteren Betrachtung der ermittelten Werte berücksichtigt werden. Um die Simulation der Nyquist-Diagramme zu verbessern wird zusätzlich ein Constant Phase Element (CPE) eingeführt, das ein Maß für Rauigkeit der Elektrode ist.

Auch der Serienwiderstand R_s , der Ladungstransfer-Widerstand R_{Pt} und die elektrochemische Kapazität C_{Pt} zwischen der Platin-Gegenelektrode und dem Elektrolyten wurden in dem Ersatzschaltbild berücksichtigt. Diese sollten jedoch unabhängig von der verwendeten Halbleiterschicht konstante Werte liefern. Der Serienwiderstand R_s , umfasst den Widerstand beider Rückkontakte, also den der FTO- und der Pt-ITO-Schicht, sowie der angeschlossenen Kabel.

Um die Impedanz des I_3^- im Elektrolyten darzustellen, wurde ein endliches Warburg-Element W_s eingefügt. Da in dieser Messreihe jedoch kein dritter Halbkreis, der dieses Verhalten beschreiben würde, beobachtet wurde, konnte dieses Element in der Auswertung vernachlässigt werden. Desweiteren wurden Grenzflächenwiderstände und elektrochemische Kapazitäten zwischen freiliegendem FTO und Elektrolyten im Schaltbild nicht berücksichtigt.

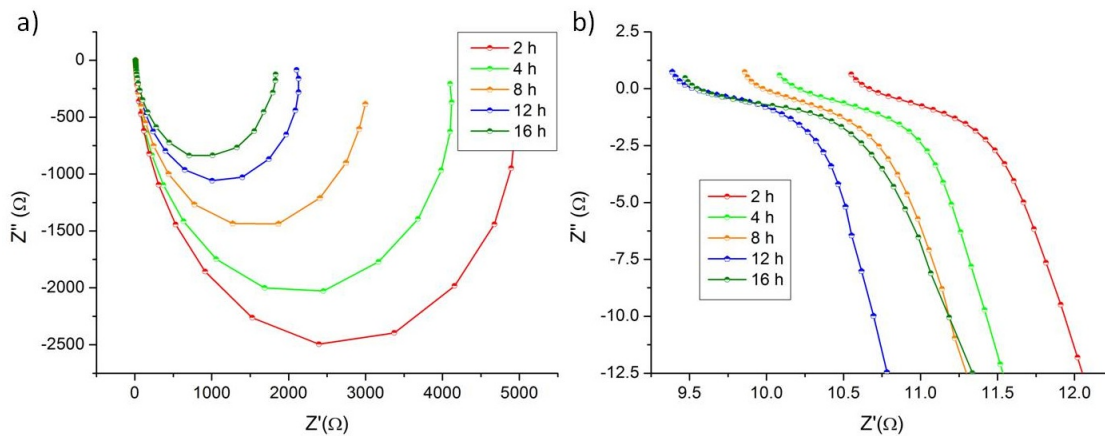


Abbildung 4.18: Nyquist-Diagramme aus EIS-Messungen unter Belichtung bei 300 mV an DSSC mit unterschiedlich lang abgeschiedenen ZnO-Nanostab-Filmen. a) Gesamtansicht und b) Vergrößerung im Bereich der hohen Frequenzen.

In Abbildung 4.18 sind die Messergebnisse von Solarzellen mit verschiedenen lang abgeschiedenen ZnO-Nanostäben als Nyquist-Diagramme bei einer konstanten Spannung von 300 mV dargestellt. In Abbildung 4.18 a) ist der zweite Halbkreis im niedrigen Frequenzbereich zu sehen. Dieser wird mit steigender Abscheidungsdauer und damit auch längeren ZnO-Stäben immer kleiner. In der Vergrößerung im Bereich der hohen Frequenzen (Abbildung 4.18 b)) ist zudem zu beobachten, dass mit steigender Abscheidungsdauer eine Verschiebung zu kleineren Werten im Realteil stattfindet.

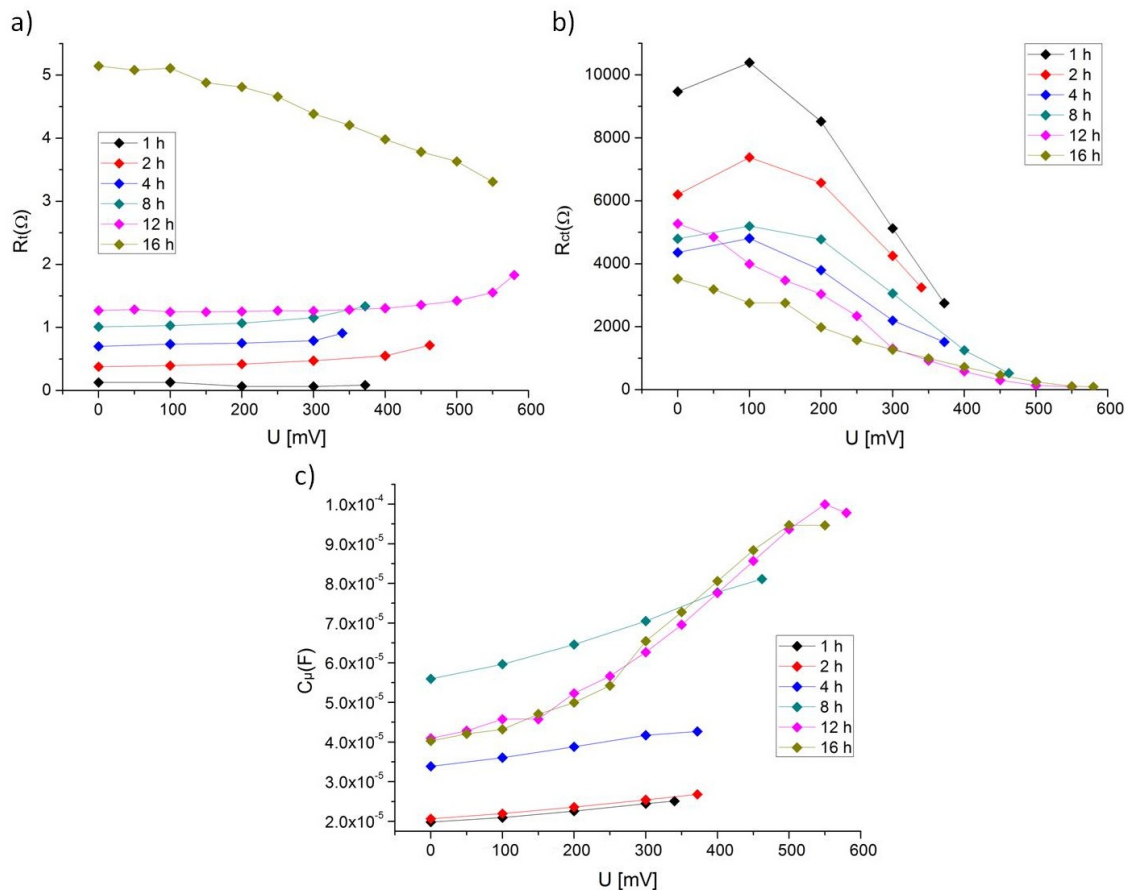


Abbildung 4.19: Aus den Nyquist-Diagrammen ermittelte Werte für a) Elektronentransportwiderstand R_t , b) Rekombinationswiderstand R_{ct} und c) elektrochemische Kapazität C_{μ} an der Grenzfläche zwischen dem Halbleiter und dem Elektrolyten in Abhängigkeit der angelegten Spannung bei unterschiedlich lange gewachsenen ZnO-Nanostäbe.

In Abbildung 4.19 sind die aus den EIS Messungen ermittelten Potential-Abhängigkeiten der Elektronenleitungs-Parameter (R_t , R_{ct} und C_{μ}) dargestellt. In der Literatur wurde berichtet, dass R_t für verschiedene eindimensionale ZnO-Nanostrukturen, wie ZnO-Stäbe und -Röhren,

unabhängig vom angelegten Potential ist [22, 161]. Damit unterscheidet sich das Verhalten dieser Zinkoxid-Strukturen deutlich von z.B. TiO₂-Nanopartikeln und nanoporösem ZnO, bei deren Verwendung die Werte für den Transportwiderstand mit steigendem Potential monoton abfallen [203, 204]. Die Morphologie der Strukturen hat dabei einen großen Einfluss auf die Elektronendiffusion durch die Schichten. Dabei spielt das Verhältnis von Volumen des Halbleiters zu seiner Oberfläche und die Anzahl an Fehlstellen und Korngrenzen eine entscheidende Rolle. Fehlstellen und Korngrenzen wirken beim Elektronentransport als Elektronenfallen. Je höher die Elektronenkonzentration im Halbleiter ist, desto mehr Elektronenfallen sind besetzt. Dadurch kann der Elektronentransport schneller ablaufen, der Transportwiderstand sinkt [202]. Nanopartikel und poröse Schichten haben eine zum Volumen sehr hohe Oberfläche. Dadurch erhöht sich die Elektronenkonzentration in diesen Halbleitern sehr stark, je weiter man sich dem U_{oc} nähert. Dadurch nimmt R_t bei diesen Strukturen in Richtung höherer Potentiale ab [203, 204]. Eindimensionale ZnO-Strukturen, wie z.B. die in dieser Arbeit untersuchten kristallinen ZnO-Nanostäbe, besitzen sehr wenige Korngrenzen und Fehlstellen, die als Elektronenfallen wirken können, wodurch der Elektronentransport kaum noch von der Elektronenkonzentration, bzw. dem angelegten Potential, abhängt. Ein weiterer Faktor ist das wesentlich kleinere Verhältnis von Oberfläche zu Volumen der Stäbe. Die Elektronenkonzentrationen im ZnO ändern sich dadurch nicht so stark, wie in den porösen Schichten [161].

Auch in dieser Messreihe bleiben die R_t -Werte unabhängig vom Potential (Vergleiche Abbildung 4.19 a)). Nur bei der Solarzellen mit dem 16 Stunden gewachsenen ZnO-Film ist ein leichter Abfall von 5Ω auf 4Ω zu beobachten. Die leichte potentialabhängige Entwicklung des Widerstands wurde jedoch von einem systematischen Fehler beim Anpassen der Parameter in diesem Film verschuldet, und sollte daher nicht überinterpretiert werden. Desweiteren ist ein Anstieg des Widerstands in Abhängigkeit der Abscheidungsdauer zu beobachten. Die Werte für R_t steigen von ca. 0.1Ω bei den 1 Stunde über 1Ω bei den 8 Stunden bis hin zu den 4 bis 5Ω bei den 16 Stunden abgeschiedenen ZnO-Nanostäben. Da wie oben bereits erwähnt, die Länge der Stäbe nicht in die Widerstände mit eingeflossen ist, ist dieser Anstieg der Transportwiderstände zu erwarten. Dieser beträgt in diesem Fall jedoch mehr als eine Zehnerpotenz. Der Längenzuwachs der ZnO-Stäbe liegt jedoch nur bei einem Faktor von ca. 4 bis 5 . Diese Diskrepanz ist jedoch mit der oben genannten Ungenauigkeit beim Anpassen der

Parameter zu erklären.

Die Entwicklung des Rekombinations-Widerstands R_{ct} zwischen der ZnO-Schicht und dem Elektrolyten ist in Abbildung 4.19 b) zu sehen. Unabhängig von den verwendeten ZnO-Nanostäben nehmen die R_{ct} -Werte in Richtung negativer Potentiale ab. In der Literatur wurde ein exponentieller Zusammenhang mit der angelegten Spannung bei ZnO-Stäben beobachtet [22, 161]. Dieses Verhalten des R_{ct} ist bei den 12 und den 16 h abgeschiedenen ZnO-Stäben zu sehen. Bei den kurz abgeschiedenen ZnO-Nanostäben bis 8 h Abscheidungsdauer ist dieser jedoch nicht vorhanden. Zwischen 0 und 200 mV sind die Rekombinationswiderstände dieser Filme nahezu gleich, mit einem kleinen Maximum bei 100 mV. Der Einfluss dieser Entwicklung des R_{ct} wird später in diesem Kapitel bei der Diskussion des Gesamtwiderstands der Zelle erläutert. Unabhängig von diesem Verlauf der Kurven ist aber eine deutliche Tendenz in der Entwicklung der Werte, in Abhängigkeit der Länge der Nanostäbe zu sehen. Je länger die ZnO-Stäbe wachsen, umso geringer wird auch der Rekombinationswiderstand. Bei den kürzesten ZnO-Nanostäben werden maximale Werte von ca. 10000 Ω , bei den längsten 3500 Ω unter Kurzschlussstrom-Bedingungen erreicht. Die Abnahme des Widerstands ist durch die wachsende Oberfläche zu erklären, wodurch es vermehrt zu Rekombinations-Reaktionen kommen kann. Diese Erkenntnis unterstützt das Ergebnis der IMVS- Messungen. Ein sinkender Rekombinations-Widerstand führt zu einer Verringerung der Elektronen-Lebensdauer (vergleiche Kapitel 4.1.4.2).

Die elektrochemische Kapazität C_{μ} an der Grenzfläche zwischen dem Halbleiter und dem Elektrolyten ist nach Gleichung $C_{\mu} = ne^2/kT$ proportional zur Elektronendichte n [22]. k ist dabei die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur und e die Elementarladung. Abbildung 4.19 c) zeigt ein Ansteigen der elektrochemischen Kapazität bei längeren ZnO-Stäben. Das lässt auf eine Erhöhung der Elektronenkonzentration schließen. Diese wird durch die höhere Farbstoffbeladung hervorgerufen und kann zu der Beschleunigung der Elektronen-Transportzeit führen, die in den IMPS-Messungen vermutet wurden. Die in dieser Messreihe ermittelten Werte für R_t , R_{ct} und C_{μ} liegen in ähnlichen Größenordnungen, wie die bereits in der Literatur veröffentlichten Werte für eindimensionale kristalline ZnO-Nanostäbe und -Röhren [22, 161].

Der Widerstand R_s der Rückkontakte, der Widerstand des Ladungstransfers an der Gegenelektrode R_{Pt} und die elektrochemische Kapazität C_{Pt} zwischen der Platin-Gegenelektrode und dem Elektrolyten waren wie erwartet nahezu konstant. Die Werte lagen bei $R_s \approx 10 \Omega$, R_{Pt}

$\approx 0.6 \Omega$ und $C_{Pt} \approx 4 \times 10^{-5}$. Die Werte für das Constant Phase Element lagen bei ungefähr 0.95, was für eine sehr glatte Oberflächenstruktur spricht, wie auch aus den REM-Bilder zu erwarten war.

Der Gesamtwiderstand der Zelle R_{EIS} , der aus den EIS-Messungen ermittelt wird, ist gegeben durch [161]:

$$R_{EIS} = R_s + \frac{1}{3}R_t + R_{ct} + R_{Pt} \quad (4.1)$$

Bei konstanten Werten für R_s und R_{Pt} und nur kleinen Werten für R_t wird ersichtlich, dass R_{ct} einen großen potentialabhängigen Einfluss auf den Gesamtwiderstand der Zelle hat. Um einen hohen Füllfaktor zu erreichen, müssen alle Widerstände vor allem der Rekombinationswiderstand R_{ct} im Bereich von U_{oc} möglichst klein sein, um einen steilen Verlauf der U/I-Kurve zu erreichen. Nahe des I_{sc} sollte R_{ct} möglichst groß werden, damit es in diesem Bereich zu möglichst wenig Rekombinationen kommt und alle photogenerierten Elektronen den Rückkontakt erreichen, und damit die U/I-Kurve möglichst parallel zur U-Achse verläuft. Bei den kurz abgeschiedenen ZnO-Stäben kommt es zwar zunächst zu einem Anstieg des Rekombinationswiderstands in Richtung niedriger Potentiale, jedoch bleibt ein weiterer Anstieg zwischen 200 und 0 mV aus. Dadurch liegen die R_{ct} -Werte der 4 und 8 h abgeschiedenen ZnO-Nanostab-Substrate bei 0 mV sogar unter dem 12 h abgeschiedenen ZnO-Film, obwohl in diesen Filmen der Rekombinationswiderstand durch eine geringere Elektronenkonzentration eigentlich deutlich höher sein müsste. Das bedeutet, dass in diesen Filmen ein großes Maß an Rekombinationsreaktionen stattfindet, was eine Erklärung für die dort erzielten niedrigen Füllfaktoren sein kann. Bei der Befüllung der Zellen mit Elektrolyt löste sich ein Teil des Farbstoff von dem ZnO (siehe Kapitel 4.1.6). Dieser Effekt trat vor Allem bei den kurz abgeschiedenen ZnO-Nanostab-Filmen auf. An den so entstandenen freien, nicht von D149 bedeckten, Stellen der ZnO-Stäbe treten daher vermehrt Rekombinationen zwischen ZnO und Elektrolyt auf, was die Ursache für die schlechten photoelektrischen Parameter dieser Zellen mit kurz abgeschiedenen ZnO-Stäben ist.

4.1.5 Einfluss der Chlorid-Ionen Konzentration

Den Einfluss der Chlorid-Ionen-Konzentration auf das Wachstum und die physikalischen Eigenschaften der kristallinen ZnO-Stäbe wurde bereits von Lévy-Clément und Bisquert et al. eingehend untersucht [67–69] (vergleiche Kapitel 2.3.4). Ob deren Ergebnisse auf die in dieser Arbeit durchgeführte statische Abscheidung übertragbar sind, und welchen Einfluss die daraus sich ergebenden strukturellen Veränderungen der ZnO-Stäbe auf die photoelektronischen Eigenschaften bei Verwendung in einer Solarzelle haben, sollte in diesem Teil der Arbeit überprüft werden.

Um den Einfluss der Chlorid-Ionen zu untersuchen, wurde bei der Herstellung der ZnO-Filme lediglich die Konzentration der Chlorid-Ionen variiert. Es wurden Schichten aus 0.1, 0.5, 1, 2 und 3.4 M KCl-Lösung abgeschieden. Zwar liegt die Löslichkeit von KCl bei 4.4 M unter Standardbedingungen, jedoch sind diese gesättigten Lösungen sehr impraktikabel, da durch Verdampfen des Lösungsmittels während der Abscheidung KCl ausfallen würde. In dieser Versuchsreihe wurde die Abscheidungszeit mit 16 Stunden und nicht die geflossene Ladungsmenge konstant gehalten, da sich zeigte, dass der Antwortstrom und die Abscheidungseffizienz während der Abscheidung stark abhängig von der KCl-Konzentration war ($U = -0.91 \text{ V}$, $[\text{ZnCl}_2] = 0.5 \text{ mM}$, $T = 70 \text{ °C}$).

Abbildung 4.20 zeigt REM-Aufnahmen der hergestellten ZnO-Nanostäbe und die aus den Bildern ermittelten Werte sind in Tabelle 4.7 zusammengefasst. Die Länge, der Durchmesser und die Dichte der gewachsenen ZnO-Stäbe zeigen wie erwartet starke Veränderungen in Abhängigkeit der Chlorid-Ionen-Konzentration. Je höher der Gehalt der Ionen ist, desto länger und dicker werden die Stäbe wobei deren Dichte abnimmt. Da immer auf identischen, in Kapitel 4.1.3 beschriebenen, Keimschichten abgeschieden wurde, kann ein derartiger Einfluss ausgeschlossen werden. Das Abnehmen der Dichte resultiert daher aus der Zunahme im Durchmesser der ZnO-Stäbe, aber auch aus dem Effekt, dass bei langen ZnO-Stäben kürzere in den REM-Aufnahmen zum Teil nicht mitgezählt werden können (vergleiche Abbildung 4.9).

Desweiteren unterscheiden sich die Strom-Zeit-Antworten während der potentiostatischen Abscheidung deutlich in Abhängigkeit der KCl-Konzentration. Während bei 0.1 M KCl ein durchschnittlicher Strom von 0.9 mA floss, was bei 16 h Stunden zu einer übertragenen Ladung von 51.8 C führt, nehmen die Ströme mit zunehmender Chlorid-Ionen-Konzentration

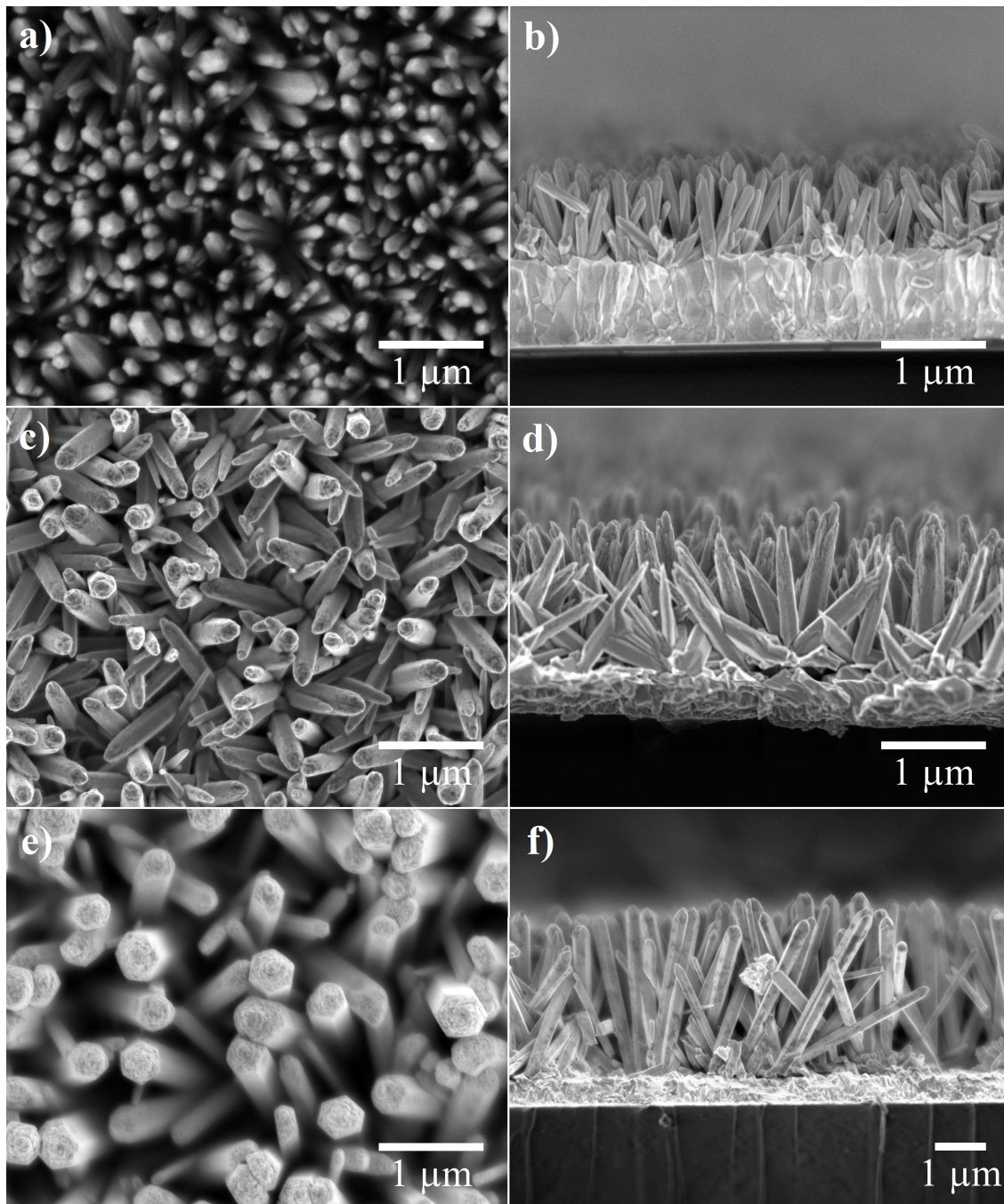


Abbildung 4.20: REM-Aufnahmen von elektrochemisch abgeschiedenen ZnO-Nanostäben nach 16 Stunden bei a) & b) 0.1 M c) & d) 1.0 M , e) & f) 3.4 M KCl-Konzentration.

ab. Bei 3.4 M KCl floss nur noch ein Strom von 0.2 mA. Die übertragene Ladung verringert sich dadurch auf 11.5 C.

In Diagramm 4.21 a) und b) sind die durchschnittlichen Längen und Durchmesser der Stäbe als Funktion gegen die KCl-Konzentration aufgetragen. Nach einer Abscheidungszeit von 16 Stunden variiert die Länge der ZnO-Stäbe von 0.8 μm bei 0.1 M KCl bis 3.1 μm bei 3.4 M KCl-Konzentration. Der Durchmesser hingegen verändert sich von im Schnitt 110 nm zu 300 nm. Dies zeigt, dass die Chlorid-Ionen nicht nur einen Einfluss auf das longitudinale Wachstum haben, sondern auch das laterale Wachstum beeinflussen.

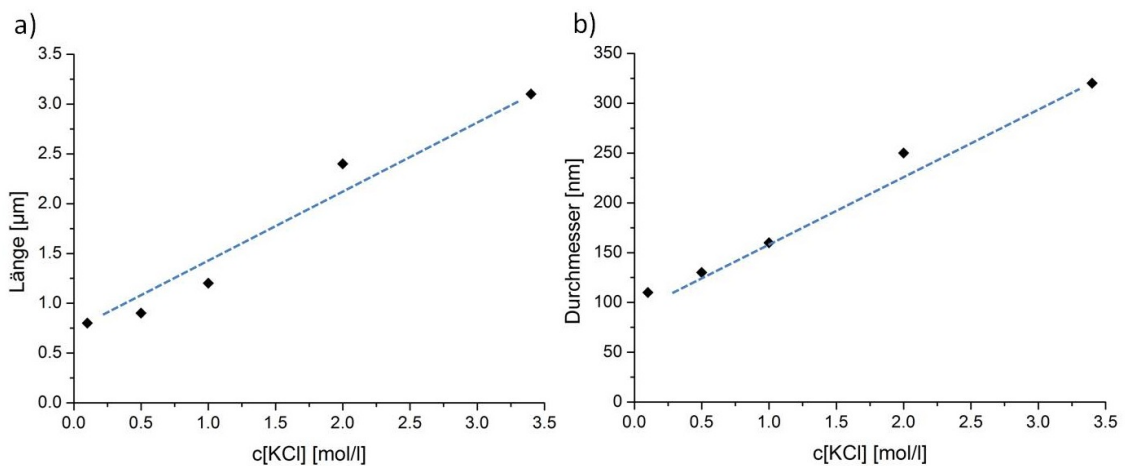


Abbildung 4.21: Abhängigkeit a) der Länge und b) des Durchmessers der ZnO-Nanostäbe von der KCl-Konzentration bei der elektrochemischen Abscheidung.

Um die gefundenen Ergebnisse nun interpretieren zu können, ist ein Verständnis der grundlegenden Abläufe bei der elektrochemischen Abscheidung von ZnO unerlässlich. Wie bereits in Kapitel 2.3.2 beschrieben ist, kann die elektrochemische Reduktion von Sauerstoff

[KCl] /mol l ⁻¹	I /mA	Q /C	Durchmesser /nm	Länge >/ μm	ZnO-Nanostab-Dichte /cm ⁻²
0.1	0.9	51.8	110	0.8	1 x 10 ⁹
0.5	0.7	40.3	130	0.9	1 x 10 ⁹
1.0	0.5	28.8	160	1.2	9 x 10 ⁸
2.0	0.3	20.2	250	2.4	6 x 10 ⁸
3.4	0.2	11.5	320	3.1	3 x 10 ⁸

Tabelle 4.7: Auswertung der REM-Aufnahmen nach Durchmesser, Länge und Dichte der ZnO-Nanostäbe in Abhängigkeit der KCl-Konzentration.

abhängig von dem Elektrolyten und dem Kathodenmaterial über einen Zwei- (Gleichung 2.13) oder über einen Vier-Elektronen-Prozess (Gleichung 2.12) ablaufen. Die dabei entstehenden Hydroxid-Ionen erhöhen den lokalen pH-Wert nahe der Kathode und können mit vorhandenen Zink-Ionen zu Zinkoxid reagieren und sich an der Kathode ablagern.

Da die ZnO-Bildungsreaktion kinetisch sehr schnell verläuft (vergleiche Kapitel 2.3.2), wird die Zusammensetzung des Elektrolyten nahe der Kathode hauptsächlich von der Rate der elektrochemisch gebildeten Hydroxid-Ionen und der Diffusionsgeschwindigkeit der Zink-Ionen zur Elektrode bestimmt. Abbildung 4.22 zeigt schematisch zwei von Lévy-Clément und Bisquert beschriebene Situationen [68]. In Abbildung 4.22 a) ist die Rate, mit der neue Hydroxid-Ionen gebildet werden größer als die Rate der neu ankommenden Zink-Ionen. In Abbildung 4.22 b) sind beide Prozesse etwa gleich schnell.

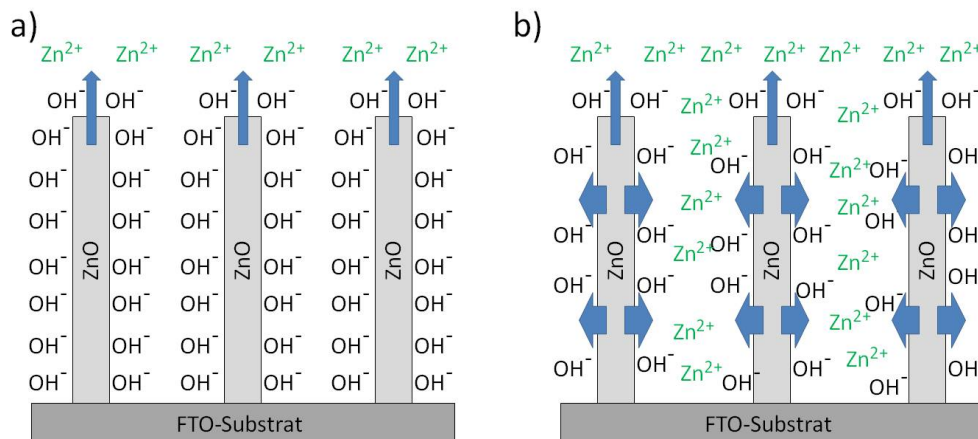


Abbildung 4.22: Schematische Darstellung der elektrochemischen Abscheidung von ZnO: a) die OH⁻-Bildungsrate ist größer als die Zn²⁺-Diffusion b) OH⁻-Bildungsrate genauso groß wie die Zn²⁺-Diffusion. Die Pfeile zeigen die Wachstumsrichtung an [68].

In diesen zwei Situationen steigt die Abscheidungseffizienz (Berechnung siehe Kapitel 4.1.4) von a) zu b). In Fall a) werden wesentlich mehr Hydroxid-Ionen gebildet als neue Zink-Ionen anströmen können. Die Abscheidungseffizienz ist in diesem Fall gering. In diesem Modell scheint ein laterales Wachstum der Stäbe nur möglich zu sein, wenn wie im Fall b) die OH⁻-Bildungsrate und Zn²⁺-Diffusionsgeschwindigkeit ungefähr gleich sind. Würde das [OH⁻]/[Zn²⁺]-Verhältnis weiter fallen wird praktisch jedes gebildete Hydroxid-Ion zu ZnO umgesetzt, was zu einer optimalen Abscheidungseffizienz führt.

Tabelle 4.8 zeigt die aus den oben gezeigten Ergebnissen berechneten Abscheidungseffizienzen.

c (KCl) /mol l ⁻¹	Q /C	n[OH ⁻] /mol	m [ZnO] /mg	n[ZnO] /mol	mittlere Abscheidungs- effizienz nach 16 h /%
0.1	51.8	5.4 x 10 ⁻⁴	0.9	1.1 x 10 ⁻⁵	4
0.5	40.3	4.2 x 10 ⁻⁴	1.1	1.4 x 10 ⁻⁵	6
1.0	28.8	3.0 x 10 ⁻⁴	1.4	1.7 x 10 ⁻⁵	12
2.0	20.2	2.1 x 10 ⁻⁴	1.6	2.0 x 10 ⁻⁵	19
3.4	11.5	1.2 x 10 ⁻⁴	1.8	2.2 x 10 ⁻⁵	37

Tabelle 4.8: Berechnung der Abscheidungseffizienzen aus übertragener Ladungsmenge Q und der Masse des Zinkoxids in Abhängigkeit der KCl-Konzentration.

fizienzen. Wie schon aus den REM-Bildern vermutet werden konnte, steigt die Menge an abgeschiedenem ZnO von ungefähr 0.9 mg bei 0.1 M KCl auf 1.8 mg bei 3.4 M KCl. Gleichzeitig sinkt die geflossene Ladung von 51.8 C auf 11.5 C. Die Abscheidungseffizienzen bei Konzentrationen von 0.1 M KCl errechnen sich daraus auf etwa 4 %, und ist für ZnO-Abscheidungen ein ungewöhnlich niedriger Wert [68]. Die bei geringen Cl⁻-Konzentrationen abgeschiedenen Filme kann man daher am ehesten mit dem Szenario a) aus Abbildung 4.22 vergleichen. Je höher die Chlorid-Konzentrationen werden, desto höher wird die Abscheidungseffizienz. Bei 3.4 M KCl-Konzentration befinden sich die höchsten Werte von 37 %. Zusätzlich zu den ansteigenden Abscheidungseffizienzen lässt der Anstieg des lateralen Wachstums bei hohen Chlorid-Gehalten vermuten, dass sich die Abscheidung immer weiter Szenario b) annähert.

In Kapitel 4.1.4 wird erläutert, dass das laterale Wachstum der ZnO-Kristalle mit der Abscheidungsdauer sich nur unwesentlich verändert. Daraus wurde gefolgert, dass die laterale Ausdehnung auf das Anfangsstadium des Wachstumsprozesses beschränkt ist. Die in dieser Versuchsreihe gemachte Beobachtung, dass mit steigendem Gehalt an Chlorid-Ionen der Durchmesser der Stäbe zunimmt, bedeutet, dass die Chlorid-Ionen einen großen Einfluss auf die Entfaltung in den ersten Wachstumsschritten haben müssen. Diese führt dazu, dass in den ersten Stadien des Wachstums die Abscheidung sich sehr nahe an dem Zustand b) befindet. Im Verlauf der Abscheidung, wenn sich der Konzentrationsgradient ausbreitet, verschiebt sich die [OH⁻]/[Zn²⁺]-Rate wieder weiter zugunsten der Hydroxid-Bildung, also in Richtung Schema a). Daher beschränkt sich das laterale Wachstum der ZnO-Kristalle nur auf die kurze Phase am Anfang der Abscheidung wenn noch genügend Zink-Ionen nahe der Kathode vorhanden sind.

Die Ursache für das longitudinale Wachstum bei steigenden Chlorid-Gehalten ist bei den stei-

genden Abscheidungseffizienzen zu suchen. Diese müssen aus der Verringerung der Hydroxid-Bildungsrate resultieren, da immer mit konstanten Zn^{2+} -Konzentrationen gearbeitet wird. Eine einfache Methode die OH^- -Produktion zu verringern, ist ein weniger starkes Potential anzulegen was immer auch zu niedrigeren Strom-Antworten führt. Da bei allen Abscheidungen mit einem konstanten Potential gearbeitet wurde muss die Verringerung der Ströme eine Folge der erhöhten Chlorid-Konzentration sein. In der Literatur werden mehrere Faktoren diskutiert, die alle Auswirkungen auf die verringerten Bildungsraten haben können [67–69].

Ein beitragender Faktor, ist die geringere Löslichkeit von Sauerstoff bei steigender KCl-Konzentration [207]. Geringere Mengen an Sauerstoff im Elektrolyten führen dazu, dass dieser nicht mehr so schnell zur Elektrode diffundieren kann, um dort umgesetzt zu werden.

Eine weitere Ursache und vermutlich den größten Einfluss könnte eine Verschiebung der Gewichtigkeit der zwei Reaktionsmechanismen haben. Lincot et al. fand heraus, dass die Anzahl der übertragenen Elektronen bei der Sauerstoff-Reduktion an ZnO in 0.1 M KCl-Lösung bei ungefähr 3.4 liegt [208]. Betrachtet man den möglichen 2-Elektronen-Prozess (Gleichung 2.13) und den 4-Elektronen-Prozess (Gleichung 2.12, so liegt die Vermutung nahe, dass letzter unter diesen Abscheidungsbedingungen dominant ist. An anderer Stelle wurde berichtet, dass die Sauerstoffreduktion auf Metallen wie Silber [122] und Nickel [123] bei Anwesenheit von Chlorid-Ionen ausschließlich über den 2-Elektronen-Prozess abläuft. Es wurde daher vermutet, dass bei erhöhter KCl-Konzentration der kinetisch langsamer verlaufende 2 Elektronen-Prozess vermehrt abläuft, und dadurch eine signifikante Verringerung der Hydroxid-Bildung auftritt [68].

Wie groß der jeweilige Anteil der einzelnen vorgestellten Faktoren ist, kann zurzeit noch nicht gesagt werden. Eine Messung der bei der Reaktion übertragenen Elektronen, wie sie durch Lincot et al. durchgeführt wurden [208], bei hohen Chloridkonzentrationen könnte aber Aufschluss über den bevorzugten Reaktionsmechanismus geben.

Die Verringerung der Hydroxid-Bildung ist ein Faktor, weshalb die Abscheidungseffizienzen steigen. Es erklärt jedoch noch nicht, weshalb die Stäbe trotz gleich bleibender Zinkchlorid-Konzentration länger werden. Da dies nicht in der Literatur diskutiert wird, werden hier zwei Erklärungsansätze vorgestellt.

Zum Einen könnte das gebildete überschüssige Hydroxid in die Lösung diffundieren. Dort kann es mit Zn^{2+} reagieren, wodurch das Reaktionsprodukt sich nicht an der Arbeitselektrode

abscheidet. Bei immer größerer OH^- -Produktion wird es dadurch zunehmend unwahrscheinlicher, dass Zink-Ionen bis zur Elektrode diffundieren um dort zu reagieren. Das würde allerdings bedeuten, dass ab einem gewissen Punkt der Abscheidung festes ZnO ausfallen müsste. Dieses Verhalten wurde bei den Abscheidungen mit geringen Chlorid-Konzentrationen jedoch nicht beobachtet. Das kann daran liegen, dass die geringen Mengen sich noch im Elektrolyten lösen konnten oder so fein ausfielen, dass sie nicht bemerkt wurden.

Zum Anderen bedeutet eine hohe OH^- -Konzentration nahe der Elektrode ein Ansteigen des lokalen pH-Werts. Bei pH-Werten über 11 und Temperaturen von $70\text{ }^\circ\text{C}$ löst sich ZnO auf. Das könnte dazu führen, dass ein Teil des sich abscheidenden Zinkoxids wieder aufgelöst wird und so das Wachstum in die Länge gehemmt wird.

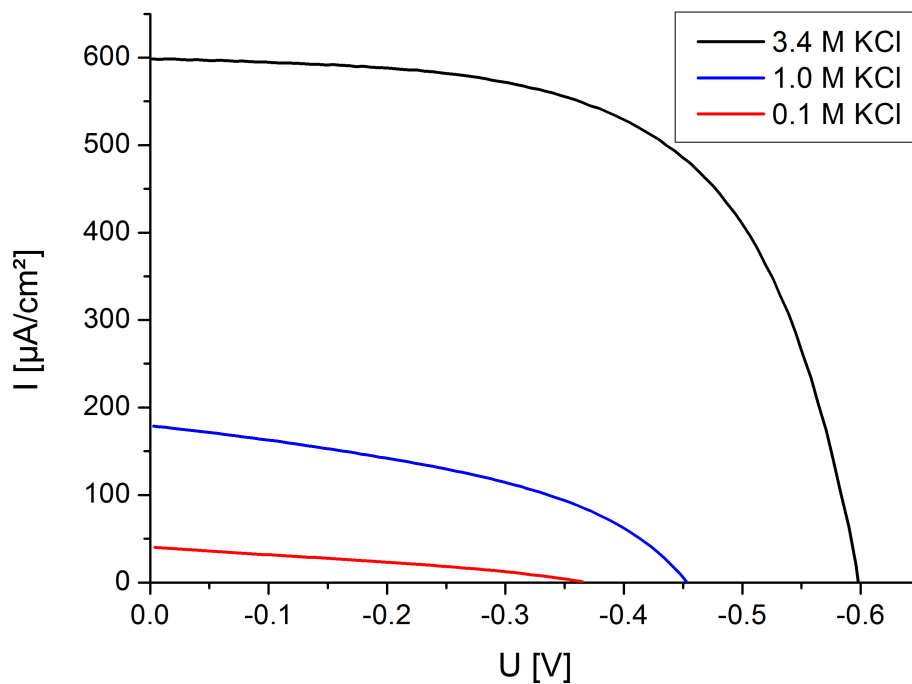


Abbildung 4.23: U/I-Kennlinien von DSSC mit flüssigem Elektrolyten aus D149-sensibilisierten ZnO -Nanostab-Filmen nach 16 Stunden Abscheidung bei unterschiedlicher KCl-Konzentration.

In Abbildung 4.23 sind die U/I-Kennlinien von drei Solarzellen gezeigt, deren ZnO -Nanostäbe bei unterschiedlichen KCl-Konzentration abgeschieden wurde. Die Kenndaten dieser Kurven sowie die Farbstoffbeladung der Filme sind in Tabelle 4.9 zusammengefasst. Ähnliche Verläufe

der U/I-Kurven wurden bereits in Kapitel 4.1.4.1 und Abbildung 4.10 beobachtet. Die dort gezeigten Ergebnisse der U/I-Kurven von Solarzellen, die unterschiedlich lange bei 3.4 M KCl-Konzentration abgeschieden wurden, weisen eine ähnliche Entwicklung im U_{oc} , I_{sc} , Füllfaktor und dem Wirkungsgrad auf.

So besitzen die 16 h bei 0.1 M KCl abgeschiedenen ZnO-Nanostab-Filme ähnliche photovoltaische Eigenschaften wie die 1 h bei 3.4 M KCl abgeschiedenen Filme. Die 16 h bei 1 M KCl hergestellten ZnO-Schichten kann man am ehesten mit den 12 h bei 3.4 M KCl abgeschiedenen Filmen vergleichen (siehe Tabelle 4.5). Beim Vergleich der Durchmesser und Längen dieser ZnO-Stäbe aus den Tabellen 4.3 und 4.7 wird deutlich, dass die photovoltaischen Eigenschaften der ZnO-Nanostab-Anordnungen nicht direkt von ihrer Struktur abhängen. Die 16 h bei 1 M KCl abgeschiedenen ZnO-Nanostäbe sind dünner und kürzer als die 12 h bei 3.4 M KCl hergestellten Stäbe. Das gleichen Erstere aber mit einer höheren Dichte wieder aus, wodurch sich beide in ihrer Farbstoffbeladung kaum unterscheiden. Die photovoltaischen Eigenschaften von ZnO-Nanostab-Schichten werden daher überwiegend durch die Beladung mit dem Sensibilisator bestimmt. Da die Farbstoffbeladung dann doch von der Struktur der Stäbe abhängt, sind lange ZnO-Stab-Anordnungen in einer hohen Dichte optimal für die Anwendung in Farbstoff-sensibilisierten Solarzellen geeignet.

In dieser Arbeit konnten die höchsten Farbstoffbeladungen mit den bei 3.4 M KCl-Konzentration abgeschiedenen ZnO-Stäben erreicht werden. Da aus diesen auch die besten Ergebnisse bei den Solarzellen-Messungen resultierten, wurde diese KCl-Konzentration für alle weiteren Untersuchungen als Standard gewählt.

Da die Entwicklung der photoelektronischen Parameter in Abhängigkeit von der Abscheidungsdauer bereits in den Kapiteln 4.1.4.1 bis 4.1.4.3 diskutiert wurde, und vergleichbare

c (KCl) /mol l ⁻¹	U_{oc} /mV	I_{sc} /μA cm ⁻²	FF	η /%	c[D149] nmol cm ⁻²
0.1	365	42	0.31	0.005	0.12
1.0	453	168	0.42	0.035	0.91
3.4	596	599	0.61	0.22	1.24

Tabelle 4.9: Berechnung der Wirkungsgrade und Füllfaktoren aus den gemessenen U/I-Kennlinien in Abbildung 4.23 sowie aus UV/VIS-Spektren errechnete Farbstoffbeladungen (siehe Kapitel 3.5.8.1).

Ergebnisse in Abhängigkeit der KCl-Konzentration erzielt wurden, werden diese im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter erläutert.

4.1.6 Reproduzierbarkeit

Um einen Überblick über die Reproduzierbarkeit der in den vorherigen Kapiteln dargestellten Ergebnisse zu bekommen, wurden 5 ZnO-Nanostab-Filme unter den gleichen Bedingungen abgeschieden ($U = -0.91$ V, $[KCl] = 3.4$ M, $[ZnCl_2] = 0.5$ mM, $T = 70$ °C), Farbstoffbeladungen über UV/VIS-Messungen ermittelt, als Solarzellen mit flüssigem Elektrolyten vermessen und die Strukturen im REM verglichen. Sowohl im Rasterelektronenmikroskop als auch bei den UV/VIS-Messungen konnten nur unwesentliche Unterschiede in Länge, Durchmesser und Farbstoffbeladung der ZnO-Schichten festgestellt werden. Die Abscheidung der ZnO-Stäbe konnte daher gut reproduziert werden.

Tabelle 4.10 zeigt die Ergebnisse der U/I-Messungen an den Solarzellen. Die Leerlaufspannung schwankte üblicherweise zwischen 589 und 596 mV und war damit einigermaßen konstant.

Der Kurzschlussstrom jedoch nahm Werte zwischen 568 und 652 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ an, obwohl in den UV-Messungen keine gravierenden Unterschiede in der Farbstoffbeladung festgestellt wurden. Die Ursache für die großen Unterschiede im I_{sc} müssen daher am Zusammenbau der Solarzellen liegen. Der flüssige Elektrolyt wird dabei durch ein kleines Loch in der Gegenelektrode durch ein vorher angelegtes Vakuum beim Belüften in das Innere der Solarzelle gesogen (siehe Kapitel 3.4.1). Das auf dem ZnO adsorbierte D149 zeigte jedoch eine geringe Löslichkeit in dem Elektrolyten. Es konnte festgestellt werden, dass beim Belüften sich der Farbstoff nahe des Bohrlochs vom ZnO gelöst hat. Je schneller der Belüftungsvorgang durchgeführt

	U_{oc} /mV	I_{sc} / $\mu\text{A cm}^{-2}$	FF	η /%
Maximum	596	652	0.61	0.22
Minimum	589	568	0.57	0.17
Ausreißer	585	417	0.50	0.05

Tabelle 4.10: Minimale und Maximale Werte bei der Vermessung von U/I-Kennlinien von 5 Solarzellen aus reproduzierbar hergestellten D149-sensibilisierten ZnO-Nanostab-Filmen mit flüssigem Elektrolyten.

wurde, desto größer war der Bereich, in dem sich kein D149 mehr auf dem ZnO befand. Bei der als „Ausreißer“ in Tabelle 4.10 gekennzeichneten Solarzelle wurde mit maximaler Geschwindigkeit belüftet, wodurch sich dort ein Großteil des Farbstoffs gelöst hatte. Dieser Lösungseffekt machte sich vor allem bei den Solarzellen bemerkbar, die ohnehin schon eine geringe Farbstoffbeladung aufwiesen, wie z.B. bei den in Kapitel 4.1.4.1 untersuchten kurz abgeschiedenen ZnO-Nanostab-Schichten sowie bei den mit niedriger KCl-Konzentration durchgeführten Abscheidungen in Kapitel 4.1.5. Trotz der Erkenntnis, dass möglichst langsam belüftet werden sollte, war es aufgrund der manuellen Steuerung und der fehlenden Einsicht in die Vakuumkammer der Glovebox nur schwer möglich den Zusammenbau der Solarzellen vollständig reproduzierbar zu gestalten. Je mehr Farbstoff auf den Filmen adsorbiert war, desto weniger machte sich jedoch dieser Lösungseffekt bemerkbar.

4.1.7 Zusammenfassung

In diesem Teil der Arbeit wurde gezeigt, dass, aufbauend auf den Veröffentlichung von Lévy-Clément et al., mit hoher Reproduzierbarkeit ZnO-Nanostäbe elektrochemisch abgeschieden werden konnten. Dabei konnte bestätigt werden, dass bei geeigneter Wahl der Abscheidungsparameter es möglich ist, die longitudinale und laterale Ausdehnung der ZnO-Stäbe gezielt zu steuern.

Mit der in dieser Arbeit verwendeten rotierenden Scheibenelektrode wurde der Einfluss der Rotationsgeschwindigkeit auf das Wachstum der ZnO-Nanostäbe näher untersucht. Es zeigte sich, dass mit der statischen Abscheidung frei stehende ZnO-Nanostäbe resultierten, wogegen eine Rotation der Elektrode zu sehr dicht gepackten Anordnungen der Stäbe führte.

Desweiteren wurde der Einfluss der elektrochemisch abgeschiedenen Keimschicht näher untersucht. Es zeigte sich, dass die Keimschicht bereits nach 2 min Abscheidung das Wachstum der ZnO-Stäbe dirigiert und so die Anzahl der Stäbe und damit die Oberfläche der ZnO-Schicht um einen Faktor von 4-5 erhöht. Es konnte zudem festgestellt werden, dass sich längere Abscheidungszeiten der Keimschicht positiv auf die Leistung der Solarzellen auswirken. Durch eine Rekombination zwischen Elektrolyt und FTO blockierende Funktion konnten Leerlaufspannungen und Füllfaktoren leicht angehoben werden.

Durch zwei Messreihen, eine mit unterschiedlich lange abgeschiedenen ZnO-Stäben und

eine mit variierender KCl-Konzentration, konnte der Einfluss der ZnO-Nanostab-Struktur auf die photoelektrischen Eigenschaften untersucht werden. Mit Hilfe von IMPS-, IMVS- und EIS-Messungen konnten unter anderem die Elektronen-Lebenszeiten und -Diffusionszeiten sowie der Elektronentransport-Widerstand R_t durch die ZnO-Stäbe, der Rekombinations-Widerstand R_{ct} und die elektrochemische Kapazität C_{μ} an der Grenzfläche zwischen ZnO und Elektrolyt bestimmt werden. Alle Parameter zeigten starke Abhängigkeiten von der Länge und der Farbstoffbeladung der ZnO-Stäbe.

Die ZnO-Nanostab-Anordnungen, die in den Anwendungen in Solarzellen die besten Ergebnisse im Rahmen dieser Arbeit lieferten, wurden auf einer 45 min Keimschicht, 16 h bei 3.4 M KCl- und 0.5 mM $ZnCl_2$ -Konzentration statisch abgeschieden. Mit diesen ZnO-Schichten konnten maximale Wirkungsgrade von ca. 0.2 % erzielt werden. Eine Verlängerung der ZnO-Stäbe und eine Erhöhung ihrer Anzahl pro cm^2 sollten aber noch weiter zu einer Verbesserung der Leistung in Farbstoff-sensibilisierten Solarzellen beitragen.

4.2 Hierarchischer Aufbau von ZnO-Nanostrukturen durch elektrochemische Abscheidung

4.2.1 Einleitung

Um hohe Wirkungsgrade bei Farbstoff-sensibilisierten Solarzellen zu erreichen, ist unter anderem eine große innere Oberfläche des Halbleitermaterials wichtig [20]. Die in Kapitel 4.1 untersuchten ZnO-Nanostäbe zeigen im Vergleich zu anderen nanostrukturierten ZnO-Schichten, wie z.B. nanoporöses ZnO, eine geringe innere Oberfläche (vergleiche Kapitel 2.3.3). Diese lässt sich zwar durch noch längere Abscheidungszeiten der Nanostäbe erhöhen, jedoch scheint diese Möglichkeit, in Hinsicht auf einen industriellen Prozess, wenig praktikabel zu sein. Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, die Oberfläche der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten ZnO-Nanostäbe in einer hierarchischen Struktur, mit darauf abgeschiedenem porösem ZnO zu vergrößern, und weiterhin die Vorteile der guten Zugänglichkeit in die Zwischenräume der ZnO-Nanostäbe zu nutzen. Zeitgleich zu diesen Untersuchungen veröffentlichte Yoshida et al. im Jahr 2010 eine hierarchisch aufgebaute ZnO-Struktur mit dem exakt gleichen Aufbau [74].

In diesem Kapitel sollten die hierarchischen ZnO-Strukturen eingehender bezüglich ihrer strukturellen und photoelektrischen Eigenschaften charakterisiert und mit den veröffentlichten Daten von Yoshida verglichen werden. Im Vordergrund soll dabei der Vergleich zu nanoporösen ZnO-Schichten stehen, die wie üblich auf ebenen FTO-Substraten ohne integrierte ZnO-Nanostäbe gewachsen sind. Dabei sollten vor Allem die Unterschiede in den Elektronentransport-Mechanismen betrachtet werden, um eine Aussage über den Nutzen der eingebauten ZnO-Stäbe machen zu können.

4.2.2 Elektrochemische Abscheidung von nano-porösen ZnO

Die porösen ZnO-Schichten wurden mit der rotierenden Scheibenelektrode bei 300 Umdrehungen pro Minute abgeschieden ($U = -910$ mV, $[KCl] = 0.1$ M, $[ZnCl_2] = 5$ mM, $T = 70$ °C). EosinY wurde als strukturgebendes Template in einer Konzentration von $80 \mu\text{M}$ zur Abscheidungslösung gegeben. Um die Vergleichbarkeit zu den ZnO-Nanostab-Filmen zu gewährleisten, wurden die poröse Schichten ebenfalls auf einer in Kapitel 4.1.3 beschriebenen 45

min Keimschicht aufgebracht. Die Abscheidungsdauer wurde zwischen 10, 20 und 30 Minuten variiert. Das EosinY wurde nach der Abscheidung in wässriger KOH-Lösung bei einem pH-Wert von 10.5 desorbiert.

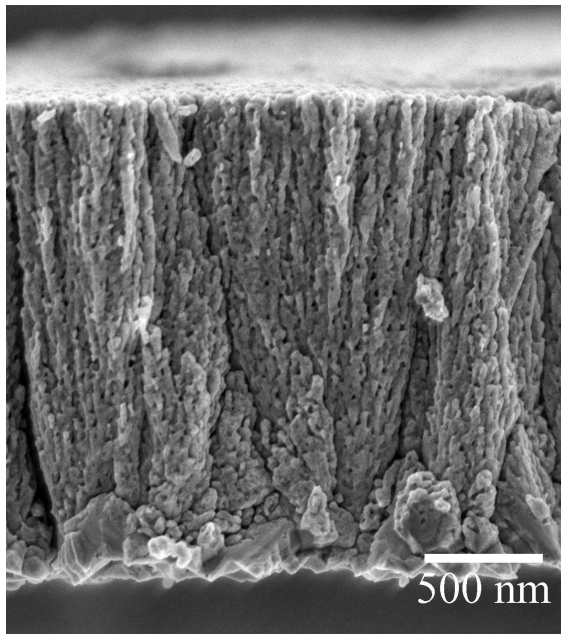


Abbildung 4.24: REM-Aufnahmen eines 30 Minuten elektrochemisch abgeschiedenen porösen ZnO-Films im Querschnitt.

Abbildung 4.24 zeigt die Seitenansicht einer typischen 30 min abgeschiedenen porösen ZnO-Schicht. Die Struktur und das Wachstum des Porensystems wurde in Kapitel 2.3.3 bereits betrachtet. Die Schichtdicken dieser porösen Filme liegen bei 0.7, 1.4 und 2.1 μm nach 10, 20 und 30 min.

Für den hierarchischen Aufbau des ZnO-Netzwerks wurden als Grundlage die ZnO-Nanostab-Anordnungen gewählt, die im Rahmen dieser Arbeit die besten Ergebnisse bei der Verwendung in Farbstoff-sensibilisierten Solarzellen lieferten (statisch, 16h, 3.4 M KCl). Die Abscheidung der porösen Schicht auf die ZnO-Stäbe wurde unter gleichen Versuchsbedingungen durchgeführt, wie bei den porösen Schichten auf flachen Substraten ohne Nanostäbe.

Abbildung 4.25 zeigt REM-Aufnahmen der erhaltenen hierarchischen ZnO-Strukturen in Übersichts- und Seitenansichten. Die poröse Struktur des aufgetragenen Zinkoxids, welche die dichten ZnO-Kristalle umgibt, ist in 4.25 b) zu erkennen. Die Ummantelung der ZnO-Nanostäbe erfolgte zwar gleichmäßig in alle Richtungen um die Stäbe, jedoch nicht homogen

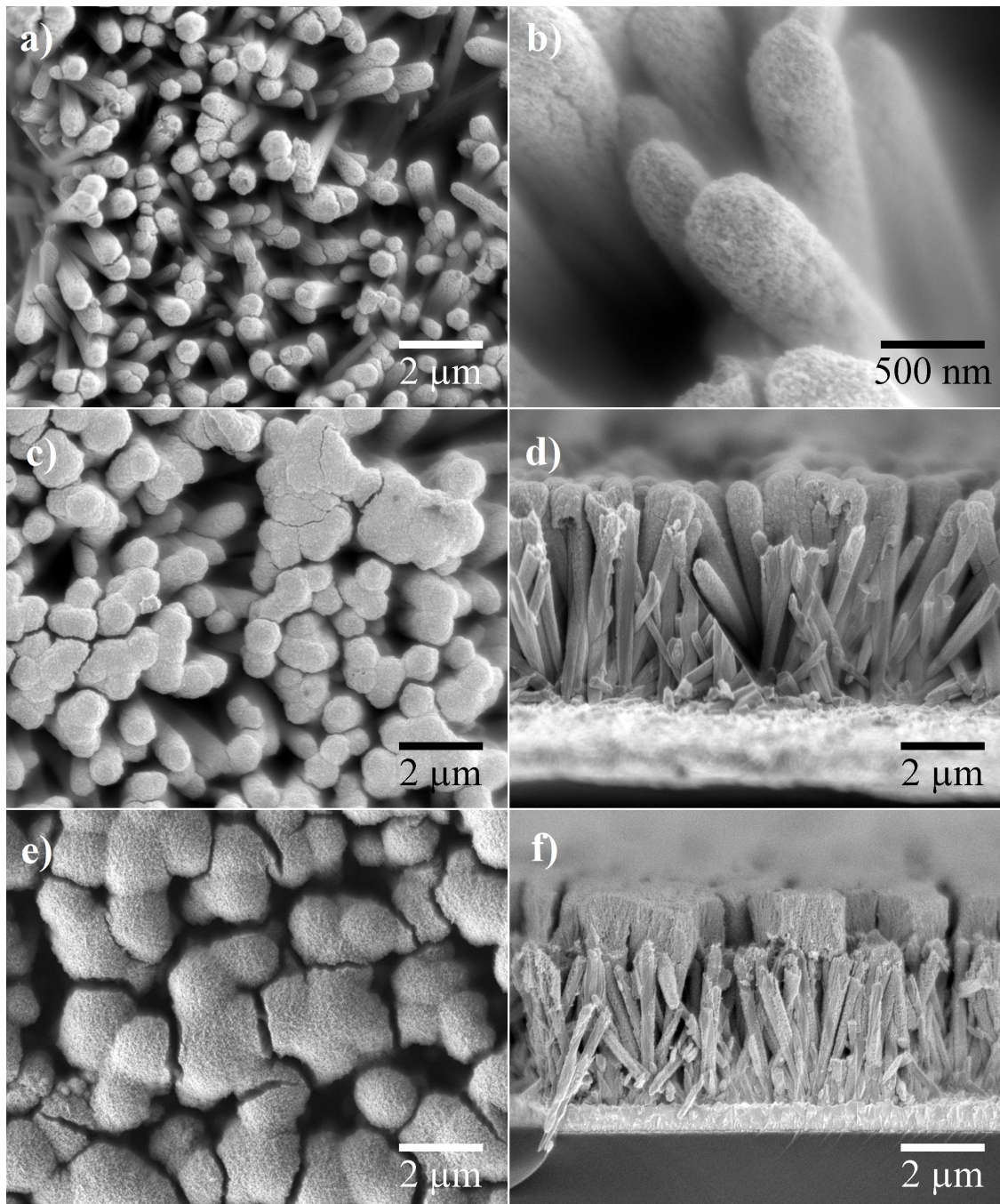


Abbildung 4.25: REM-Aufnahmen in Übersicht- und Seitenansichten von hierarchisch aufgebauten ZnO-Filmen. Als Grundlage dienen ZnO-Nanostäbe auf die a) & b) 10 Minuten, c) & d) 20 Minuten und e) & f) 30 Minuten nanoporöses ZnO abgeschieden wurde.

in der longitudinalen Ausdehnung. Die poröse Schicht ist im oberen Bereich der ZnO-Stäbe dicker gewachsen und nimmt in Richtung FTO-Substrat immer mehr ab, wobei die hexagonale Struktur der Stäbe wieder erkennbar wird. Das liegt wiederum daran, dass die Abscheidung bevorzugt an den leicht zu erreichenden Spitzen der Nanostäbe erfolgt.

Bei der Variation der Abscheidungsdauer der ZnO/EY-Hybridschicht wird festgestellt, dass das Wachstum solange gleichmäßig um die Stäbe erfolgt, bis diese die Zwischenräume im oberen Bereich der Schicht komplett ausfüllen. Nach 10 min Abscheidung (Abbildung 4.25 a) und b)) liegen die einzelnen ummantelten ZnO-Strukturen noch isoliert vor. Nach 20 min sind die einzelnen hierarchischen Strukturen zwar noch nicht verbunden, jedoch sind die porösen Schichten bereits so dick, dass zwischen den Stäben nur noch wenig Zwischenraum vorhanden ist (Abbildung 4.25 c) und d)). Größere Zwischenräume befinden sich dabei aufgrund der inhomogenen Abscheidung im unteren Bereich der ZnO-Schicht. Nach 30 min Abscheidung ist zu erkennen, dass die ZnO-Strukturen durch Ihre Ummantelung im oberen Bereich der Schicht verbunden sind, und dass weiteres poröses ZnO nur noch auf der geometrischen Oberfläche oberhalb der Nanostäbe abgeschieden wird (Abbildung 4.25 e) und f)). Diese oben aufgewachsene poröse Schicht hat bereits eine Schichtdicke von etwa $1 \mu\text{m}$ und ist nur an den Stellen unterbrochen, wo die Spitzen der ZnO-Nanostäbe aufgrund der zufälligen Orientierung sehr weit auseinanderliegen.

Erste Unterschiede zwischen den nanoporösen ZnO-Schichten (NPS, englisch: nano porous system) und den aus den ZnO-Nanostäben (ZNR, englisch: zincoxide nanorods) aufgebauten hierarchischen ZnO-Strukturen (ZNR + NPS) werden schon bei der Desorption des EosinY in der KOH-Lösung deutlich. Tabelle 4.11 zeigt die Desorptionszeiten $t_{\text{Desorption}}$ und die über die

	t_{NPS} /min	Q /C cm ⁻²	$t_{\text{Desorption}}$ /min	c [D149] /nmol cm ⁻²
NPS	10	0.9	25 -35	4.82
NPS	20	1.8	60 - 80	9.93
NPS	30	2.7	100 -140	14.69
ZNR + NPS	10	0.9	15-20	4.97
ZNR + NPS	20	1.8	35-45	10.37
ZNR + NPS	30	2.7	100-130	15.10

Tabelle 4.11: Dauer der EosinY-Desorption und aus UV/VIS-Messungen berechnete D149-Beladungen für poröse (NPS) und hierarchisch aufgebaute (ZNR + NPS) ZnO-Filme.

UV-Messungen ermittelten D149-Beladungen. Letztere zeigen, dass bei gleicher Abscheidungs-dauer, bzw. gleicher übertragener Ladung, auch ein ähnlich großes poröses Netzwerk bzw. gleiche innere Oberfläche entstanden ist. Dies ist später bei der Betrachtung der Leistungs-merkmale der Solarzellen sehr wichtig. Bei der Untersuchung der Desorptionszeiten bedeutet das, dass nach gleicher Abscheidungszeit und gleicher Porengröße auch eine ähnliche Menge an EosinY desorbiert werden muss. Die Desorptionszeit ist dabei die Zeit, die ein Film in der KOH-Lösung verbringen muss, bis dieser vollständig entfärbt ist. Da dieser Zeitpunkt sehr subjektiv mit Augenmaß bestimmt wurde, schwanken die ermittelten Desorptionszeiten zum Teil sehr stark. Trotz dieser Abweichungen sind aber klare Tendenzen zu sehen.

Im Allgemeinen desorbiert das EosinY schneller aus den hierarchialen ZnO-Strukturen als aus den rein porösen ZnO-Schichten. Die Erklärung hierfür kann nur aus den unterschiedlichen Strukturen der porösen Schichten erfolgen. Die Schichtdicken der rein porösen Filme liegen bei 0.7, 1.4 und 2.1 μm nach 10, 20 und 30 min. Durch die zusätzlichen ZnO-Stäbe in der hierarchischen Struktur verteilt sich das poröse Netzwerk auf eine größere Oberfläche, wodurch die effektiven Schichtdicken der porösen Ummantelung kleiner sind. Die Desorption des EosinY wird maßgeblich durch die Diffusion aus dem Porensystem limitiert, wodurch sich diese geringeren Schichtdicken des Porensystems positiv auswirken. Das gilt allerdings nur solange die Räume zwischen den Stäben nicht zugewachsen, sondern von allen Seiten noch frei zugänglich sind. Daher werden nach 30 min Abscheidungs-dauer, d.h. nach Bildung einer geschlossenen nanoporösen ZnO-Schicht bei den hierarchischen Strukturen, vergleichbare Desorptionszeiten beobachtet.

Um nähere Einblicke in die strukturellen Eigenschaften der hierarchischen ZnO-Strukturen zu bekommen, wurden diese mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie näher untersucht. Abbildung 4.26 zeigt die erhaltenen Diffraktogramme der XRD-Messungen an den drei untersuchten hierarchischen Strukturen (10, 20 und 30 min) und zum Vergleich das Diffraktogramm einer 30 min abgeschiedenen nanoporösen Schicht und eines ZnO-Nanostab-Substrats.

Alle gefundenen XRD-Reflexe können der hexagonalen Wurtzit-Modifikation des Zinkoxids [209] und der tetragonalen SnO_2 Phase des Substrats [210] (mit Sternchen markiert) zugeordnet werden. In allen Diffraktogrammen sind die (0002)-, (10 $\bar{1}$ 1)-, (10 $\bar{1}$ 2)- und (10 $\bar{1}$ 3)-Ebenen detektiert worden. Die höchste Intensität hat jeweils der 0002-Reflex. Im Vergleich zu einer ZnO-Pulverprobe mit Wurtzit-Modifikation, in der die Kristallorientierungen und damit die

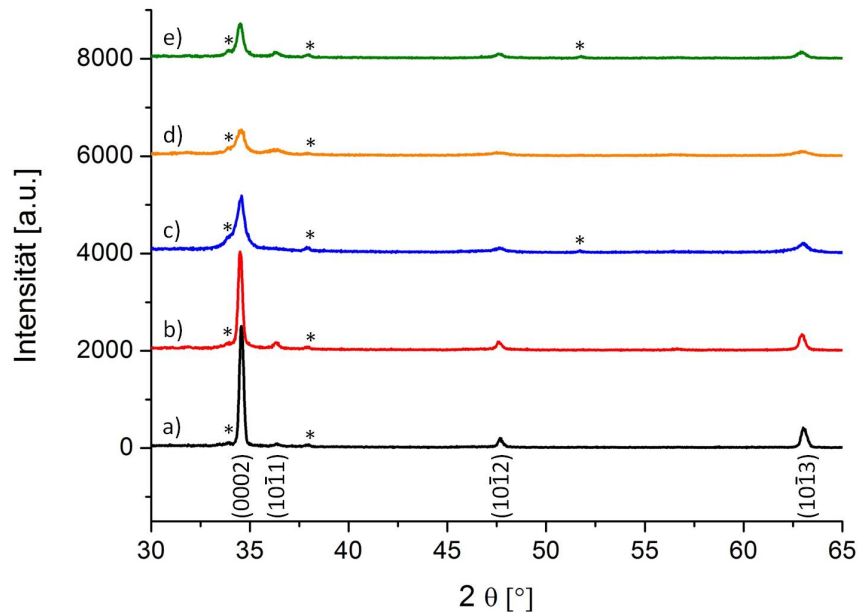


Abbildung 4.26: Röntgendiffraktogramme von a) einem ZnO-Nanostab-Film, einer hierarchischen ZnO-Struktur mit b) 10 min, c) 20 min und d) 30 min abgeschiedenem porösem ZnO und e) einem klassischen 30 min abgeschiedenen porösem ZnO-Film. Die Bravais-Miller-Indizes beziehen sich auf die hexagonale Wurtzit-Modifikation des Zinkoxids.

Intensitäten im XRD zufällig verteilt sind, bedeutet das, dass die (0001)-Ebene bevorzugt parallel zum Substrat orientiert ist. Die bevorzugte Wachstumsrichtung des Zinkoxids ist für alle untersuchten ZnO-Schichten entlang der c-Achse senkrecht zum Substrat. In der Literatur wurden zusätzlich noch Reflexe zur $(10\bar{1}0)$ - und $(11\bar{2}0)$ -Ebene sowohl bei nanoporösen als auch bei ZnO-Nanostab-Schichten gefunden [21, 71]. Diese haben jedoch allgemein sehr geringe Intensitäten und konnten daher bei diesen XRD-Messungen nicht detektiert werden.

Die Unterschiede zwischen den einzelnen Röntgendiffraktogrammen machen sich vor allem in den Intensitäten der Reflexe bemerkbar, welche allgemein mit zunehmendem porösen Anteil abnehmen und breiter werden. Die Abnahme der Intensitäten könnte durch mehr Streuung und weniger Reflexion der Röntgenstrahlen an dem porösen Material verursacht worden sein. So sind die Röntgendiffraktogramme d) und e) mit dem gleichen porösen Anteil kaum noch zu unterscheiden. Die Breite der Intensitäten ist mit der Kristallgröße verknüpft und kann über

die Scherrer-Gleichung beschrieben werden [200].

$$\Delta(2\theta) = \frac{K\lambda}{L \cos \theta_0} \quad (4.2)$$

$\Delta(2\theta)$ ist dabei die volle Halbwertsbreite des Reflexes, K der Scherrer-Formfaktor mit einem Wert von ungefähr 1, λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung, θ_0 der Beugungswinkel gemessen im Bogenmaß und L die Ausdehnung des Kristalls senkrecht zu den Netzebenen des Reflexes. Je breiter die Reflexe also sind, desto kleiner sind die Kristalle. Das würde in diesem Fall bedeuten, dass in den porösen Filmen die einzelnen ZnO-Kristallite in den Wänden kleiner sind als in den ZnO-Nanostäben.

Yoshida et al. untersuchte die hierarchischen Strukturen mit Hilfe von SAED-Messungen (englisch: selected area electron diffraction) am Transmissions-Elektronenmikroskop. Es wurde festgestellt, dass das poröse ZnO der Ummantelung eine identische kristallographische Orientierung wie die ZnO-Stäbe aufwies [74]. Ob sich die kristallographische Orientierung in den hier untersuchten Proben ändert ist ausschließlich durch den Vergleich der verschiedenen Intensitäten innerhalb eines Röntgendiffraktogramms möglich. Sollte also eine identische kristallographische Orientierung vorliegen so müssten die Intensitätsverhältnisse aller in Abbildung 4.26 gezeigten Diffraktogramme konstant bleiben. Beim Vergleich der 0002- und der $10\bar{1}1$ -Reflexe, fällt jedoch auf, dass sich das Verhältnis von a) nach d) bzw. e) immer weiter zugunsten des $10\bar{1}1$ -Reflex verschiebt. Zwar hat der 0002-Reflex immer noch deutlich höhere Intensitäten, was für ein epitaxiales Wachstum der porösen Schicht spricht, allerdings bedeutet dies, dass die kristallographische Orientierung der porösen Schicht nicht exakt dieselbe ist, wie die der ZnO-Nanostäbe. In den porösen Schichten liegen die kleinen ZnO-Kristallite also weniger geordnet vor, als in den ZnO-Nanostäben.

Auf der einen Seite bestätigen die hier gezeigten Diffraktogramme, das von Yoshida et al. beobachtete epitaxiale Wachstum der porösen Schicht auf den ZnO-Nanostäben. Auf der anderen Seite konnte hier gezeigt werden, dass die kristallographische Orientierung aber nicht vollständig identisch ist, wie in der Veröffentlichung dargestellt wurde.

4.2.3 Auswertung der U/I-Kurven

Unterschiede zwischen porösen und hierarchischen Strukturen sollten bei Ihrer Verwendung in den Farbstoff-sensibilisierten Solarzellen auftreten. Dazu wurden mit diesen U/I-Kennlinien aufgenommen und IMPS-, IMVS- und EIS- Messungen durchgeführt.

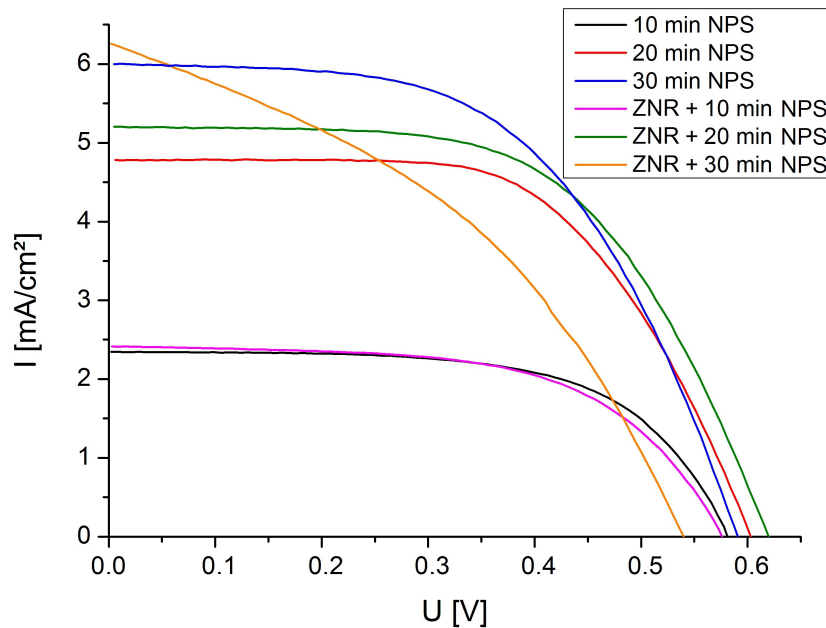


Abbildung 4.27: U/I-Kennlinien von D149-sensibilisierten Solarzellen mit flüssigem Elektrolyten aus hierarchisch aufgebauten ZnO-Filmen (ZNR + NPS) und porösem ZnO-Schichten (NPS).

Der Zuwachs der Oberfläche und der damit verbundene Anstieg in der Farbstoffbeladung (Vergleiche Tabelle 4.11) sollten sich positiv auf die Wirkungsgrade der Solarzellen auswirken. Abbildung 4.27 zeigt die U/I-Kennlinien der vermessenen Solarzellen mit flüssigem Elektrolyt. Die aus den U/I-Kurven errechneten Werte sind in Tabelle 4.12 zusammengefasst.

Die Ergebnisse der Solarzellen mit den hierarchischen ZnO-Strukturen werden mit denen der porösen Filme verglichen. Ob die poröse Schicht auf ZnO-Stäben oder direkt auf der Keimschicht aufgewachsen ist, scheint für kurze Abscheidungszeiten kaum eine Rolle für die Effektivität der Solarzelle zu spielen. Vergleicht man die U/I-Kennlinien der beiden 10 min abgeschiedenen Filme so sind nur geringe Unterschiede im U_{oc} und im I_{sc} bemerkbar. Die Abweichungen von 5 mV und $0,1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ liegen im Toleranzbereich der Reproduzierbarkeit.

	t_{NPS} /min	Q /C cm ⁻²	U_{oc} /mV	I_{sc} /mA cm ⁻²	FF	η /%
NPS	10	0.9	578	2.3	0.63	0.87
NPS	20	1.8	597	4.8	0.61	1.78
NPS	30	2.7	588	6.0	0.56	2.03
ZNR + NPS	10	0.9	573	2.4	0.60	0.84
ZNR + NPS	20	1.8	615	5.2	0.59	1.93
ZNR + NPS	30	2.7	536	6.2	0.40	1.38
ZNR			596	0.6	0.61	0.22

Tabelle 4.12: Berechnung der Wirkungsgrade und Füllfaktoren aus den gemessenen U/I-Kennlinien in Abbildung 4.27.

Da die Füllfaktoren der Solarzellen mit der hierarchischen Struktur auch nur unwesentlich schlechter sind, ergeben sich nahezu identische Wirkungsgrade. Nach 20 min abgeschiedener poröser Schicht sind die Abweichungen zwischen den Solarzellen etwas größer. Der U_{oc} ist bei der geschichtet aufgebauten Solarzelle größer und auch der I_{sc} ist um 0.4 mA/cm² höher. Das führt trotz des wiederum etwas geringeren Füllfaktors zu einem höheren Wirkungsgrad von 1.93 % zu den 1.78 % der aus der reinen porösen Schicht aufgebauten Solarzelle. Diese Abweichung lässt sich jedoch mit der nicht vollständig übereinstimmenden Farbstoffbeladung und den üblichen Schwankungen im U_{oc} vernachlässigen. Bei der Erhöhung von 10 auf 20 min Abscheidungsdauer verdoppelt sich in beiden Systemen der I_{sc} , da auch die Oberfläche und damit die Farbstoffbeladung sich verdoppelt. Die Erhöhung im I_{sc} wirkt sich auch direkt positiv auf den U_{oc} aus (Erklärung siehe Kapitel 4.1.3). Der Füllfaktor nimmt etwas ab, was für eine leichte Erhöhung an Rekombinationsreaktionen spricht.

Beim Vergleich der Ergebnisse der Solarzellen mit jeweils 30 min abgeschiedener poröser Schicht ergibt sich jedoch ein vollkommen anderes Bild. Im Vergleich zu den 20 min abgeschiedenen Filmen sinkt bei beiden Strukturen der U_{oc} , der I_{sc} erhöht sich lediglich um einen Faktor von 1.2. Aufgrund der Farbstoffbeladung ist allerdings bei letzteren ein Faktor von 1.5 zu erwarten. Wo bei den Solarzellen aus porösem ZnO mit steigender Schichtdicke und Farbstoffbeladung der Wirkungsgrad ansteigt, so ist bei den hierarchischen Strukturen ein massiver Abfall im U_{oc} auf 536 mV, im Füllfaktor auf 0.40 und dem daraus resultierenden Wirkungsgrad zu beobachten. Die Kurzschlussströme der Solarzellen und die UV-Auswertung deuten darauf hin, dass die beiden Systeme zwar eine vergleichbare Beladung mit D149

haben, dass diese aber in der hierarchischen Struktur nicht so effektiv genutzt werden kann. Die Ursache muss im Zusammenwachsen der Zwischenräume und dem danach erfolgten Aufwachsen der porösen Schicht auf die hierarchiale ZnO-Struktur liegen.

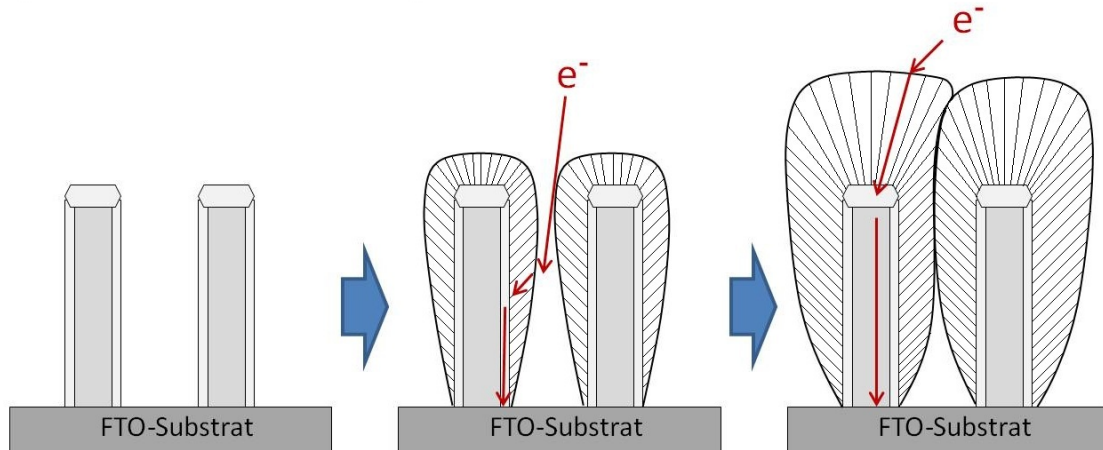


Abbildung 4.28: Schematische Darstellung des Wachstums der porösen ZnO-Schicht auf ZnO-Nanostäben und möglicher Elektronentransport. Die Abscheidungszeit steigt von links nach rechts an.

Ein ähnliches Verhalten der photoelektrischen Parameter von zusammengewachsenen und freistehenden hierarchischen Strukturen wurde auch von Yoshida et al. gefunden. In Abbildung 4.28 ist schematisch das Wachstum der porösen ZnO-Schicht auf ZnO-Nanostäben gezeigt. In a) und b) sind die Zwischenräume zwischen den einzelnen Strukturen noch frei zugänglich, wogegen die ZnO-Netzwerke in c) in Kontakt miteinander treten. Beim klassischen Wachstum des porösen Netzwerks auf ebenen Oberflächen wie zum Beispiel FTO ist das Porensystem senkrecht zum Substrat orientiert und daher von oben leicht zugänglich. Yoshida et al. vermuteten, dass die Poren einer hierarchischen Struktur, von einer anderen hierarchischen Struktur blockiert oder schwerer zugänglich für den Elektrolyten werden, wenn diese in Kontakt miteinander treten. Daher sind isolierte hierarchische Strukturen effizienter als verbundene Netzwerke [74].

Um diese Vermutung zu verifizieren, wurden im Rahmen dieser Arbeit die Abläufe in den hierarchischen ZnO-Strukturen, über die Untersuchung des Elektronentransports in den Halbleiterschichten, durch IMPS-, IMVS- und EIS-Messungen betrachtet.

4.2.4 Auswertung der IMPS- und IMVS- Messungen

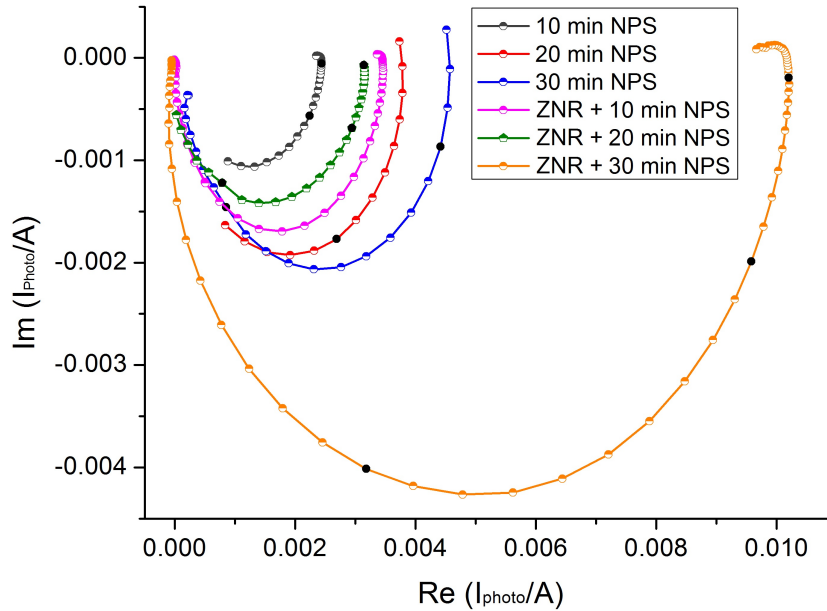


Abbildung 4.29: Nyquist-Diagramme aus IMPS-Messungen an DSSC aus porösen (NPS) und hierarchisch aufgebauten (ZNR + NPS) ZnO-Filmen.

Die Abbildungen 4.29 und 4.30 zeigen die Ergebnisse der IMPS- und IMVS Messungen an den Farbstoff sensibilisierten Solarzellen mit porösen und hierarchisch aufgebauten ZnO-Schichten in Form von Nyquist-Diagrammen. In Abbildung 4.29 macht sich die erhöhte Farbstoffbeladung und die dadurch insgesamt größere Anzahl von photogenerierten Elektronen in dem Durchmesser der Halbkreise bemerkbar.

Aus den Nyquist-Diagrammen wurde die Diffusionszeit τ_D und die Lebensdauer τ_n der Elektronen sowie die Sammeleffektivität in der Halbleiterschicht berechnet.

Die zusammengefassten Ergebnisse der Berechnungen sind in Tabelle 4.13 dargestellt. Die Elektronen-Diffusionszeit nimmt bei den Solarzellen mit porösen ZnO-Filmen von 0.04 ms zu 0.21 ms bei höheren Schichtdicken zu. Dies ist mit der zunehmenden Schichtdicke der porösen Schicht zu erklären. Die erwartete Erhöhung des Diffusionskoeffizienten aufgrund der höheren Farbstoffbeladung scheint jedoch nicht ins Gewicht zu fallen (vergleiche Kapitel 4.1.4.2).

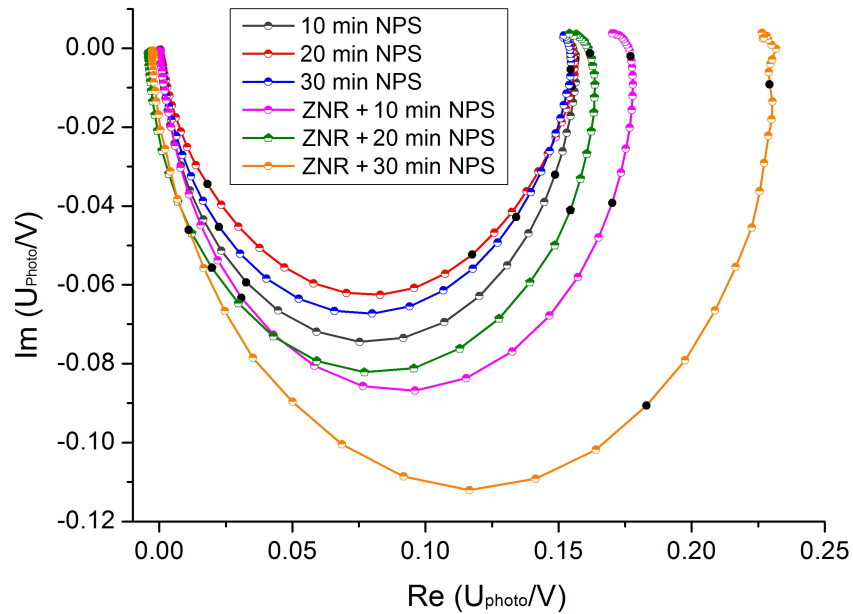


Abbildung 4.30: Nyquist-Diagramme aus IMVS-Messungen an DSSC aus porösen (NPS) und hierarchisch aufgebauten (ZNR + NPS) ZnO-Filmen.

	t_{NPS} /min	Q /C	τ_{D} /ms	τ_{n} /ms	Sammeleffektivität /%
NPS	10	0.9	0.04	3.4	99.0
NPS	20	1.8	0.10	7.6	98.7
NPS	30	2.7	0.21	4.7	95.5
ZNR + NPS	10	0.9	0.38	3.5	89.3
ZNR + NPS	20	1.8	0.27	4.3	93.6
ZNR + NPS	30	2.7	0.27	8.3	96.8
ZNR			0.37	8.4	95.6

Tabelle 4.13: Aus IMPS- und IMVS-Messungen berechneten Diffusionszeiten τ_{D} , Lebenszeiten τ_{n} und Sammeleffektivitäten der Solarzellen aufgebaut aus porösen ZnO-Schichten (NPS), hierarchischen ZnO-Strukturen (ZNR + NPS) und ZnO-Nanostäben (ZNR).

Die Elektronen-Diffusionszeiten in den hierarchischen ZnO-Filmen sind im Allgemeinen länger als die Zeiten durch die rein porösen Schichten. Bei diesen Strukturen hat man durch die längeren Diffusionswege aufgrund der Nanostäbe immer relativ lange Transportzeiten, im Vergleich zu den dünneren porösen Schichten ohne Stäbe, die aber bei Abscheidung von mehr porösem ZnO relativ gleich bleiben, da sich die Schichtdicke des Films kaum ändert. Hier wirkt sich die Erhöhung der Farbstoffbeladung durch eine leichte Verringerung der Diffusionszeit von 0.38 auf 0.27 ms positiv aus. Dass die Diffusionszeit von dem 20 min zu dem 30 min hierarchischen-Film nicht weiter abnimmt, liegt daran, dass ein Teil der Elektronen zusätzlich die oben aufgewachsene poröse Schicht durchqueren müssen.

Die Unterschiede in den zwei untersuchten ZnO-Systemen werden besonders im Bereich der kurz abgeschiedenen porösen Schichten deutlich. Je größer der Anteil des porösen Netzwerks wird, desto geringer wirkt sich der Einfluss der ZnO-Stäbe beim Elektronentransport aus. Der abnehmende Trend der Diffusionszeiten bei den hierarchischen Strukturen, könnte aber dafür sprechen, dass der Elektronentransport durch die ZnO-Nanostäbe schneller abläuft als in porösen ZnO-Schichten. Ein direkter Vergleich durch IMPS-Messungen ist aber in diesen Messungen nicht möglich, da die Filme zwar die gleiche Farbstoffbeladung aufweisen, die Schichtdicken der Filme sich jedoch unterscheiden.

Die Lebenszeit der Elektronen schwankt in dieser Messreihe zwischen 3.4 ms und 8.3 ms. Dabei nehmen die Lebenszeiten der Elektronen sowohl in den hierarchischen als auch in den porösen ZnO-Filmen zunächst zu. Bei den 30 min abgeschiedenen porösen ZnO-Schichten ist allerdings ein Abfall zu beobachten wohingegen die Lebenszeit der hierarchischen Struktur wieder steigt. Aufgrund des steigenden Farbstoffgehalts und der damit erhöhten Elektronenkonzentration im ZnO, ist jedoch eine allgemeine Abnahme der Lebensdauer, durch eine erhöhte Anzahl an Rekombinationsreaktionen zwischen photogenerierten Elektronen im ZnO und Redox-Elektrolyt zu erwarten. Dass dieser Trend in den ZnO-Schichten nicht zu sehen ist, deutet darauf hin, dass die Lebenszeiten in dieser Messreihe einer starken Streuung unterliegen.

Die starke Streuung der Lebenszeiten wirkt sich, durch die nahezu konstanten Diffusionszeiten bei den hierarchischen Strukturen, negativ auf deren Sammeleffektivitäten aus, so dass der dort zu sehende Trend keine Aussage besitzt.

Die starken Änderungen der Diffusionszeiten der Elektronen in den porösen ZnO-Schichten

lassen aber für diese Filme eine Interpretation zu. Es ergeben sich Sammeleffektivitäten von 99.0 % bei ca. $0.7 \mu\text{m}$ dicken Schichten und 95.5 % bei ca. $2.1 \mu\text{m}$ dicken Filmen. Das heißt, dass prozentual weniger Elektronen den Rückkontakt erreichen. Die durch die höhere Farbstoffbeladung resultierende insgesamt höhere Anzahl von photogenerierten Elektronen im Film sorgt jedoch dafür, dass trotzdem viele Elektronen den Rückkontakt erreichen. In den U/I-Kurven resultiert dieses Verhalten darin, dass der I_{sc} zwar steigt, aber nicht in gleichem Maße wie die Farbstoffbeladung (vergleiche Kapitel 4.2.3). Das bedeutet, dass es einen Punkt geben muss, in dem die Erhöhung der Schichtdicke der porösen ZnO-Schicht nicht zu einer weiteren Verbesserung des Wirkungsgrads führt. Yoshida et al. erreichte dieses Maximum bei einer Schichtdicke von ca. $10 \mu\text{m}$ mit Wirkungsgraden von bis zu 5.6 % bzw. 6.24 % [20, 24].

Die Beobachtung des Einbruchs der Füllfaktoren und des niedrigen U_{oc} beim Zusammenwachsen der porösen Schicht zwischen den ZnO-Stäben der hierarchischen Struktur konnte mit diesen Messungen allerdings nicht erklärt werden. Das liegt daran, dass die IMPS- und IMVS-Messungen unter optimalen Bedingungen bei Leerlauf- bzw. Kurzschlussbedingungen erfolgten. Die Gründe könnten aber durch Impedanzmessungen zu finden sein, da diese im ganzen Potentialbereich der Solarzellen erfolgen.

4.2.5 Auswertung der EIS- Messungen

Welchen Einfluss die veränderte Struktur des Zinkoxid-Netzwerks im Vergleich zu normalen porösen Schichten auf Elektronen-Transport- und Rekombinations-Widerstände und Kapazitäten hat, wurde anhand der EIS-Messungen untersucht. Dabei sollte auch festgestellt werden, welche Veränderungen durch das Zusammenwachsen der hierarchischen Strukturen auftreten.

In Abbildung 4.31 sind die Messergebnisse von Solarzellen mit den verschiedenen hierarchischen Strukturen und nanoporösen ZnO-Schichten als Nyquist-Diagramme bei einer konstanten Spannung von 400 mV dargestellt. In 4.31 a) ist lediglich der zweite Halbkreis im niedrigen Frequenzbereich zu sehen. Dieser wird mit zunehmendem Anteil an porösem ZnO immer kleiner, unabhängig davon ob dieses auf FTO oder auf ZnO-Kristallen aufgewachsen ist. Der erste Halbkreis wird erst in der Vergrößerung des Graphen im Bereich der hohen Frequenzen in Abbildung 4.18 b) sichtbar. Die Messkurven der hierarchischen Struktur sind zu größeren Werten im Realteil verschoben. Zudem ist der Verlauf dieser Kurven beim Übergang

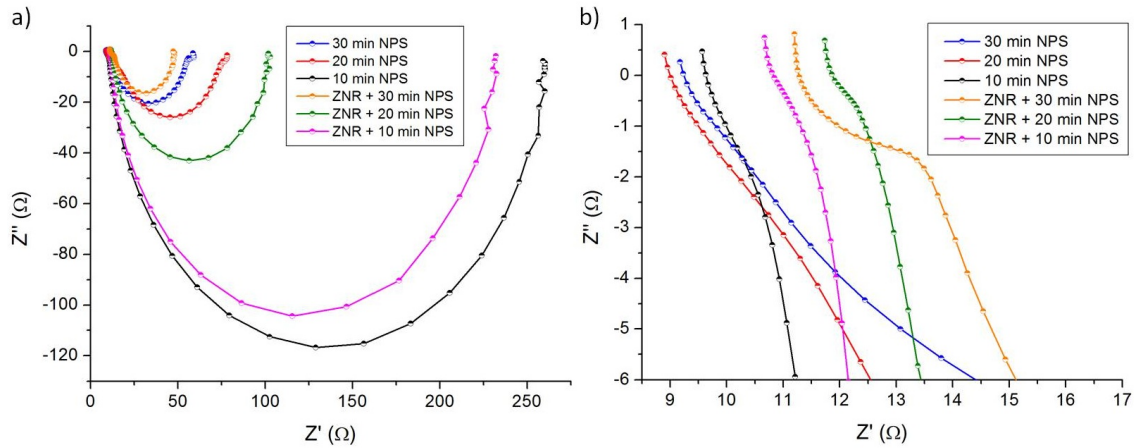


Abbildung 4.31: Nyquist-Diagramme aus EIS-Messungen unter Belichtung bei 400 mV an DSSC mit porösen und hierarchialen ZnO-Strukturen. a) Gesamtansicht und b) Vergrößerung im Bereich der hohen Frequenzen.

in den zweiten Halbkreis insgesamt viel steiler als die der vergleichbaren Strukturen die nur aus nano-porösen ZnO bestehen.

Für die Auswertung dieser Messreihen wurde wieder das in Abbildung 4.17 gezeigt Ersatzschaltbild verwendet um den Verlauf der Kurven zu simulieren. Die Erläuterungen dazu wurden bereits in Kapitel 4.1.4.3 gegeben. Der Serienwiderstand R_s der beiden Rückkontakte, der Widerstand der Gegenelektrode R_{Pt} , die elektrochemische Kapazität C_{Pt} zwischen der Platin-Gegenelektrode und dem Elektrolyten sowie dem Constant Phase Element bewegten sich in den gleichen Größenordnungen wie bei den Messungen an ZnO-Nanostab-Substraten und sind ebenfalls in Kapitel 4.1.4.3 zu finden. Die unterschiedlichen Verläufe der Nyquist-Diagramme sind somit nur durch die Vorgänge innerhalb der ZnO-Halbleiterschicht zu erklären.

In Abbildung 4.32 sind die aus den EIS-Messungen ermittelten Werte für den Elektronentransport-Widerstand R_t , Rekombinations-Widerstand R_{ct} und elektrochemische Kapazität C_{μ} in Abhängigkeit des angelegten Potential im Bereich zwischen 300 mV und U_{oc} gezeigt.

Abbildung 4.32 a) zeigt die Entwicklung des Elektronentransportwiderstands bei den Solarzellen mit nanoporösem Zinkoxid und b) von den Solarzellen mit hierarchischen Strukturen. Wie bereits in der Literatur beschrieben fällt der Transportwiderstand bei den nanoporösen ZnO-Zellen in Richtung negativer Potentiale monoton ab [203, 204] (Erläuterung siehe Kapitel 4.1.4.3). Die Schichtdicke der Elektrode wurde zur Vergleichbarkeit der Ergebnisse bei der

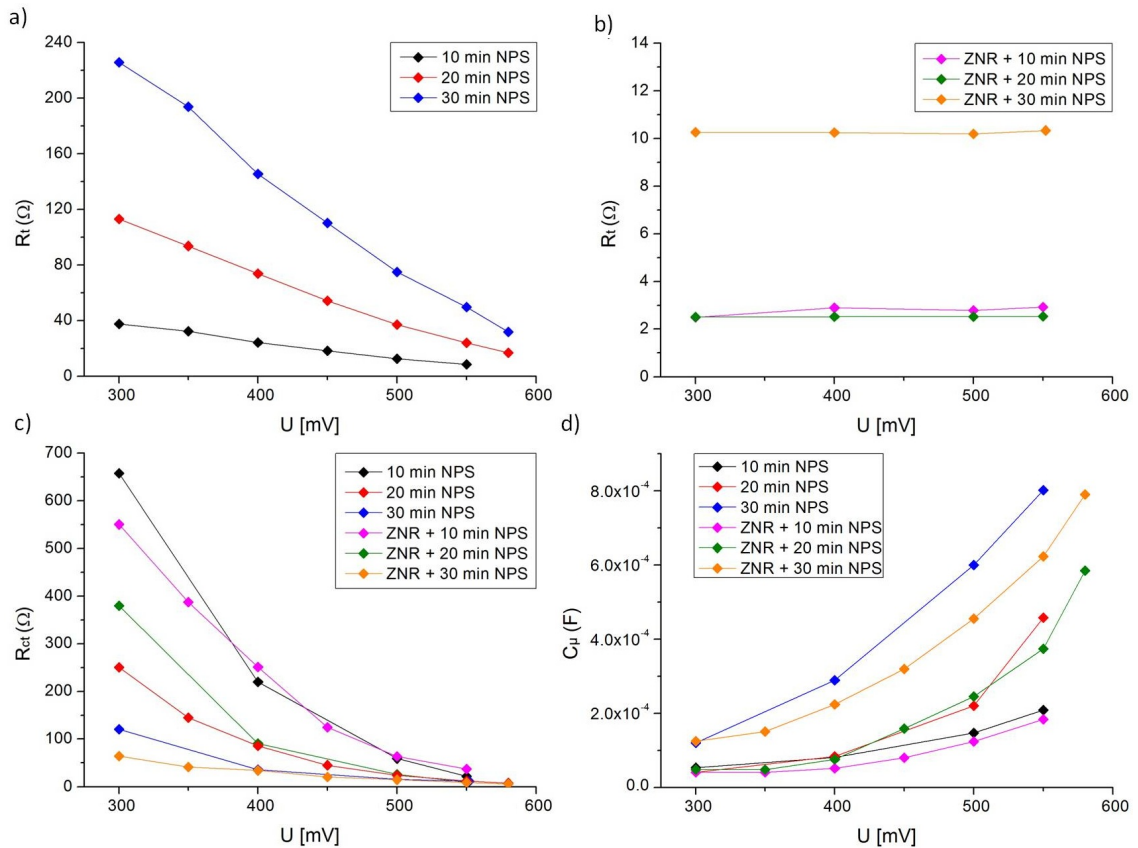


Abbildung 4.32: Aus den Nyquist-Diagrammen ermittelte Werte für a) & b) Elektronentransport-Widerstand R_t , c) Rekombinations-Widerstand R_{ct} und d) elektrochemische Kapazität C_μ an der Grenzfläche zwischen dem Halbleiter und dem Elektrolyten in Abhängigkeit der angelegten Spannung.

Auswertung für alle Filme wieder gleich 1 gesetzt, was bedeutet, dass die gezeigten Parameter jeweils für den gesamten Film gelten. Daher ergibt sich, dass die Werte für R_t sich bei doppelter bzw. dreifacher Schichtdicke auch ungefähr verdoppeln bzw. verdreifachen. Hier liegt auch eine Ursache für die Erhöhung des Gesamtwiderstands der Zelle in Richtung kleinerer Potentiale.

Die Solarzellen, in denen ZnO-Nanostäbe die Grundlage bilden, zeigen dagegen den in Kapitel 4.1.4.3 beschriebenen potential-unabhängigen Verlauf, der auch bei ZnO-Nanostab-Substraten ohne poröses ZnO beobachtet wird [22, 161]. Bei der Betrachtung der drei Graphen in Abbildung 4.32 b) wird deutlich, dass zwischen den isolierten hierarchischen Strukturen und den verbundenen unterschieden werden muss. Der Transportwiderstand liegt im Fall der

beiden isolierten ZnO-Strukturen zwischen 2.5Ω und 2.9Ω und liegt damit in der gleichen Größenordnung, wie die Transportwiderstände von ZnO-Nanostab-Substraten ohne poröses ZnO. Der Transportwiderstand erhöht sich im Falle der verbundenen ZnO Struktur auf ca. 10.2Ω . Das lässt sich mit einem Blick auf das Schema in Abbildung 4.28 erklären. Einige Elektronen müssen zusätzlich durch die oben aufgewachsene nanoporöse Schicht wandern um zu den Nanostäben zu gelangen.

Vergleicht man die Ergebnisse von 4.32 a) und b) miteinander so ist der positive Einfluss der kristallinen ZnO-Stäbe auf den Elektronentransport zu erkennen. Trotz höherer Schichtdicke liegen die R_t -Werte für die hierarchischen Zellen deutlich niedriger. Das würde die in Kapitel 4.2.4 gemachte Vermutung bestätigen, dass der Elektronentransport durch die ZnO-Nanostäbe schneller abläuft als in porösem ZnO mit bei vergleichbarer Schichtdicke der Substrate. Desweiteren bedeutet die Potentialunabhängigkeit des Transportwiderstands, dass der Elektronentransport zum Rückkontakt in den hierarchischen Strukturen überwiegend durch die Nanostäbe erfolgt. Dieser Vorteil im Elektronentransport bei den hierarchischen Strukturen fällt jedoch bei der Leistung der Solarzellen nicht ins Gewicht, wie der Vergleich in den U/I-Kurven gezeigt hat.

Die Entwicklung des Rekombinations-Widerstands R_{ct} zwischen der ZnO-Schicht und dem Elektrolyten ist in Abbildung 4.32 c) dargestellt. Wie auch schon in Kapitel 4.1.4.3 beobachtet, steigt der Rekombinations-Widerstand bei allen Zellen in Richtung positiver Potentiale an. Der Anstieg ist jedoch bei der hierarchischen zusammengewachsenen Struktur am geringsten ausgeprägt. R_{ct} sollte desweiteren mit zunehmender Oberfläche und Farbstoffbeladung immer geringer werden. Die beiden Filme mit 30 min porös abgeschiedenen ZnO weisen aber nur einen geringen Unterschied in ihrer Farbstoffbeladung auf (vergleiche Tabelle 4.11). Dass der Anstieg im Rekombinationswiderstand aber bei den hierarchischen Strukturen so gering ist, deutet auf ein hohes Maß an Rekombinationsreaktionen hin, was die Ursache für den geringen Füllfaktor und den niedrigen U_{oc} sein kann.

Abbildung 4.32 d) ist der Verlauf der elektrochemischen Kapazität C_μ an der Grenzfläche zwischen dem Halbleiter und dem Elektrolyten in Abhängigkeit des Potentials zu sehen. Wie in Kapitel 4.1.4.3 erläutert ist C_μ proportional zur Elektronendichte und müsste daher ähnliche Werte für die Strukturen mit gleich lang abgeschiedenem ZnO bzw. gleicher Farbstoffbeladung ergeben. Im Falle der ZnO-Filme mit 10 und 20 min porös abgeschiedenem ZnO stimmen

die Kapazitäten auch weitestgehend überein. Die hierarchischen ZnO Filme mit 30 min porös abgeschiedenem ZnO weisen jedoch geringere Werte im C_{μ} auf als die vergleichbaren porösen Schichten ohne integrierte ZnO-Nanostäbe.

Wie sind nun die geringeren Werte des R_{ct} und der C_{μ} bei den zusammengewachsenen hierarchischen Strukturen im Vergleich zu den rein porösen ZnO-Strukturen zu erklären? Geht man von der Annahme von Yoshida et al. aus, dass die Poren in der hierarchischen Struktur blockiert werden oder schlechter zugänglich sind, so ist eine Interpretation der Messwerte möglich. Durch die sehr schnell ablaufenden elektrischen Prozesse in einer Solarzelle, könnte eine schlechtere Zugänglichkeit der Poren für den Redox-Elektrolyten darin resultieren, dass es in diesen Poren zu einer Verarmung von I^- kommt, wodurch die Farbstoffmoleküle am ZnO nicht mehr regeneriert werden können. Diese dann positiv geladenen Farbstoffmoleküle bilden dann ein attraktives Ziel für photogenerierte Elektronen zum rekombinieren. Dadurch sinken der Rekombinationswiderstand und die elektrochemische Kapazität des Films.

Dieses Ergebnis unterstützt die Annahme, dass durch das Zusammenwachsen einzelner hierarchischer Strukturen die Poren schlechter zugänglich werden, und somit der Farbstoff in diesen verbundenen Netzwerken nicht so effizient ausgenutzt werden kann. Dass diese Poren jedoch nicht komplett blockiert werden, wird aus anderen Versuchsergebnissen ersichtlich. Zum Einen würde sich eine vollständige Blockierung negativ auf die Desorption des EosinY auswirken. Da die Abscheidungsdauer bei poröser und hierarchischer Struktur, mit jeweils 30 min porösem ZnO, sich nicht unterscheiden und sich beide Filme komplett entfärbt hatten, müssen die Poren zugänglich sein. Desweiteren würde eine fehlende Zugänglichkeit der Poren sich bei der Adsorption des D149 bemerkbar machen. Dass aber eine gleiche Farbstoffbeladung erzielt werden konnte, spricht ebenfalls für eine Zugänglichkeit der Poren.

Es ist also festzuhalten, dass durch das Zusammenwachsen der hierarchischen Systeme die Zugänglichkeit der Poren beeinträchtigt wird. Für die langsam ablaufenden Prozesse der EosinY-Desorption (ca. 2 h) und der D149-Adsorption (1h) hat dies keine Auswirkungen. Für die sehr schnell ablaufenden Prozesse in einer Solarzelle hat die schlechtere Porenzugänglichkeit für den nachströmenden Redox-Elektrolyten aber einen negativen Einfluss.

4.2.6 Zusammenfassung

In diesem Teil der Arbeit wurde erfolgreich eine hierarchische Struktur aus einem nanoporösen ZnO-Netzwerk auf ZnO-Nanostäben hergestellt. Es wurde im Vergleich zu konventionellen porösen Schichten, die auf FTO gewachsen sind, festgestellt, dass die Desorptionszeit des strukturgebenden EY aus dem Porensystem schneller abläuft solange die hierarchisch aufgebauten Stäbe unabhängig voneinander vorliegen. Ein Zusammenwachsen der Strukturen macht diesen Vorteil zunichte und wirkt sich zudem in einer drastischen Verschlechterung in der Leistung der Solarzelle aus. EIS-Messungen an den porösen und hierarchischen ZnO-Schichten bestätigten zudem die von Yoshida et al. gemachte Annahme, dass die Poren in der hierarchischen Struktur beim Zusammenwachsen schlechter zugänglich werden, was sich negativ auf die schnellen elektrischen Abläufe in einer Solarzelle, in Form von vermehrten Rekombinationsreaktionen, auswirkt. Eine vollständige Blockierung dieser Poren konnte jedoch, durch Messungen der Farbstoffbeladung und des EosinY-Desorptionsverhaltens, widerlegt werden.

Zudem konnte über die Messungen der Elektronen-Diffusionszeiten und des Transportwiderstands durch die ZnO-Schichten festgestellt werden, dass der Elektronentransport in ZnO-Nanostäben schneller abläuft als in porösen ZnO-Schichten. Dieser Vorteil wird in den hierarchischen Strukturen umgesetzt, indem die Elektronen dort überwiegend durch die ZnO-Stäbe zum Rückkontakt wandern. Unglücklicherweise macht sich dieser Vorteil nicht in der Leistung der Solarzellen bemerkbar. Daraus kann geschlossen werden, dass es wichtiger ist die Rekombinationsreaktionen innerhalb der Solarzellen zu minimieren, anstatt den Elektronentransport weiter zu verbessern.

Um Solarzellen mit höherer Leistung aus hierarchischen Strukturen zu bauen, müsste der vorhandene Raum zwischen den ZnO-Nanostäben weiter vergrößert werden. Dadurch könnte mehr poröses ZnO abgeschieden werden, ohne dass dieses zusammenwächst. Dazu müssten längere Stäbe mit geringerem Durchmesser hergestellt werden.

4.3 Sensibilisierung von ZnO-Strukturen mit PbS-Nanopartikeln

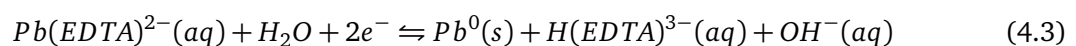
4.3.1 Einleitung

Um eine Alternative zu dem in dieser Arbeit verwendeten D149-Farbstoff zu untersuchen, sollte versucht werden PbS als Sensibilisator auf die ZnO-Schichten aufzubringen. Dadurch sollten einige Probleme, die durch die in Kapitel 4.1.6 und 4.4 erläuterte Löslichkeit des D149 in organischen Lösungsmitteln entstanden sind, ausgeglichen werden. In der Literatur finden sich verschiedene Verfahrensweisen um PbS auf ZnO aufzubringen (vergleiche Kapitel 2.4). Die am häufigsten verwendete SILAR-Methode [166, 167] (englisch: successive ionic layer adsorption and reaction), aber auch die zyklische elektrochemische Abscheidung [182] sollten in dieser Arbeit verwendet werden. Ein Schwerpunkt soll dabei auf der Frage liegen, ob es zudem möglich ist PbS in dünnen Schichten auch in die hier untersuchten hierarchischen und porösen ZnO-Filme einzubauen.

4.3.2 Zyklische elektrochemische Abscheidung von PbS

Die zyklische elektrochemische Abscheidung von dünnen PbS-Schichten auf ebenen Substraten wurde bereits 1999 von Saloniermi et al. beschrieben [182]. Für diese Abscheidung wurden in dieser Arbeit die als Standard definierten ZnO-Nanostab-Schichten verwendet. An diese wurde analog der Literatur ein Dreieckspotential angelegt. Mit einer Scangeschwindigkeit von 1 V/s wurde bei -1.4 V beginnend das Potential linear auf -0.2 V erhöht und dann wieder linear auf -1.4 V gesenkt [300 rpm, 0.1 M EDTA, 0.2 M Essigsäure, pH = 8.5, 90 °C]. Um die optimale Größe und Menge der abgeschiedenen PbS-Partikel zu bestimmen wurde die Zahl dieser Durchgänge, bzw. Zyklen, zwischen 50 und 500 variiert.

Einen typischer, dem in den Veröffentlichungen ähnlicher, U/I-Verlauf während der Abscheidung ist in Abbildung 4.33 gezeigt. In der Umgebung des geringsten Potentials (U_1) wird der in der Abscheidungslösung vorliegende $[\text{Pb}(\text{EDTA})]^{2-}$ -Komplex nach folgender Gleichung an der Elektrode zu Pb^0 reduziert [182].



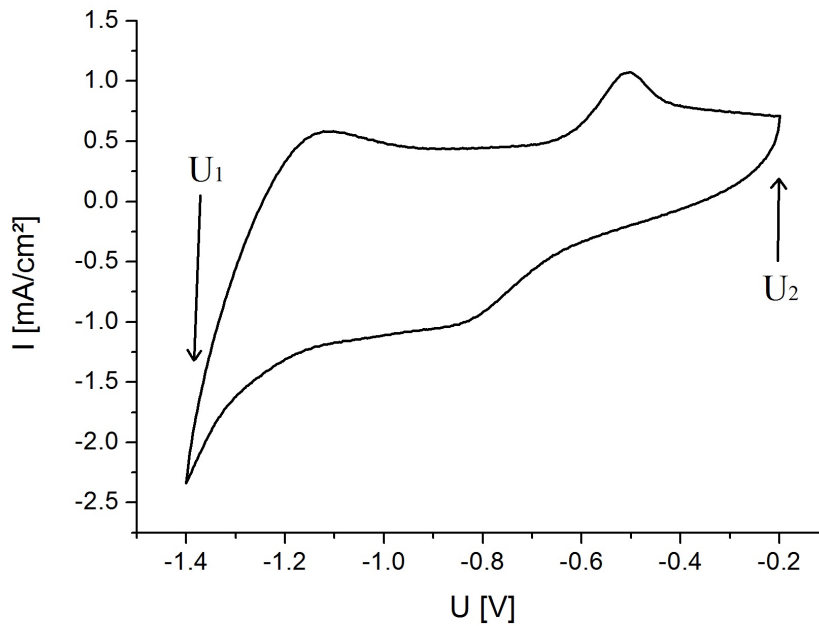
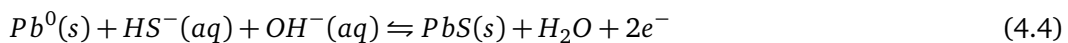


Abbildung 4.33: Zyklovoltammogramm während der zyklischen elektrochemischen Abscheidung von PbS mit einer Scangeschwindigkeit von 1 V/s.

Während des Rückscans wird Pb^0 wieder oxidiert und reagiert mit dem gelösten S^{2-} zu PbS welches sich an der Elektrode ablagert.



Schon nach wenigen Zyklen zeigten die ZnO-Filme eine leichte hellbraune Farbe, nach 250 Zyklen waren sie braun und nach 500 Zyklen hatte das ZnO bereits eine schwarze Farbe angenommen.

In Abbildung 4.34 a) und b) sind ZnO-Nanostäbe gezeigt, die mit 250 und 500 Zyklen beschichtet wurden. Es ist zu sehen, dass sich auf den ZnO-Nanostäben einzelne PbS-Partikel abgeschieden haben. Diese nehmen bei erhöhter Zahl an Durchgängen nicht in Anzahl, sondern überwiegend in ihrem Durchmesser zu. Daraus lässt sich schließen, dass die Anzahl der entstehenden Partikel in der Keimbildungsphase in den ersten Zyklen festgelegt wird.

In der Arbeit von Saloniermi et al. wurden Scan-Geschwindigkeiten von 10 V/s eingesetzt.

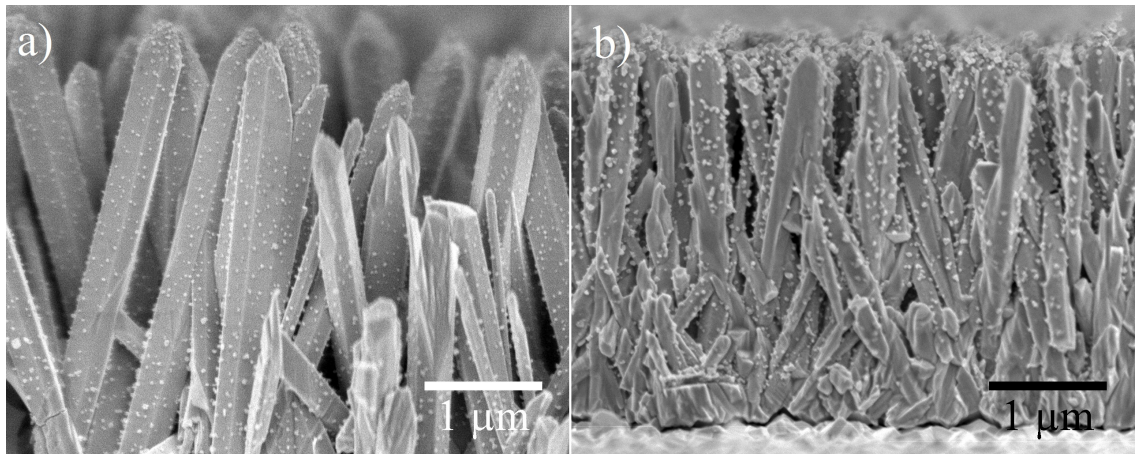


Abbildung 4.34: REM-Aufnahmen von ZnO-Nanostäben nach a) 250 und b) 500 Zyklen elektrochemischer PbS-Abscheidung.

Daraus resultierten dichte Schichten von Nanopartikeln. Geringere Scangeschwindigkeiten von 0.1 und 1 V/s führten dazu, dass das PbS schlecht an dem SnO_2 -Substrat haftete. An dem in dieser Arbeit verwendeten Potentiostaten konnten lediglich maximale Scan-Geschwindigkeiten von 1 V/s eingestellt werden. Eine dadurch schlechte Adhäsion der PbS-Partikel an ZnO konnte in dieser Arbeit aber nicht festgestellt werden. Da laut Literatur auch kein Zusammenhang zwischen Keimbildung und Scangeschwindigkeit besteht [182], ist es wahrscheinlich, dass aufgrund der größeren Oberfläche im Vergleich zu ebenen SnO_2 -Schichten, durch diese Methode keine abgeschlossenen Schichten von PbS-Partikeln auf ZnO-Nanostäben erzeugt werden können.

Durch hochauflösende REM-Aufnahmen konnten die Abmessungen der in dieser Arbeit abgeschiedenen Partikel abgeschätzt werden. Die Partikel-Größe unterlag innerhalb aller Proben jedoch starken Schwankungen. So hatten die Partikel nach 250 Zyklen Durchmesser zwischen 20 und 40 nm und nach 500 Zyklen durchschnittlich 60 nm. Die optimale Größe von PbS-Partikeln für die Verwendung in einer Solarzelle wurde jedoch mit 2.4 und 6.4 nm bestimmt [211], in Abhängigkeit des Elektrolyten. Bei diesen Größen variiert die Bandlücke des Bleisulfids zwischen 2.11 eV und 0.76 eV. Üblicherweise werden PbS-Nanopartikel über Ligandenhüllen stabilisiert. Diese liegen in dieser Form der Abscheidung jedoch nicht vor, womit die schnelle Aggregation der abgeschiedenen PbS-Partikel erklärt werden kann. Um in diese Größenregion mit dieser Methode zu gelangen, müssten ca. 50 oder weniger Zyklen

gefahren werden. Aufgrund der oxidierenden Wirkung des I^-/I_3^- -Redox-Paares (Erläuterungen siehe Kapitel 2.4) und der geringen Menge an PbS-Sensibilisator zeigen die aus diesen Filmen gebauten Solarzellen keine Leistung.

4.3.3 Präparation von dünnen PbS-Schichten durch SILAR

Die Beschichtung der ZnO-Schichten mit PbS wurde mit der SILAR-Methode durchgeführt [177]. In dieser Arbeit wurden analog zur Literatur die ZnO-Filme nacheinander für jeweils 1 min in 0.02 M Pb^{2+} -Methanol-Lösung ($\geq 99.5\%$), Methanol, 0.02 M S^{2-} -Methanol-Lösung und wieder Methanol positioniert und anschließend an der Luft getrocknet [166, 167]. Ein solcher Durchgang wird als ein SILAR-Zyklus definiert. Die Dicke der PbS-Schicht kann somit durch die Anzahl der SILAR-Zyklen variiert werden. Eine Variation der Adsorptions- und Spülzeiten konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr realisiert werden.

Im ersten Schritt adsorbiert Pb^{2+} auf der Oberfläche des Zinkoxids. Der folgende Spülschritt mit Methanol ist wichtig, da überschüssiges Pb^{2+} abgeführt werden muss, um später dünne PbS-Schichten ohne Aggregation von PbS-Partikeln zu erhalten. Im dritten Schritt reagiert S^{2-} mit Pb^{2+} zu PbS, welches sich aufgrund seiner geringen Löslichkeit direkt an der Elektrode ablagert. Im letzten Spülschritt sollten wiederum überschüssige ungebundene S^{2-} -Ionen aus den Zwischenräumen des Zinkoxids entfernt werden.

In der Literatur sind bereits Veröffentlichungen zu finden, in denen PbS-sensibilisierte ZnO-Nanostäbe als Solarzellen vermessen wurden. Dort wurden 5 bis 6 Durchgänge als optimale Anzahl von SILAR-Zyklen ermittelt [166]. Für die Überprüfung dieses Befundes wurden die als Standard definierten ZnO-Stab-Filme mit jeweils 4, 5 und 6 SILAR-Zyklen behandelt.

Abbildung 4.35 b) zeigt REM-Aufnahmen von ZnO-Stäben, die mit 5 SILAR-Zyklen beschichtet worden sind. Im Vergleich mit Abbildung 4.35 a) ist zu sehen, dass die ZnO-Stäbe homogen von allen Seiten mit einer dünnen Schicht PbS-Partikel ummantelt worden sind. Aus den REM-Aufnahmen lässt sich zunächst nicht auf eine Aggregation der PbS-Partikel schließen. Um diese aber definitiv auszuschließen, müssten hochauflösendere Aufnahmen betrachtet werden.

Untersuchungen von porösen ZnO-Filmen und von den in Kapitel 4.2 vorgestellten hierarchischen Strukturen mit PbS oder anderen anorganischen Sensibilisatoren sind bisher nicht

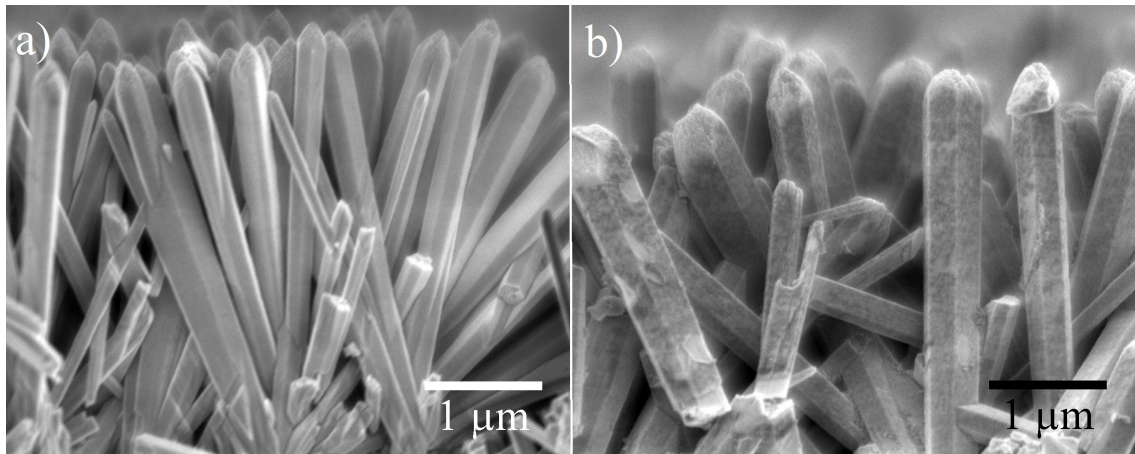


Abbildung 4.35: REM-Aufnahmen von a) ZnO-Nanostäben und b) ZnO-Nanostäben nach 5 SILAR-Zyklen.

veröffentlicht worden. Daher wurden diese Filme ebenfalls mit der oben beschriebenen SILAR-Methode beschichtet. Die Filme zeigten jedoch ein anderes Verhalten während der Zyklen. Während die ZnO-Nanostab-Filme erst nach 4-5 Durchgängen eine kräftige braune Farbe bekommen haben, so ist diese bei den ZnO-Strukturen mit hohem porösem Anteil (30 min), durchaus schon nach dem ersten Durchgang vorhanden. Da die 10 min porös abgeschiedenen Filme erst nach dem zweiten Durchgang eine hellbraune Farbe angenommen hatten, wurde diese Anzahl der Zyklen für alle Filme mit porösem Anteil verwendet. Die Bestimmung des PbS-Gehalts in den ZnO-Filmen über EDXS-Messungen wird in Kapitel 4.3.3.2 gezeigt.

Abbildung 4.36 zeigt die in der Transmission gemessenen UV/VIS-Spektren der PbS-sensibilisierten ZnO-Filme. Aufgrund von starken Reflexionen und Streustrahlungen zeigen alle Spektren einen starken Untergrund. Lediglich das Absorptionsspektrum der unbeschichteten ZnO-Nanostäbe zeigt eine deutliche Absorptionskante im UV/VIS-Spektrum. Die Bandlückenenergie kann direkt im Messprogramm des UV-Spektrometers über die Kubelka-Munk-Funktion berechnet werden [201]. Die Bandlückenenergie errechnet sich auf 3.37 eV, was genau dem veröffentlichten Wert für ZnO entspricht [212]. Die Absorptionsspektren der ZnO-Stäbe und hierarchischen ZnO-Filme hingegen zeigen ein breites Absorptionsverhalten über den gesamten sichtbaren Spektralbereich (400 - 800 nm), wodurch die braune Farbe der Filme erklärt werden kann. Die Intensität der Absorption nimmt allgemein mit steigendem Anteil an porösem ZnO zu, was für eine größere Menge an adsorbiertem PbS spricht. Zudem zei-

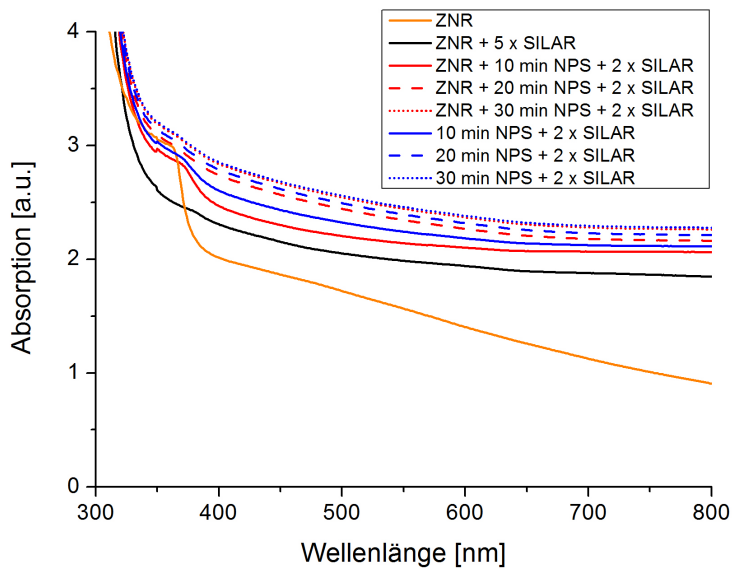


Abbildung 4.36: UV/VIS-Spektren von ZnO-Nanostäben (ZNR), ZnO-Nanostäben, die mit 5 SILAR-Zyklen beschichtet wurden, porösen ZnO-Schichten (NPS) und hierarchischen ZnO-Strukturen (ZNR + NPS), die jeweils mit 2 SILAR-Zyklen behandelt worden sind

gen die porösen Filme höhere Absorptionsintensitäten als die vergleichbaren hierarchischen Strukturen, was bedeutet, dass in letzteren ein geringerer Teil an PbS-Partikeln abgeschieden wurde.

Die Spektren und die Farbe der Filme deuten darauf hin, dass die Größe der Partikel sich nicht im einstelligen Nanometerbereich befindet, und dass daher deren Absorptionskante außerhalb des Messbereichs liegen könnte. Desweiteren ist zu vermuten, dass die PbS-Nanopartikel keine definierte Größe haben, sondern ein Gemisch aus verschiedenen großen Teilchen vorliegt.

4.3.3.1 Auswertung der U/I-Kennlinien

Die über das SILAR-Verfahren PbS-sensibilisierten ZnO-Filme sollten nun auf ihre Funktionalität in Solarzellen untersucht werden. Es zeigte sich jedoch bei den ersten Versuchen, dass der verwendete Redox-Elektrolyt nicht optimal geeignet für Anwendungen in PbS-sensibilisierten Solarzellen ist. Beim Befüllen der Solarzellen mit dem Elektrolyten kam es zu einem Zersetzungsprozess in dem PbS von dem I^-/I_3^- -Redoxpaar oxidiert wird, was die Zellen innerhalb

weniger Minuten ihre dunkel braune Farbe verlieren ließ. Diese Reaktion des am häufigsten genutzten und effektivsten Redoxpaares ist eines der größten Probleme bei der Forschung an QDSSCs, da für die wenigsten Sensibilisatoren ein geeigneter Elektrolyt bekannt ist. Lee et al. veröffentlichten jedoch 2009 mit einem eigens synthetisierten Kobalt-Komplex $[\text{Co}(\text{o-phen})_3]^{2+/3+}$ eine Alternative zum I^-/I_3^- -Redoxpaar, welches auch in PbS-sensibilisierten Solarzellen verwendet wurde [167].

Dieser Kobalt-Komplex ist allerdings nur schwer zugänglich und konnte daher im Rahmen dieser Arbeit nicht für die Vermessung der Zellen verwendet werden. Um dennoch die PbS-sensibilisierten Filme als Solarzellen mit flüssigem Elektrolyten vermessen zu können, wurde analog der Literatur die Konzentration des I^-/I_3^- -Redoxpaares im Elektrolyten halbiert [166]. Den Zersetzungsprozess von PbS wurde dadurch nicht verhindert, sondern nur in geringem Maße verlangsamt.

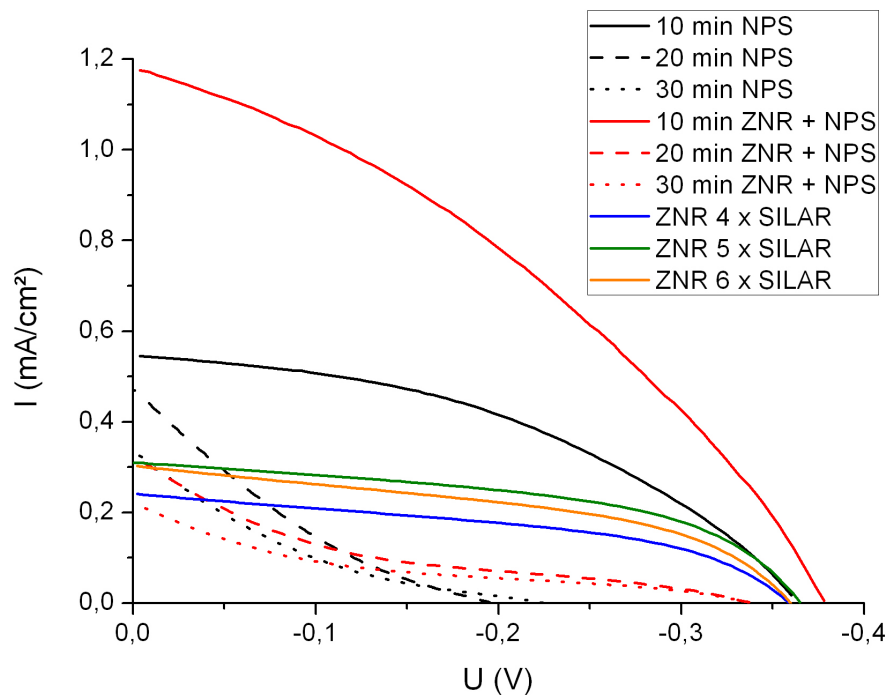


Abbildung 4.37: U/I-Kennlinien von PbS-sensibilisierten Solarzellen mit flüssigem Elektrolyten aus porösen (schwarze Kurven), hierarchisch aufgebauten (rote Kurven) und Nanostab-ZnO-Filmen.

Abbildung 4.37 zeigt die U/I-Kennlinien der untersuchten PbS-QDSSCs. Die aus den Kurven

errechneten Werte für die Leerlaufspannung, den Kurzschlussstrom, dem Füllfaktor und dem Wirkungsgrad sind in Tabelle 4.14 zusammengefasst.

Zunächst werden die Ergebnisse der Solarzellen betrachtet, die ZnO-Nanostäbe als Basis haben und mit 4 bis 6 SILAR-Zyklen beschichtet wurde. Die Leerlaufspannung ist bei diesen Zellen nahezu konstant im Bereich zwischen 359 und 365 mV, wobei der mit 5 Zyklen beschichtete ZnO-Film knapp das beste Ergebnis liefert. Damit liegen diese Solarzellen unter den 410 mV, die mit dem Kobalt-Komplex-Elektrolyten erreicht wurden, was an dem höheren Redoxpotential des $[\text{Co}(\text{o-phen})_3]^{2+/3+}$ -Komplexes liegt (vergleiche Abbildung 2.3).

Der Kurzschlussstrom steigt von $241 \mu\text{A cm}^{-2}$ bei 4 Zyklen auf 310 bzw. $302 \mu\text{A cm}^{-2}$ bei dem mit 5 bzw. 6 Zyklen beschichteten Film an. Das zeigt, dass die Oberfläche der Zinkoxid-Stäbe erst nach 5 SILAR-Zyklen vollständig mit PbS-Partikeln belegt ist. Die mit 5 und 6 Zyklen beschichteten ZnO-Nanostäbe zeigen nur geringe im Rahmen der Reproduzierbarkeit variierende Parameter.

Dies unterstützt die in der Literatur veröffentlichten Ergebnisse, dass 5 bis 6 SILAR-Durchgänge notwendig sind, um ZnO-Nanostäbe vollständig mit PbS zu beschichten. Die in dieser Arbeit erzielten Wirkungsgrade liegen aber mit 0.058 % deutlich unter den in der Literatur erreichten Werten. Vergleichbare Solarzellen mit I^-/I_3^- -Elektrolyten erzielten zwar einen geringeren U_{oc} (273 mV), aber durch höhere I_{sc} (1.72 mA/cm^2) und Füllfaktoren (0.55) konnten dort 0.19 % erzielt werden [166]. Die Ursache für die Unterschiede ist in den dort verwendeten ZnO-Stäben zu suchen. Diese hatten bei ähnlicher Länge der Stäbe eine höhere

	SILAR-Zyklen	t_{NPS} /min	U_{oc} /mV	I_{sc} / $\mu\text{A cm}^{-2}$	FF	η /%
NPS	2	10	360	544	0.43	0.087
NPS	2	20	196	469	0.18	0.017
NPS	2	30	167	327	0.20	0.010
ZNR + NPS	2	10	378	1175	0.36	0.162
ZNR + NPS	2	20	337	313	0.14	0.015
ZNR + NPS	2	30	337	213	0.16	0.012
ZNR	4		359	241	0.45	0.040
ZNR	5		365	310	0.50	0.058
ZNR	6		364	302	0.48	0.054

Tabelle 4.14: Berechnung der Wirkungsgrade und Füllfaktoren aus den gemessenen U/I-Kennlinien in Abbildung 4.37.

Dichte bei kleinerem Durchmesser, wodurch die innere Oberfläche größer sein müsste und damit wahrscheinlich eine höhere PbS-Beladung vorlag. Eine genaue Erklärung für die in dieser Arbeit erreichten höheren Werte in der Leerlaufspannung kann allerdings an dieser Stelle nicht gegeben werden. Die Leerlaufspannung ist aber abhängig von dem Potentialunterschied zwischen dem Fermi-niveau des Halbleiters und dem Redoxpotential des Elektrolyten. Die in der Literatur gezeigten Zellen haben einen höheren I_{sc} und müssten daher ein höheres Fermi-Niveau im ZnO besitzen. Bei gleichem Elektrolyten sollten diese Zellen dann sogar einen höheren U_{oc} besitzen. Das dem nicht so ist könnte eventuell an einer hohen Rate an Kurzschlüssen liegen. Dies kann aber natürlich nicht bestätigt werden.

PbS-sensibilisierte Solarzellen mit Kobalt-Komplex-Elektrolyten konnten Wirkungsgrade von 0.62 % erzielen [167].

Beim Vergleich der PbS- mit den D149-sensibilisierten ZnO-Nanostab-Filmen in dieser Arbeit, zeigen letztere in der Verwendung in Solarzellen einen deutlich höheren Wirkungsgrad (Tabelle 4.5). Hauptursache hierfür ist der hier genutzte nicht PbS-kompatible I/I_3^- -Redox-Elektrolyt. Die ersten Untersuchungen von Lee et al. mit dem Kobalt-Komplex-Elektrolyten deuten jedoch darauf hin, dass anorganische Halbleiterpartikel eine Alternative zu organischen Farbstoffen auch in Solarzellen mit flüssigem Elektrolyten sein können, falls die Langzeitstabilität der Nanopartikel ausreichend erhöht werden kann.

Nun werden die Ergebnisse der U/I-Messungen an Solarzellen mit hierarchischen und nanoporösen ZnO-Schichten betrachtet. In beiden Systemen fällt auf, dass mit steigendem Anteil an porösem ZnO sich die photoelektrischen Eigenschaften der Solarzellen zunehmend verschlechtern. Beide Filme (NPS und ZNR + NPS) mit 10 min abgeschiedenen porösem ZnO zeigen noch einen annähernd normalen Verlauf der U/I-Kennlinie. Der U_{oc} liegt bei beiden Zellen in dem Bereich, der auch mit den ZnO-Stäben erzielt wurde. Jedoch zeigen sich bei der Betrachtung des I_{sc} große Unterschiede zwischen nanoporöser und hierarchischer Struktur. Letztere hat einen ca. doppelt so hohen I_{sc} . Beide Filme zeigen schlechtere Füllfaktoren im Vergleich zu den ZnO-Stäben, erreichen aber aufgrund der höheren Kurzschlussströme bessere Wirkungsgrade.

Mit steigendem porösen Anteil sinken jedoch bei allen Strukturen U_{oc} und I_{sc} . Dabei sind die Unterschiede im U_{oc} bei den porösen ZnO-Filmen und die Unterschiede im I_{sc} bei den hierarchischen Strukturen gravierender. Die Füllfaktoren sinken zudem auf sehr niedrige

Werte. Desweiteren ist bei den Filmen mit sehr hohem porösem Anteil (30 min) zu beobachten, dass diese nach dem Kontakt mit dem Elektrolyten vereinzelt Stellen aufwiesen, an dem der Film seine dunkel braune Farbe nicht verloren hat. Das spricht dafür, dass einige Bereiche des Porensystems blockiert werden und daher nicht vom Elektrolyten erreicht werden können. Somit kann tiefer im Porensystem liegendes PbS zwar nicht oxidiert, jedoch auch nicht mehr regeneriert werden. Dies würde auch den starken Abfall in allen photoelektrischen Parametern erklären. Eine Verstopfung der Poren kann nur, während der Beschichtung der ZnO-Filme über das SILAR-Verfahren, durch Aggregationen von PbS-Teilchen erfolgt sein. Da bei diesem Verfahren die Diffusion von Pb^{2+} und S^{2-} eine große Rolle spielt, soll hier ein kurzer Einblick in die Diffusionsprozesse von porösen Medien gegeben werden.

Nach dem Ersten Fick'schen Gesetz ist die Teilchenstromdichte J proportional zum Konzentrationsgradienten $\partial c/\partial x$ entgegen der Diffusionsrichtung [213].

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (4.5)$$

Die Proportionalitätskonstante wird als Diffusionskoeffizient D bezeichnet und ist ein Maß für die Beweglichkeit der Teilchen. Dieser wird von der Natur des diffundierenden Teilchens und dem Medium maßgeblich beeinflusst. Der Diffusionskoeffizient in Flüssigkeiten wird durch die Stokes-Einstein-Gleichung beschrieben.

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_0} \quad (4.6)$$

Dabei ist k_B die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur, η die dynamische Viskosität des Lösungsmittels und R_0 der hydrodynamische Radius der diffundierenden Teilchen. Um die Diffusion durch den Porenraum poröser Medien zu beschreiben, wird der effektive Diffusionskoeffizient D_e eingeführt.

$$D_e = \frac{D\epsilon_t\delta}{\tau} \quad (4.7)$$

ϵ_t beschreibt dabei die für den Transport zur Verfügung stehende Porosität abzüglich Poren, die aufgrund ihrer Größe für die diffundierenden Teilchen nicht zugänglich sind und Poren ohne Verbindung zum restlichen Porensystem. Die Konstriktivität δ beschreibt dabei die Verlangsamung der Diffusion durch eine Erhöhung der Viskosität in engen Poren als Folge der größeren durchschnittlichen Nähe zur Porenwand und die Tortuosität τ ist ein Maß für die Gewundenheit des Porensystems.

Der scheinbare Diffusionskoeffizient D_A erweitert den effektiven Diffusionskoeffizienten um den Einfluss der Sorption. Für lineare Sorption berechnet er sich wie folgt.

$$D_a = \frac{D_e}{1 + \frac{K_d \rho}{\epsilon}} \quad (4.8)$$

ϵ beschreibt die Porosität, K_d den linearen Sorptionskoeffizienten und ρ die Rohdichte der Flüssigkeit. Bei nichtlinearer Sorptionsisotherme ist der scheinbare Diffusionskoeffizient stets eine Funktion der Konzentration, was die Berechnung der Diffusion erheblich erschwert [213].

Dies ist eine stark vereinfachte Betrachtung der Diffusionsprozesse der Pb^{2+} - und S^{2-} -Ionen in den ZnO-Poren, da sie streng genommen nur für neutrale Teilchen gilt. Sie macht aber deutlich, dass die Diffusion von Teilchen in porösen Medien umso langsamer verläuft, je kleiner die Poren und je länger und verwinkelter das Porensystem ist. Die Sorptionsprozesse innerhalb der Poren sorgen zusätzlich für eine Absenkung des Diffusionskoeffizienten und verlangsamen damit die Diffusion.

Vergleicht man nun die Strukturen der in dieser Arbeit verwendeten ZnO-Schichten miteinander, so kann festgestellt werden, dass der Diffusionskoeffizient von Teilchen zwischen den leicht zugänglichen ZnO-Stäben um ein vielfaches größer sein wird, als in dem ZnO-Porensystem. Das könnte bewirken, dass während des eine Minute dauernden Spülvorgangs, beim zweiten Schritt des SILAR-Zyklus, ungebundenes Pb^{2+} in dem Porensystem nicht schnell genug aus dem Porensystem diffundieren kann und nicht abgeführt wird. Je größer die Schichtdicke des porösen Netzwerks ist, desto mehr Pb^{2+} würde in den Poren verbleiben. Beim nächsten Reaktionsschritt mit S^{2-} würde dies dazu führen, dass zu viel PbS ausfällt und es zunehmend zu einer Aggregation von PbS in den Poren kommt.

4.3.3.2 Auswertung der EDX-Spektroskopie

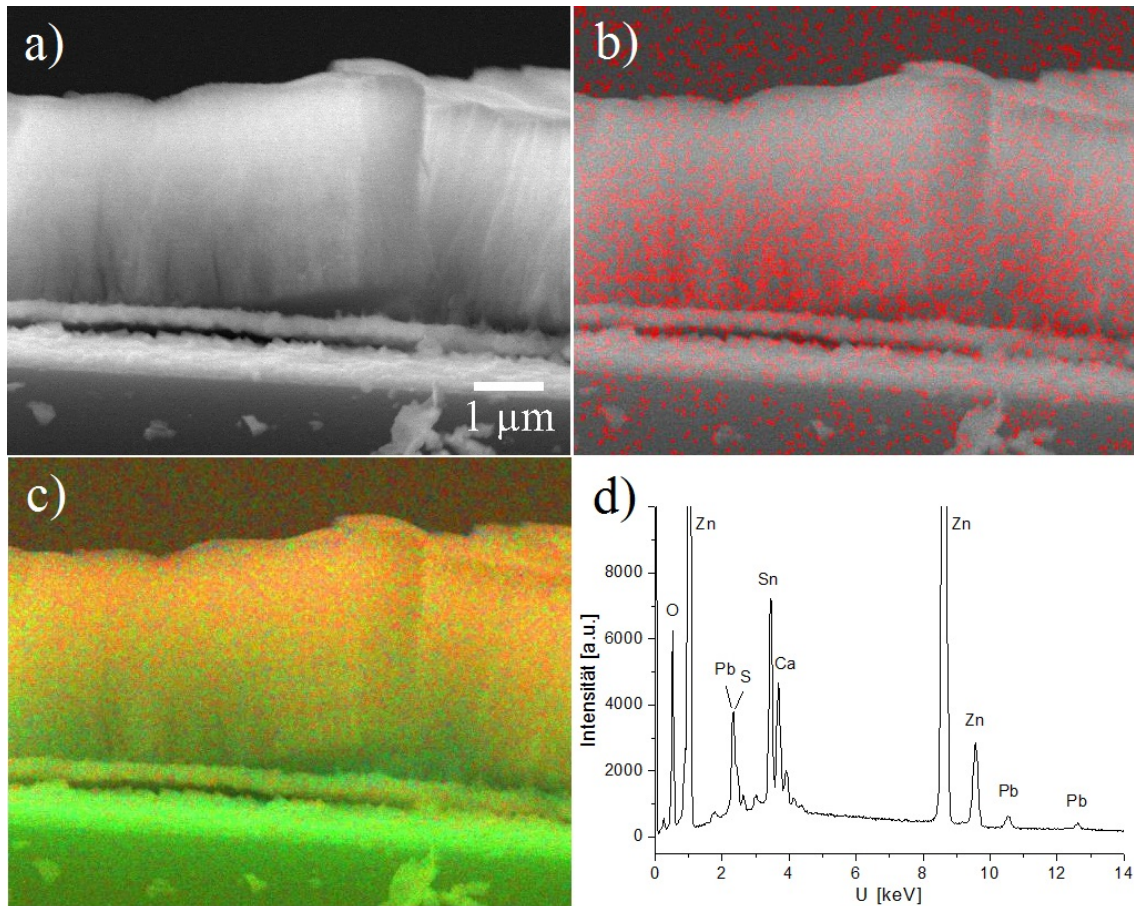


Abbildung 4.38: a) REM-Aufnahme eines 30 min abgeschiedenen porösen ZnO-Films mit 2 SILAR-Zyklen beschichtet, b) inklusive ortsaufgelöster Pb-Verteilung, c) als Falschfarbenbild der Elementverteilung und zugehörigem EDXS-Spektrum.

Um eine Verstopfung der Poren nachzuweisen, wurde ein ortsauflösendes EDXS-Spektrum von einem Querschnitt einer PbS-sensibilisierten ZnO-Schicht aufgenommen. Um ein deutliches Profil zu bekommen, wurde die 30 min abgeschiedene poröse ZnO-Schicht für diese Untersuchungen gewählt. Abbildung 4.38 b) zeigt die Überlagerung der ortsaufgelösten Pb-Verteilung (und somit der PbS-Verteilung) und der in a) gezeigten zugehörigen REM-Aufnahme. Es ist zu sehen, dass die Konzentration an PbS im unteren Teil der ZnO-Schicht deutlich höher ist, als im oberen Bereich. Zur Verdeutlichung dieser Verteilung wird in Abbildung 4.38 c) ein Falschfarbenbild der Elementverteilung gezeigt. In diesem Bild wird die örtliche aus den EDXS-Spektren ermittelte Elementverteilung einer Spektralfarbe zugeordnet. Unterschiedliche

Farben im Bild bedeuten daher nur unterschiedliche Elementzusammensetzungen. Die in den Bildern zu sehende Pb-Verteilung innerhalb der ZnO-Schicht spiegelt den Konzentrationsgradienten des Pb^{2+} wieder, der sich während des Spülvorgangs durch den Diffusionsprozess ausbreitet. Das würde bedeuten, dass eine vollständige Blockierung der Poren erst im unteren Bereich des Films auftritt. Die U/I-Kurven machen aber deutlich, dass es dennoch auch im Bereich des Porenausgangs im hier untersuchten Films noch zu starken Aggregationen der PbS-Partikel kommen muss, wodurch die schlechten photoelektrischen Parameter nur erklärt werden können.

In Abbildung 4.38 d) ist ein EDXS-Spektren des PbS-sensibilisierten ZnO-Films gezeigt. Die EDXS-Spektren der anderen PbS-sensibilisierten Schichten unterscheiden sich lediglich im Intensitätsverhältnis der Zn- zu den Pb-Reflexen. Über die Fläche unter den Reflexen lässt sich das Atomverhältnis zwischen den Elementen bestimmen. Da die Proben allerdings weder poliert und beschichtet noch optimiert wurden, könnten die Röntgenkorrekturen der Software nicht ausreichend sein.

Die in Tabelle 4.15 zusammengefassten Ergebnisse sind daher mit einem Fehler behaftet und geben nur Tendenzen an. PbS konnte aufgrund der geringen Menge bei allen ZnO-Nanostab-Filmen sowie der hierarchischen ZnO-Struktur mit 10 min porösem ZnO mit Hilfe der EDXS-Messungen nicht detektiert werden. Da sich das poröse Netzwerk bei den hierarchischen Strukturen auf einer größeren Fläche verteilt, hat die poröse Schicht eine geringere effektive Schichtdicke und besitzt dadurch mehr Eingänge in das Porensystem. Aufgrund des

	SILAR-Zyklen	t_{NPS} min	Zn Atom-%	Pb Atom-%
NPS	2	10	99.55	0.45
NPS	2	20	97.51	2.49
NPS	2	30	95.58	4.42
ZNR + NPS	2	10	100.00	n.d.
ZNR + NPS	2	20	98.32	1.68
ZNR + NPS	2	30	95.44	4.56
ZNR	4		100.00	n.d.
ZNR	5		100.00	n.d.
ZNR	6		100.00	n.d.

Tabelle 4.15: Berechnung des Elementverhältnisses aus den gemessenen EDXS-Spektren, n.D. steht für nicht detektierbar.

geringen Pb/Zn Verhältnisses und des sehr hohen Kurzschlussstroms (Tabelle 4.12) scheint es daher in der hierarchischen Struktur mit 10 min porösem ZnO nur wenig oder gar nicht zu Aggregationen innerhalb der Poren zu kommen. Die Spülzeit von einer Minute war für diese Schichtdicke also noch ausreichend, damit ein Großteil der überschüssigen Ionen aus der porösen Schicht diffundieren konnte. Bereits der 10 min abgeschiedene poröse Film mit einer etwas höheren Schichtdicke hatte einen so hohen PbS-Anteil, dass dieser detektiert werden konnte. Obwohl beide Porensysteme in etwa gleich groß sind (siehe Kapitel 4.2) befindet sich im nanoporösen Film eine größere Menge an PbS als im hierarchisch aufgebauten. Die dadurch auftretenden Aggregationen der PbS-Partikel machen sich in einem niedrigeren I_{sc} bemerkbar.

Die gleiche Tendenz in der Elementverteilung ist bei den 20 min abgeschiedenen Schichten (NPS und ZNR + NPS) zu sehen, jedoch spiegelt sich diese nicht im I_{sc} wider. Desweiteren steigt der Pb-Anteil bei den porösen Schichten von 0.45 % auf 2.49 % bzw. auf 4.42 %, also um den Faktor 5 bzw. 9 an, obwohl die Menge des porösen Zinkoxids sich nur verdoppelt bzw. verdreifacht. Zum Einen macht dies noch einmal die Anreicherung des PbS in der porösen ZnO-Schicht deutlich. Zum Anderen bedeutet dies, dass eine Erhöhung der Spülzeit exponentiell zur Schichtdicke des porösen Systems verlängert werden muss, um Aggregationen zu verhindern. Wenn poröse Filme mit hohen Schichtdicken eingesetzt werden sollen, müssen daher sehr lange Spülzeiten eingeplant werden.

Aus den Untersuchungen wird ersichtlich, dass ein Aufbau des gesamten Porensystems mit einer hohen Oberfläche und geringen Schichtdicke des porösen Systems bei der PbS-Adsorption über das SILAR-Verfahren von großem Vorteil ist. Daher scheinen die hierarchisch aufgebauten ZnO-Strukturen besonders gut geeignet zu sein, da dort über eine Verlängerung der ZnO-Stäbe die Oberfläche noch weiter vergrößert werden kann.

4.3.3.3 Zusammenfassung

In diesem Teil der Arbeit wurde die Sensibilisierung von ZnO-Nanostab-Schichten mit PbS genauer untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass diese auch über eine zyklische elektrochemische Abscheidung möglich ist. Allerdings konnte über diese Methode nur eine geringe Beladung der ZnO-Stäbe erreicht werden, was für eine mögliche Anwendung in einer Solarzelle

ungenügend ist.

Über das auf ZnO-Nanostäbe bereits erfolgreich angewendete SILAR-Verfahren, wurde in dieser Arbeit erstmals PbS in nanoporöse ZnO-Strukturen abgeschieden. Es zeigte sich, dass während der Abscheidung überschüssige ungebundene Pb^{2+} - und S^{2-} -Ionen im Porensystem zu Aggregationen des Bleisulfids führen können, was sich erheblich in einer Verschlechterung der Solarzellen-Leistung auswirkt.

Durch eine theoretische Betrachtung der Diffusionsprozesse und ortsauflösende EDX-Spektroskopie konnte festgestellt werden, dass der Aufbau und die Größe des porösen Netzwerks einen entscheidenden Einfluss auf die Ablagerung des Bleisulfids beim SILAR-Verfahren ausüben. Je dünner die Schichtdicke des porösen ZnO-Netzwerks und je mehr Eingänge in dieses Porensystem vorhanden sind, desto schneller kann die Diffusion von überschüssigen Ionen während der Spülzeiten im SILAR-Verfahren erfolgen und Aggregationen von PbS-Partikeln verhindert werden. Es sollte aber möglich sein durch eine deutliche Verlängerung dieser Spülzeiten auch in porösen ZnO-Filmen mit höherer Schichtdicke Aggregationen zu verhindern. Die benötigte Dauer des Spülvorgangs steht jedoch in einem exponentiellen Zusammenhang mit der Erhöhung der Schichtdicke.

Hier zeigte sich ein deutlicher Vorteil der hierarchischen Strukturen gegenüber porösen ZnO-Schichten ohne eingebaute ZnO-Nanostäbe. Dass sich das poröse Netzwerk auf der großen Oberfläche der Nanostäbe verteilt und dabei noch von allen Seiten zugänglich ist, wirkt sich darin aus, dass schon mit den in dieser Arbeit kurz durchgeführten Spülzeiten Aggregationen verhindert und gute Leistungen der Solarzellen erreicht werden konnten. Da die Länge der Nanostäbe noch weiter erhöht werden kann, sollte es möglich sein mit Hilfe dieser hierarchischen Strukturen, auch große poröse ZnO-Netzwerke bei zweckmäßig geringen Spülzeiten mit PbS zu sensibilisieren.

4.4 Abscheidung von CuSCN und Vermessung der Feststoffsolarzellen

4.4.1 Einleitung

Die Verwendung des flüssigen I^-/I_3^- -Redox-Elektrolyten in D149- und PbS-Nanopartikel-sensibilisierten Solarzellen auf der Basis von ZnO-Nanostab-Anordnungen führten in dieser Arbeit zu diversen Problemen. Einerseits löste sich der Farbstoff teilweise bei der Befüllung der Solarzellen, andererseits oxidierte das Redoxpaar die PbS-Partikel.

In diesem Teil der Arbeit sollte der flüssige Elektrolyt durch festes CuSCN ersetzt werden, um einerseits den Vorteil der leichten Zugänglichkeit der ZnO-Nanostäbe und der hierarchischen ZnO-Strukturen zu nutzen, und andererseits um erste Erfahrungen auf dem bisher unerforschten Gebiet der ZnO/PbS/CuSCN-Zellen zu machen. Zwar ist die Einbettung in CuSCN von ZnO-Nanostäben bereits eine gängige Methode in der Literatur (siehe Kapitel 2.5), jedoch ist diese in Kombination mit den in dieser Arbeit untersuchten hierarchischen ZnO-Strukturen noch unerforscht.

In der Literatur werden vor allem die Imprägnierung von CuSCN nach der Methode von O'Reagan et al. [60] und die elektrochemische Abscheidung von CuSCN aus Cu^{2+} -Lösungen angewendet [186, 187]. Bei beiden Methoden konnte auf die Arbeitsgruppen-internen Erfahrungen durch Selk und Minnermann zurückgegriffen werden, die CuSCN in poröses D149-sensibilisiertes ZnO einbringen konnten [64, 189] (vergleiche Kapitel 2.5). Beide Methoden sollten verwendet und in ihrer Kompatibilität zur D149- und PbS-Sensibilisierung untersucht werden.

4.4.2 Elektrochemische Abscheidung von CuSCN

Aufbauend auf den von Selk und Minnermann gemachten Erfahrungen und Ergebnissen, wurde die elektrochemische Abscheidung von CuSCN bei konstantem Potential verwendet, um den p-Halbleiter in die Zwischenräume der ZnO-Nanostäbe und der hierarchischen ZnO-Strukturen abzuscheiden [15 min, + 0.2 V gegen Ag/AgCl, 0°C, 300 rpm, 0.1 M $Cu(ClO_4)$, 25 mM LiSCN, Ethanol/Wasser]. Als Substrate wurden sowohl D149- als auch PbS-sensibilisierte ZnO-Filme verwendet. Zur Untersuchung wurden nur die Filme ausgewählt in denen die

hierarchischen Strukturen nicht zusammengewachsen sind (vergleiche Kapitel 4.2). Daher wurden als Substrate nur ZnO-Nanostab-Schichten und die hierarchischen ZnO-Strukturen mit 10 min porös abgeschiedenem ZnO genutzt.

Selk et al. konnten in ihren Arbeiten zeigen, dass das Ethanol/Wasser-Verhältnis einen großen Einfluss auf die Größe und die optischen Eigenschaften der abgeschiedenen CuSCN-Partikel hat. So wurden mit steigendem Ethanol-Gehalt, die CuSCN-Partikel immer kleiner und runder und die CuSCN-Schichten gleichmäßiger und transparenter [188]. Um eine möglich gute Befüllung von den Zwischenräumen und Poren der hier verwendeten ZnO-Strukturen zu erhalten, wurde daher ein Ethanol/Wasser-Verhältnis von 3:1 verwendet. D149-sensibilisierte Filme wurden zusätzlich aus 1:3 Ethanol/Wasser-Lösungen und reinem Wasser als Lösungsmittel mit CuSCN beschichtet. Die Gründe dafür werden im Folgenden dargelegt.

CuSCN-Abscheidungen aus einem Ethanol/Wasser-Verhältnis von 3:1, auf D149-sensibilisierte ZnO-Nanostab-Anordnungen, führten zu einer vollständigen Entfärbung des Substrats aufgrund der hohen Löslichkeit des Farbstoffs in organischen Lösungsmitteln. Auch bei Verwendung der hierarchischen Strukturen zeigte sich eine deutliche, wenn auch nicht vollständige Entfärbung des Films. Um die Löslichkeit des D149-Farbstoffs in der Abscheidungslösung zu minimieren, wurden weitere elektrochemische CuSCN-Abscheidungen aus Ethanol/Wasser-Gemischen im Verhältnis 1:3 und aus wässriger Lösung durchgeführt. Die Herabsenkung des Ethanol-Anteils brachte zunächst jedoch keine Verbesserung. Auch hier entfärbten sich die ZnO-Stab-Schichten vollständig, und die hierarchischen Strukturen teilweise. Die CuSCN-Abscheidung aus wässriger Lösung führte hingegen zur Erhaltung der Farbe in den ZnO-Filmen.

Im Gegensatz zu den Farbstoff-sensibilisierten Substraten erhielten die PbS-beschichteten ZnO-Filme während der CuSCN-Abscheidung aus ethanolischer Lösung ihre Farbe und wurden daher nur mit, aus Ethanol/Wasser-Lösungen im Verhältnis 3:1, abgeschiedenem CuSCN beschichtet.

In Abbildung 4.39 sind REM-Aufnahmen von CuSCN-beschichteten mit D149 sensibilisierten ZnO-Stäben dargestellt. Die Aufnahmen a) und b) zeigen die Schichten, die aus Lösungen mit hohem bzw. niedrigem Ethanol-Anteil abgeschieden wurden. Beide REM-Aufnahmen zeigen, dass die Räume zwischen den ZnO-Stäben vollständig mit CuSCN gefüllt worden sind. Speziell in Abbildung 4.39 a) ist der gute Grenzflächenkontakt zwischen dem CuSCN und den ZnO-Stäben deutlich. Allerdings lässt sich dort auch vermuten, dass das CuSCN direkt

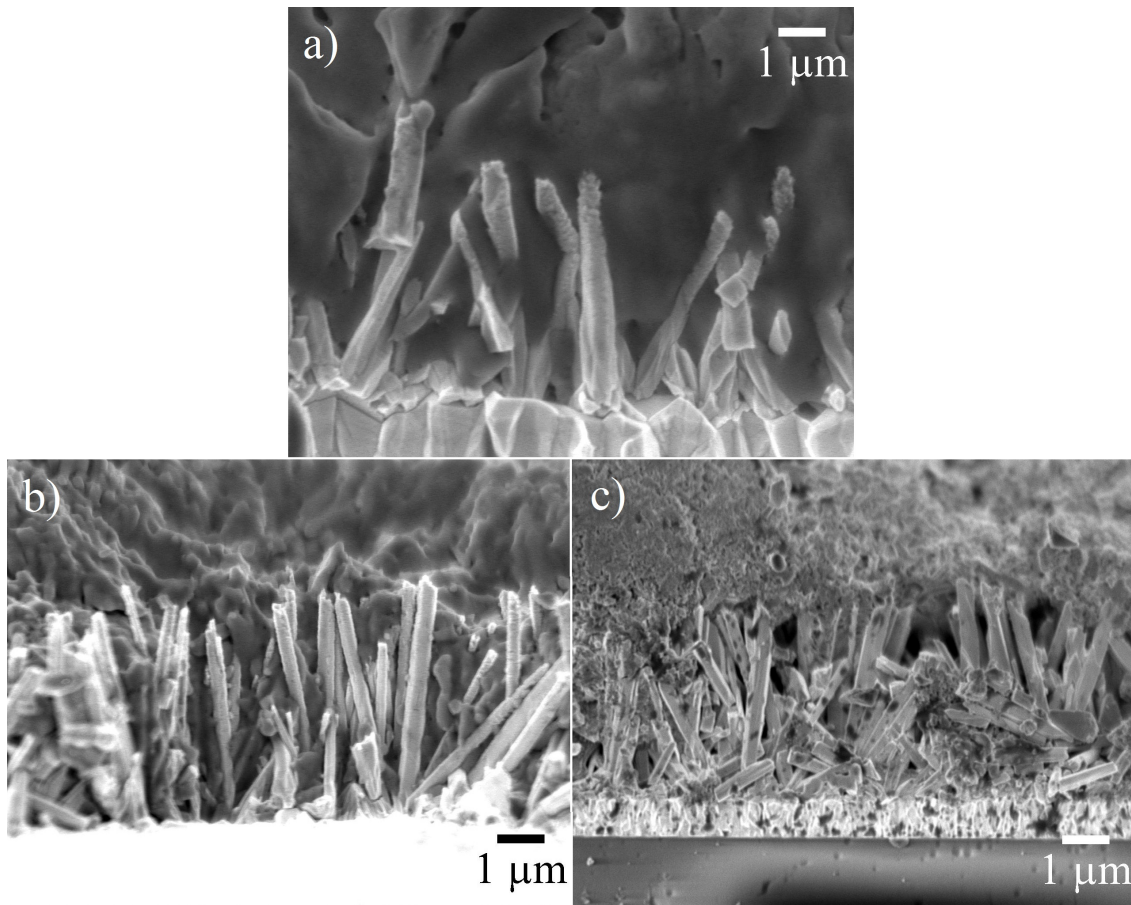


Abbildung 4.39: REM-Aufnahmen von D149 sensibilisierten ZnO-Nanostäben nach der Abscheidung von CuSCN aus Ethanol/Wasser-Lösungen im Verhältnis a) 3:1, b) 1:3 und c) 0:1.

auf freien Stellen des FTO-Substrats gewachsen ist, was wiederum verdeutlicht, dass die in dieser Arbeit elektrochemisch abgeschiedene Keimschicht weiter verdichtet werden muss. Desweiteren lassen sich optisch zu den hier gezeigten REM-Aufnahmen keine Unterschiede zu CuSCN-beschichteten mit PbS sensibilisierten ZnO-Stäben feststellen.

Diese REM-Aufnahmen bestätigen die Veröffentlichung von Selk et al., dass die Kupferthiocyanat-Partikel mit sinkendem Ethanol-Gehalt von a) nach c) immer größer werden, wodurch die Struktur weniger gleichmäßig und fein wird. Während in a) die CuSCN-Schicht sehr glatt und homogen ist, so sind die Partikel in c) so groß und grob strukturiert, dass sie nur in geringem Maße in den Zwischenräumen der ZnO-Stäbe vordringen, sondern nur oben auf der geometrischen Oberfläche der ZnO-Stäbe aufgewachsen scheint. Der Vorteil, dass sich das D149 nicht während der elektrochemischen Abscheidung ablöst, wird durch den schlechten

Grenzflächen-Kontakt zwischen n- und p-Halbleiter negiert. Die Dicke der CuSCN-Schicht, die auf der geometrischen Oberfläche über den ZnO-Stäben gewachsen ist, variiert in allen vermessenen Proben zwischen 2.5 und 3.0 μm .

Die hier gezeigten REM-Aufnahmen bestätigen die von Wu et al. veröffentlichten Ergebnisse, dass CuSCN erfolgreich über die elektrochemische Abscheidung in die Zwischenräume von ZnO-Nanostab-Anordnungen abgeschieden werden kann [186, 187], erfolgt aber nur bei Anwesenheit von Ethanol im Lösungsmittel.

4.4.3 Imprägnierung von CuSCN nach der Methode von O'Reagan et al.

Die Imprägnierung der ZnO-Schichten wurden streng nach der Vorschrift von O'Reagan et al. durchgeführt [60]. Bei dieser Methode wird hochkonzentrierte CuSCN-n-Propylsulfid-Lösung tropfenweise auf eine auf 80 °C erhitzte Probe aufgebracht. Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels fällt feinkristallines CuSCN aus und lagert sich auf dem Substrat ab. Die Menge der CuSCN-Lösung wurde analog vergleichbarer Arbeiten [2] auf 80 $\mu\text{l}/\text{cm}^2$ festgelegt und in 10 μl Tropfen aufgebracht. Als Substrate wurden zusätzlich zu den in Kapitel 4.4.2 verwendeten PbS- und D149-sensibilisierten Filmen auch hierarchische Strukturen mit 20 min porös abgeschiedenem ZnO verwendet.

Auch bei dieser Methode machte sich, wenn auch nicht so stark, die Löslichkeit von D149 in organischen Lösungsmitteln bemerkbar. Bei der Imprägnierung der D149-sensibilisierten ZnO-Stab-Filme wurde, durch den sich beim Verdampfen zusammenziehenden Lösungsmittel-Tropfen, ein Teil des Farbstoffs mitgerissen. Dies konnte vor allem bei den ersten zwei bis drei Tropfen beobachtet werden. Bei den D149-sensibilisierten hierarchisch aufgebauten ZnO-Schichten konnte dies, aufgrund des starken Farbeindruck des Films, nicht beobachtet werden. Ein leichtes Ablösen des Farbstoffs bei porösen ZnO-Strukturen lässt sich optisch somit weder bestätigen noch widerlegen.

Wie auch schon bei der elektrochemischen Abscheidung von CuSCN zeigten sich die PbS-sensibilisierten Filme während der Imprägnation stabil.

Abbildung 4.40 zeigt REM-Aufnahmen von PbS-sensibilisierten ZnO-Filmen, die mit CuSCN über die Methode von O'Reagan et al. imprägniert worden sind. In Abbildung 4.40 a) sind vollständig mit CuSCN ummantelte ZnO-Stäbe in der Seitenansicht und in b) in der Über-

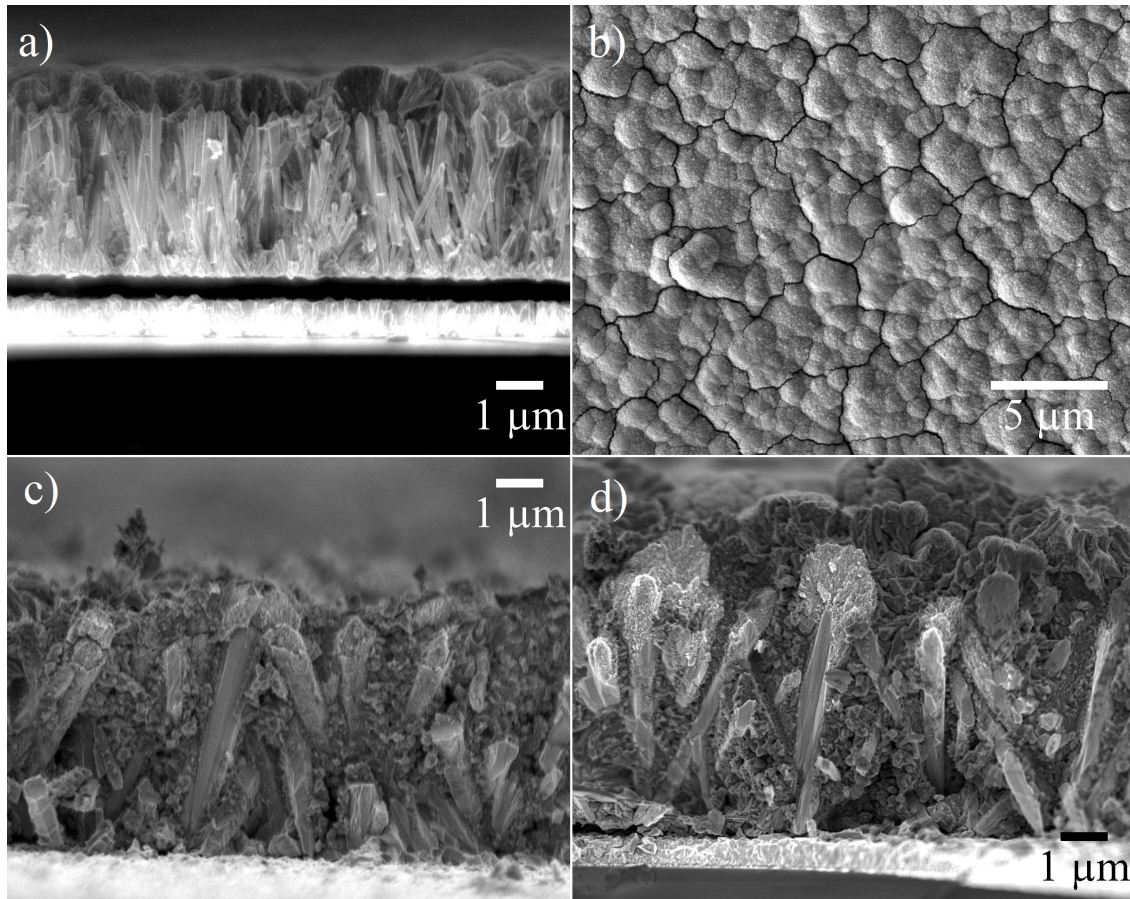


Abbildung 4.40: REM-Aufnahmen nach der Imprägnation mit CuSCN von PbS-sensibilisierten ZnO-Nanostäben a) in der Seiten-Ansicht, b) aus der Übersichtsperspektive und hierarchischen ZnO-Strukturen mit c) 10 min und d) 20 min porös abgeschiedenem ZnO.

sichtsansicht gezeigt. Das CuSCN, welches auf der geometrischen Oberfläche oberhalb der ZnO-Stäbe gewachsen ist, hat eine Schichtdicke von etwa $1 \mu\text{m}$ und ist damit um den Faktor 3 dünner, als die bei der elektrochemischen Abscheidung erzielten Schichtdicken. Eine dünnere aber trotzdem dichte CuSCN-Schicht, sollte sich in einem geringeren Serienwiderstand bemerkbar machen, und könnte sich dadurch positiv in den Füllfaktoren der Festkörpersolarzellen auswirken. In der Übersichtsansicht ist zu sehen, dass diese Schicht trotz der geringeren Schichtdicke bis auf wenige Risse geschlossen ist. Im Vergleich zu den, in Abbildung 4.39 gezeigten, aus ethanolischer Lösung elektrochemisch abgeschiedenen CuSCN-Schichten, weist das über Imprägnation abgeschiedene CuSCN eine weniger feine Struktur auf. Ob diese sich in einen schlechteren Grenzflächenkontakt zu den sensibilisierten ZnO-Stäben auswirkt, sollte

sich in den U/I-Kurven durch geringere Ströme bemerkbar machen.

Die in Abbildung 4.40 a) gezeigten REM-Aufnahmen der ZnO-Stäbe bestätigen die vielfach in der Literatur veröffentlichten Ergebnisse, dass sich CuSCN über diese Imprägnierungsmethode erfolgreich in Zwischenräume von ZnO-Stäben abscheiden lässt [2] (siehe Kapitel 2.5).

Erwartungsgemäß zeigen daher auch die in Abbildung 4.40 c) und d) gezeigten Aufnahmen von hierarchisch aufgebauten ZnO-Strukturen, dass größere Zwischenräume mit CuSCN gefüllt werden konnten. Ob und wie hoch die Porenfüllung mit dem p-Halbleiter ist, lässt sich jedoch nicht aus den REM-Aufnahmen und auch nicht mit Hilfe ortsabhängiger EDXS-Messungen bestimmen, wie sie von Selk und Minnermann an porösen ZnO-Schichten durchgeführt wurden [64, 189]. Der hochenergetische Anregungsstrahl bei der EDX-Spektroskopie regt nicht nur die vordersten im REM sichtbaren Strukturen an, sondern auch die dahinterliegenden Strukturen bis in einige μm Tiefe (siehe Kapitel 3.5.5). Das Ergebnis wäre ein Durchschnittswert zwischen ZnO-Stäben, porösem ZnO, CuSCN in den Poren und CuSCN, welches sich zwischen den ZnO-Strukturen befindet. Ortsauflösende EDXS-Messungen am Transmissions-Elektronenmikroskop, könnten jedoch Aufschluss über die Porenfüllungen geben. Diese Messungen konnten im Rahmen dieser Arbeit aber nicht durchgeführt werden. Ob es jedoch zu einer Füllung der Poren gekommen ist, sollte aber auch in den photoelektrischen Eigenschaften bei der Vermessung dieser Filme als Festkörper-Solarzellen zu sehen sein.

4.4.4 Auswertung der U/I-Kennlinien

Aufgrund der in Kapitel 4.3.3.1 gemachten Ergebnisse mit PbS-sensibilisierten ZnO-Schichten in Solarzellen mit flüssigem Elektrolyten, wurden für die U/I-Messungen an Feststoffsolarzellen nur Filme mit ZnO-Stäben und 5 SILAR-Zyklen und die hierarchischen ZnO-Strukturen mit 10 min porös abgeschiedenem ZnO und 2 SILAR-Zyklen ausgewählt. Um die Strukturen hinsichtlich der Sensibilisierung vergleichen zu können, wurden entsprechend auch diese beiden Strukturen mit D149-Sensibilisierung verwendet. Diese vier unterschiedlichen Schichten wurden jeweils einmal über die Imprägnierungsmethode und die elektrochemische Abscheidung aus Ethanol/Wasser im Verhältnis 3:1 mit CuSCN beschichtet. Für die Fertigstellung der Feststoffsolarzelle wurde auf die CuSCN beschichteten ZnO-Filme als Gegenelektrode

eine dünne Goldschicht aufgedampft und diese über Silberleitlack und einen Kupferdraht kontaktiert (vergleiche Kapitel 3.4.2.4).

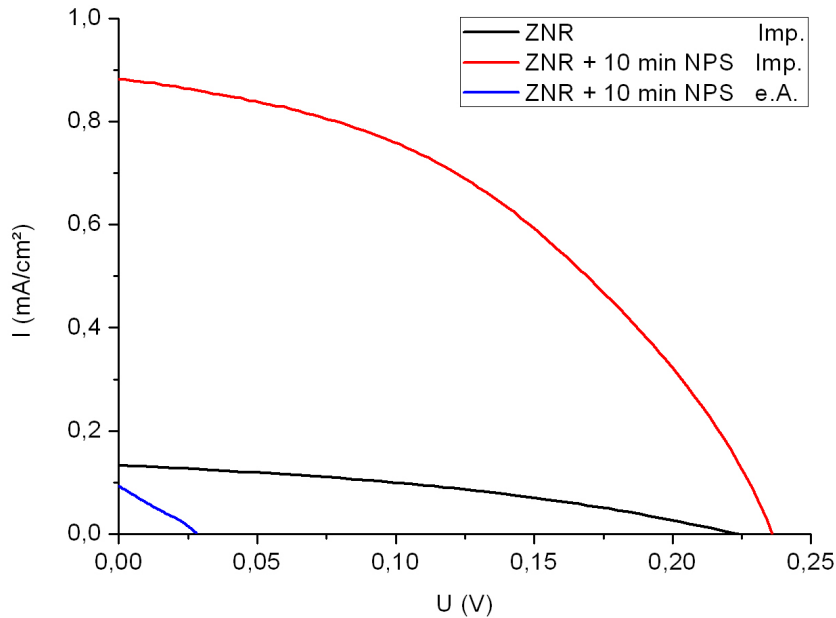


Abbildung 4.41: U/I-Kennlinien von Festkörper-Solarzellen mit CuSCN als Loch-Leiter aus D149-sensibilisierten ZnO-Nanostäben (ZNR) und hierarchisch aufgebauten ZnO-Filmen (ZNR + NPS). Das CuSCN wurde über Imprägnierung (imp.) und elektrochemische Abscheidung (e.A.) aufgebracht.

Die U/I-Kurven aus den Messungen an den Festkörper-Solarzellen sind in den Abbildungen 4.41 und 4.42 dargestellt und Tabelle 4.16 zeigt die aus den U/I-Kurven errechneten Leerlaufspannungen, Kurzschlussströme, Wirkungsgrade und Füllfaktoren.

Zunächst werden die Ergebnisse der D149-sensibilisierten Festkörper-Solarzellen betrachtet. Entsprechend der in Kapitel 4.4.2 beobachteten Entfärbung der ZnO-Schichten während der elektrochemischen Abscheidung von CuSCN, zeigen die Zellen mit ZnO-Stäben keine messbaren Ergebnisse. Aufgrund der Ablösung des Farbstoffs zeigen auch die Zellen mit hierarchisch aufgebautem ZnO sehr niedrige Werte im I_{sc} und U_{oc} .

Die D149-sensibilisierten Feststoffsolarzellen, die über die Imprägnierungsmethode mit CuSCN beschichtet worden sind, zeigen aufgrund der höheren bzw. vorhandenen Farbstoffbeladungen bessere photoelektrische Eigenschaften, als die Zellen die über die elektrochemische

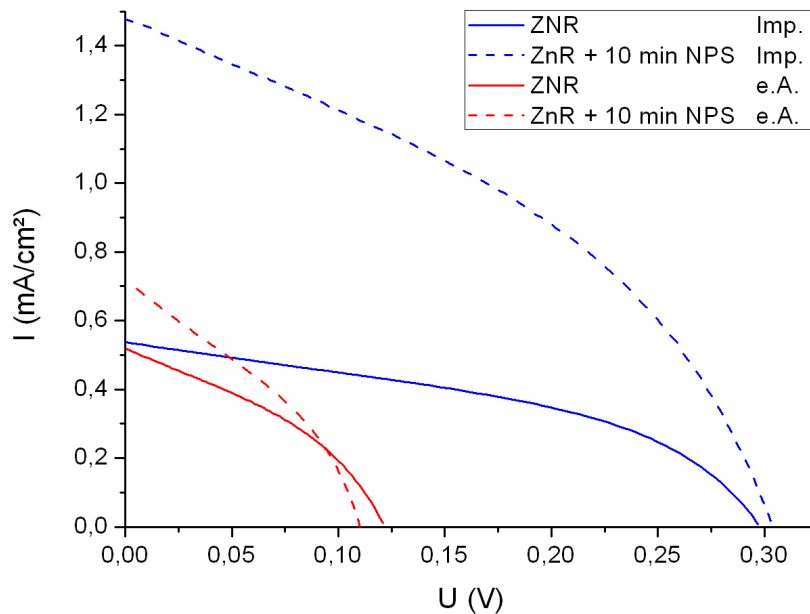


Abbildung 4.42: U/I-Kennlinien von Festkörper-Solarzellen mit CuSCN als Loch-Leiter aus PbS-sensibilisierten ZnO-Nanostäben (ZNR) und hierarchisch aufgebauten ZnO-Filmen (ZNR + NPS). Das CuSCN wurde über Imprägnierung (imp.) und elektrochemische Abscheidung (e.A.) aufgebracht.

	Sensibilisator	CuSCN Methode	U_{oc} /mV	I_{sc} / $\mu A cm^{-2}$	FF	η /%
ZNR	D149	Abscheidung	-	-	-	-
ZNR + 10 min NPS	D149	Abscheidung	28	93	0.26	0.0007
ZNR	D149	Impregnation	225	133	0.36	0.011
ZNR + 10 min NPS	D149	Impregnation	234	881	0.43	0.089
ZNR	PbS 5x SILAR	Abscheidung	121	517	0.37	0.035
ZNR + 10 min NPS	PbS 2x SILAR	Abscheidung	109	716	0.35	0.053
ZNR	PbS 5x SILAR	Impregnation	297	537	0.44	0.070
ZNR + 10 min NPS	PbS 2x SILAR	Imprägnation	302	1468	0.41	0.176

Tabelle 4.16: Berechnung der Effizienzen und Füllfaktoren aus den gemessenen U/I-Kennlinien aus den Abbildungen 4.41 und 4.42.

Abscheidung mit CuSCN beschichtet worden sind. Selk und Minnermann konnten mit 30 min porös abgeschiedenen ZnO-Schichten höhere Leerlaufspannungen (330 mV), Kurzschlussströme (3.1 mA/cm^2) und damit auch Wirkungsgerade (0.46 %) erzielen. Die geringeren Werte im I_{sc} sind durch eine niedrigere Farbstoffbeladung der hier vermessenen ZnO-Schichten zu erklären. Die niedrigeren Werte im U_{oc} setzen sich vermutlich aus zwei Komponenten zusammen. Wie in Kapitel 4.1.3 beschrieben ist, resultiert eine niedrigere Farbstoffbeladung auch in einem niedrigeren U_{oc} . Einen weiteren Einfluss kann die in dieser Arbeit verwendete nicht vollständig abgeschlossene Keimschicht haben, die zu Kurzschlüssen zwischen CuSCN und FTO führen kann. In den Arbeiten von Selk und Minnermann wurden hingegen dichte ZnO-Schichten mit einer Dicke von $0.7 \mu\text{m}$ verwendet, um diese Kurzschlüsse zu verhindern [64, 189].

Im Gegensatz zu den Farbstoff-sensibilisierten Feststoffzellen, macht sich die in den vorherigen Kapiteln beobachtete Stabilität der PbS-Partikel während der Aufbringung des p-Halbleiters direkt in der Leistung der Solarzelle bemerkbar. Im direkten Vergleich zu den D149-sensibilisierten Festkörper-Solarzellen zeigen diese in allen photoelektrischen Parametern deutlich bessere Leistungsmerkmale.

Bei Betrachtung der Kurzschlussströme in den PbS-sensibilisierten Zellen, werden Unterschiede zwischen den ZnO-Stäben und den hierarchischen Strukturen in Abhängigkeit der CuSCN-Abscheidungsmethode sichtbar. Während bei den ZnO-Nanostab-Zellen der I_{sc} unabhängig von der Methode nahezu konstant ist, treten bei den Zellen mit hierarchischem ZnO-Aufbau große Veränderungen auf. Das spricht einerseits dafür, dass mit beiden CuSCN-Abscheidungen die ZnO-Nanostäbe vollständig ummantelt werden konnten, welches durch die REM-Aufnahmen bestätigt werden kann, und ein ähnlich guter Grenzflächenkontakt zwischen CuSCN und PbS vorliegt. Andererseits deutet es darauf hin, dass der Grad der Porenfüllung im hierarchisch aufgebauten ZnO mit CuSCN über die Imprägnierungsmethode größer ist. Selk und Minnermann fanden durch EDXS-Messungen ähnliche Tendenzen in der Porenfüllung beim Vergleich zwischen den zwei Methoden [64, 189]. Es ist allerdings unklar und kann aus diesen Ergebnissen dieser Arbeit nicht bestimmt werden, ob eine vollständige Füllung der Poren der hierarchischen Struktur erreicht werden konnte. Ortsauflösende EDXS-Messungen am Transmissions-Elektronenmikroskop, könnten jedoch Aufschluss über die Porenfüllungen geben.

Weitere Unterschiede zwischen elektrochemischer Abscheidung und Imprägnierung finden sich in der Entwicklung der Leerlaufspannung und des Füllfaktors. Die elektrochemische Abscheidung führt zu einem wesentlich geringeren U_{oc} . Eine Erklärung hierfür könnte in einer höheren Anzahl an Kurzschlüssen zu finden sein. Wie bereits aus den REM-Bildern vermutet, könnte CuSCN direkt auf dem FTO elektrochemisch abgeschieden worden sein. Bei der Imprägnierung scheint es dagegen weniger zu Kurzschlüssen zu kommen, was eventuell durch die beobachtete gröbere Struktur des CuSCN erklärt werden könnte.

Erstaunlich ist, dass es beim elektrochemisch abgeschiedenen CuSCN zwar zu Kurzschlüssen mit dem FTO kommt, aber der Grad der Porenfüllung abnimmt, obwohl die CuSCN-Partikel eine feinere Struktur besitzen. Dies lässt sich im Hinblick auf die Mechanismen bei der Porenbefüllung erklären. Während bei der Imprägnierung sich gelöstes CuSCN gleichmäßig im Porensystem verteilt und beim Verdampfen des Lösungsmittels auch gleichmäßig ausfällt, ist dies bei der elektrochemischen Abscheidung nicht der Fall. Dort kommt es zur Bildung von CuSCN indem zur Elektrode diffundierendes Cu^{2+} zu Cu^+ reduziert wird und mit SCN^- in situ ausfällt. Bei diesem Prozess ist es statistisch eher unwahrscheinlich, dass ein Cu^{2+} -Ion bis zum Ende des engen und verwinkelten Porensystems diffundiert und dort erst reagiert. Vielmehr würde in den Poren nahe des Ausgangs bereits abgeschiedenes CuSCN den Weg blockieren, sodass tiefere Regionen unzugänglich werden. Um dies zu umgehen, könnte die CuSCN-Abscheidung gepulst durchgeführt werden. Das bedeutet, dass die Abscheidung in regelmäßigen Abständen unterbrochen wird, damit die Cu^{2+} -Ionen sich wieder gleichmäßig in den Poren verteilen können.

Desweiteren könnten die Eigenschaften der Festkörper-Solarzelle, durch die Menge des CuSCN, welches auf der geometrischen Oberfläche über den ZnO-Stäben gewachsen ist, beeinflusst werden. Bei der elektrochemischen Abscheidung von CuSCN war die Schichtdicke im Durchschnitt um einen Faktor von ca. 3 größer (s. o.). Dickere CuSCN-Schichten wirken sich in einem erhöhten Serienwiderstand der Solarzelle aus, der sich wiederum negativ bei den Füllfaktoren bemerkbar macht. Dies würde die allgemein höheren Füllfaktoren der Festkörper-Zellen, in denen CuSCN über Imprägnierung aufgebracht wurde, erklären.

Im Vergleich der in Kapitel 4.3.3.1 untersuchten PbS-sensibilisierten Solarzellen mit flüssigem Elektrolyten (Tabelle 4.14), mit den hier gezeigten PbS-sensibilisierten Feststoffsolarzellen, erzielen letztere, die über die Imprägnierungsmethode mit CuSCN beschichtet worden sind

leicht höhere Wirkungsgrade. Zwar resultiert die Verwendung des flüssigen Elektrolyten in höhere Leerlaufspannungen, jedoch wird dies durch niedrigere Kurzschlussströme, verursacht durch die PbS-oxidierende Wirkung des Elektrolyten, ausgeglichen.

4.4.5 Zusammenfassung

In diesem Teil der Arbeit konnte erfolgreich festes CuSCN in die Zwischenräume von PbS- und D149-sensibilisierte ZnO-Nanostäben und erstmals in hierarchische ZnO-Strukturen abgeschieden werden. Desweiteren konnten erste U/I-Messungen an ZnO/PbS(D149)/CuSCN-Feststoffzellen durchgeführt werden.

Im Verlauf der Untersuchungen wurden große Unterschiede zwischen der Imprägnierung und der elektrochemischen Abscheidung von CuSCN festgestellt. In allen Bereichen wurden mit der Imprägnierungsmethode bessere Ergebnisse erzielt. Die elektrochemische Abscheidung erwies sich, aufgrund der Löslichkeit des Farbstoffs in der Abscheidungslösung, als wenig geeignet. Auch bei den PbS-sensibilisierten Solarzellen zeigten die aus der elektrochemisch abgeschiedenen CuSCN-Solarzellen eine schlechtere Porenfüllung der hierarchischen ZnO-Strukturen und niedrigere, durch eine erhöhte Rate an Kurzschlüssen verursachte, Leerlaufspannung.

Es konnte gezeigt werden, dass die Verwendung eines anorganischen Sensibilisators wie PbS deutliche Vorteile gegenüber organischen Farbstoffen in der Anwendung in Festkörper-Solarzelle mit CuSCN als p-Halbleiter besitzt. So konnten durch die Verwendung von hierarchischen Strukturen mit größeren Oberflächen und PbS-Beladungen im Vergleich zu ZnO-Nanostäben Wirkungsgrade von 0.176% erzielt werden.

KAPITEL 5

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden dünne elektrochemisch abgeschiedene ZnO-Filme auf ihre Verwendung in Farbstoff- und Nanopartikel-sensibilisierten Solarzellen untersucht. Im Vordergrund stand dabei der Einfluss der Struktur der ZnO-Halbleiterschicht auf die photoelektrischen Eigenschaften der Solarzellen. Für die Untersuchungen wurden eindimensionale kristalline ZnO-Nanostäbe, nanoporöse ZnO-Schichten und eine Kombination aus beiden, in Form eines hierarchisch aufgebauten ZnO-Netzwerks, verwendet.

In Kapitel 4.1 wurden zunächst die Wachstumsmechanismen der ZnO-Nanostab-Schichten auf der Grundlage von früheren Arbeiten [66–73] näher betrachtet. Dies wurde durch eine Variation der Rotationsgeschwindigkeit der Arbeitselektrode, der KCl-Konzentration in der Abscheidungslösung, der Abscheidungsdauer und der elektrochemischen Keimschicht erreicht. Dabei konnte bestätigt werden, dass bei geeigneter Wahl der Abscheidungsparameter es möglich ist, die longitudinale und laterale Ausdehnung der ZnO-Stäbe gezielt zu steuern. Die Veränderung der Rotationsgeschwindigkeit sorgte dafür, dass die Diffusion von Sauerstoff und Zink-Ionen zur Elektrode unterschiedlich beeinflusst wurde, was bei statischen Abscheidungen zu frei stehenden ZnO-Stäben und bei Rotieren mit 300 rpm zu kompakt stehenden ZnO-Stab-Anordnungen führte.

Elektrochemisch abgeschiedene ZnO-Keimschichten, auf denen die ZnO-Nanostäbe aufwachsen, können die Anzahl der Stäbe pro cm^2 und damit die Oberfläche der ZnO-Schicht stark erhöhen [72]. Die nähere Untersuchung dieser Keimschicht führte zu der Erkenntnis, dass schon nach 2 min Abscheidung diese dirigierende Wirkung auf das Wachstum der Stäbe vor-

handen ist. Länger abgeschiedene ZnO-Keimschichten führten nicht zu weiteren strukturellen Änderungen der ZnO-Nanostäbe. Jedoch erhöhten sie zunehmend die Leistung der Solarzellen, durch eine Erhöhung der Leerlaufspannung und des Füllfaktors in den U/I-Kennlinien, aufgrund einer Rekombination zwischen Elektrolyt und FTO-Substrat blockierende Funktion.

IMPS-, IMVS-, und EIS-Messungen an Solarzellen mit unterschiedlich lange abgeschiedenen ZnO-Nanostäben zeigten den Einfluss der Länge der Stäbe auf den Elektronentransport durch die Halbleiterschicht. Es konnte gezeigt werden, dass sich trotz steigender Länge der Nanostäbe, durch eine erhöhte Elektronenkonzentration, eine nahezu konstante Elektronen-Diffusionszeit einstellt und eine sinkende Lebensdauer der Elektronen durch den erhöhten Photostrom mehr als ausgeglichen wird. Beides auf die erhöhte Farbstoffbeladung zurückzuführen. Der Elektronentransport-Widerstand R_t durch die ZnO-Stäbe, der Rekombinations-Widerstand R_{ct} und die elektrochemische Kapazität C_μ an der Grenzfläche zwischen ZnO und Elektrolyt wurden genau charakterisiert. Alle Parameter zeigten starke Abhängigkeiten von der Länge und der Farbstoffbeladung der ZnO-Stäbe. Schlechte Leerlaufspannungen und Füllfaktoren bei Zellen mit kurz abgeschiedenen ZnO-Stäben, konnten mit diesen Messungen durch zu geringe Rekombinationswiderstände erklärt werden.

In Kapitel 4.2 wurden hierarchischen ZnO-Strukturen mit porösen ZnO-Schichten ohne integrierte ZnO-Stäbe in ihren strukturellen und photoelektrischen Eigenschaften charakterisiert und verglichen. Die hierarchischen Strukturen bringen den Vorteil mit, dass sich das poröse Netzwerk auf der großen Oberfläche der ZnO-Stäbe verteilen kann, und so eine geringe effektive Schichtdicke und eine gute Porenzugänglichkeit von allen Seiten erreicht werden. Dieser Vorteil im hierarchischen Aufbau zeigt sich in der Desorption des strukturegebenden Eosin Y aus den Poren. Liegen die hierarchischen ZnO-Stäbe noch isoliert voneinander vor, so erfolgt die Desorption schneller, als aus vergleichbaren porösen Schichten ohne integrierte Nanostäbe.

Durch EIS-Messungen konnte zudem nachgewiesen werden, dass der Elektronentransportwiderstand in den hierarchischen Strukturen in gleichen Größenordnungen liegt, wie in ZnO-Nanostäben ohne poröse Schicht. Das bedeutet, dass der Elektronentransport überwiegend durch die integrierten ZnO-Nanostäbe mit einem geringen Transportwiderstand zum Rückkontakt erfolgt. IMPS- und IMVS-Messungen ließen durch sinkende Elektronendiffusionszeiten vermuten, dass dadurch der Elektronentransport im hierarchischen System

schneller abläuft, im Vergleich zu einer rein porösen Schicht mit gleicher Farbstoffbeladung und Schichtdicke. Unglücklicherweise führten die Verbesserungen im Elektronentransport zu keiner Leistungssteigerung der Farbstoff-sensibilisierten Solarzellen mit flüssigem Elektrolyten. Die Leistung wird in diesen Zellen stärker durch die Größe des porösen Netzwerkes und die Farbstoffbeladung bestimmt

Zudem konnte in dieser Arbeit über EIS-Messungen nachgewiesen werden, dass ein Zusammenwachsen der Porensysteme innerhalb eines hierarchischen Films zu einer schlechten Porenzugänglichkeit führt. Diese wirkt sich negativ auf die schnellen elektrischen Prozesse einer Solarzelle, durch eine Verarmung von Redox-Elektrolyt innerhalb der Poren aus. Dadurch können die Farbstoffmoleküle nicht mehr effektiv regeneriert werden, was in niedrigen Rekombinationswiderständen resultiert.

In Kapitel 4.3 wurde die Sensibilisierung der bisher untersuchten ZnO-Schichten mit PbS über zwei verschiedene Methoden durchgeführt. Mit der zyklischen elektrochemischen Abscheidung konnten zwar PbS-Partikel auf ZnO-Nanostäbe abgeschieden werden, jedoch in einer zu geringen Menge für photoelektrische Anwendungen. Mit Hilfe des SILAR-Verfahrens, welches schon erfolgreich für die Beschichtung von ZnO-Nanostäben eingesetzt wurde, konnten jedoch dichte Schichten von PbS-Partikeln erzeugt werden. Durch ortsauflösende EDX-Spektroskopie konnten starke Aggregationen der PbS-Partikel innerhalb der Poren nachgewiesen werden, was zu einem starken Abfall in allen Leistungsparametern der Solarzelle führte. Die Aggregationen entstehen während des SILAR-Prozesses durch zu kurze Spülphasen, in denen überschüssige ungebundene Pb^{2+} - und S^{2-} -Ionen nicht aus dem Porensystem diffundieren können. Um diese überschüssigen Ionen aus dem Porensystem zu entfernen, muss die benötigte Dauer des Spülvorgangs exponentiell zur Schichtdicke des porösen Films erhöht werden, was bei dickeren Schichten zu sehr langen Spülzeiten führen würde. Hier machte sich der Vorteil des hierarchischen Aufbaus der ZnO-Strukturen deutlich bemerkbar. Die vielen Porenzugänge bei geringerer Schichtdicke sorgten trotz geringer Spülphasen dafür, dass ein Großteil der ungebundenen Ionen aus dem porösen Netzwerk diffundieren konnte, und so Aggregationen der Partikel verhindert wurden. Die PbS-sensibilisierten Solarzellen, mit diesem hierarchischen Aufbau, zeigten daher auch die höchsten Wirkungsgrade. Allgemein bestätigte sich jedoch, dass der in dieser Arbeit verwendete I^-/I_3^- -Redox-Elektrolyt nicht kompatibel mit einer PbS-Sensibilisierung ist.

In Kapitel 4.4 wurde erstmals versucht die Vorteile der hierarchischen Struktur auch für den Bau von Festkörper-Solarzellen zu nutzen. Der flüssige Elektrolyt wurde in diesen Zellen durch festes CuSCN ersetzt, welches über elektrochemische Abscheidung oder durch Auftropfen von gesättigter CuSCN-Lösung (Imprägnierung) aufgebracht wurde. Dabei zeigten sich große Unterschiede zwischen diesen beiden Methoden, aber auch zwischen einer Sensibilisierung mit PbS und dem D149-Farbstoff. Die elektrochemische Abscheidung konnte zwar die Zwischenräume der ZnO-Nanostäbe mit CuSCN füllen, jedoch konnten nur schlechte Porenfüllungen in den hierarchischen Strukturen über U/I-Messungen an den ZnO/PbS(D149)/CuSCN-Festkörperzellen nachgewiesen werden. Zudem zeigten diese Zellen niedrige Leerlaufspannung, was für eine hohe Rate von Kurzschlussreaktionen spricht. Das Auftropfen von gesättigter CuSCN-Lösung führte zu einer deutlich höheren Porenfüllung und weniger Kurzschlüssen, so dass diese Festkörper-Solarzellen höhere Kurzschlussströme und Leerlaufspannungen aufwiesen. Die Verwendung eines anorganischen Sensibilisators wie PbS zeigte desweiteren deutliche Vorteile gegenüber organischen Farbstoffen wie D149 in der Anwendung als Festkörper-Solarzelle mit CuSCN als p-Halbleiter. Die Löslichkeit des Farbstoffs in organischen Lösungsmitteln, welche sowohl bei der elektrochemischen Abscheidung als auch bei der Imprägnierung eingesetzt wurden, resultierte in schlechten bzw. keinen Farbstoffbeladungen des Zinkoxids.

Die in dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse geben einen kleinen Einblick in die Möglichkeiten von ZnO-Nanostäben und hierarchischen ZnO-Strukturen. Sollten diese Strukturen beispielsweise in einem industriellen Prozess hergestellt werden, so müssten die Wirkungsgrade und Fabrikationszeiten der Solarzellen deutlich verbessert werden. Dazu müssten die Länge und Dichte der ZnO-Stäbe erhöht werden bei gleichzeitiger Reduzierung der Abscheidungszeit. Um dies zu erreichen müssten die Parameter während der Abscheidung der ZnO-Nanostäbe auf eine rotierende Arbeitselektrode oder einem Versuchsaufbau für größere Substrate angepasst werden.

In dieser Arbeit wurden erste Versuche in der Sensibilisierung von porösen ZnO-Schichten mit PbS durchgeführt. Eine Optimierung des SILAR-Verfahrens für diese Schichten steht aber noch aus. Denkbar sind eine Verlängerung der Spülphasen aber auch eine Variation der Pb^{2+} bzw. S^{2-} -Konzentrationen. Auch finden sich in der Literatur vielversprechende Ansätze, die eine Kombination aus verschiedenen Partikeln, wie z.B. CdS und PbS [162–165], zur

Leistungssteigerung der Solarzellen verwenden. Diese sollten auch in den hierarchischen Strukturen für einen Leistungsschub sorgen.

Desweiteren wurde in dieser Arbeit vielversprechende Versuche mit PbS-sensibilisierten Festkörper-Solarzellen mit hierarchischen ZnO-Strukturen gezeigt. Dort müsste allerdings noch festgestellt werden, wie hoch der Grad der Porenfüllung ist, und ob dieser noch weiter gesteigert werden kann. Die Überprüfung der Porenfüllung könnte über ortsauflösende EDXS-Messungen im Transmissions-Elektronenmikroskop erfolgen. Die Porenfüllung durch eine Variation der Temperatur bei der Imprägnierung mit CuSCN.

Insgesamt konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass durch Veränderungen in der Struktur der ZnO-Schicht großer Einfluss auf die photoelektrischen Eigenschaften der Solarzellen genommen werden kann. Es konnten zahlreiche neue Erkenntnisse und weiter ausbaufähige Ergebnisse über die Verwendung von dünnen ZnO-Filmen in Farbstoff- und Nanopartikel sensibilisierte Solarzellen geliefert werden. Diese Arbeit lieferte einen genaueren Einblick in die Elektronentransporte und strukturellen Vorteile eines hierarchisch aufgebauten ZnO-Netzwerks. Zudem wurde erstmals eine PbS-Sensibilisierung an porösen ZnO-Schichten durchgeführt und erste Ergebnisse von ZnO/PbS/CuSCN-Festkörperzellen mit hierarchischer ZnO-Struktur gezeigt.

Literaturverzeichnis

- [1] I. Gur, N. A. Fromer, M. L. Geier, and A. P. Alivisatos. *Science*, 310:462, 2005.
- [2] C. Lévi-Clément, R. Tena-Zaera, M. A. Ryan, A. Katty, and G. Hodes. *Adv. Mater.*, 17:1512, 2005.
- [3] S. E. Shaheen, C. J. Brabec, and N. S. Sariciftci. *Appl. Phys. Lett.*, 78:841, 2001.
- [4] L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkötter, K. Müllen, E. Moons, R. H. Friend, and J. D. MacKenzie. *Science*, 293:1119, 2001.
- [5] W. U. Huynh, J. J. Dittmer, and A. P. Alivisatos. *Science*, 295:2425, 2002.
- [6] B. Sun, E. Marx, and N. C. Greenham. *Nano Lett.*, 3:961, 2003.
- [7] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger. *Science*, 270:1789, 1995.
- [8] J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S. C. Moratti, and A. B. Holmes. *Nature*, 376:498, 1995.
- [9] B. O'Regan and M. Grätzel. *Nature*, 353:737, 1991.
- [10] U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissörtel, J. Salbeck, H. Spreitzer, and M. Grätzel. *Nature*, 395:583, 1998.
- [11] K. Keis, C. Bauer, G. Boschloo, A. Hagfeldt, K. Westermark, H. Rensmo, and H. Siegbahn. *J. Photochem. Photobiol. A*, 148:57, 2002.
- [12] M. Vafaei and M. S. Ghamsari. *Mater. Lett.*, 61:3265, 2007.
- [13] E. A. Meulenkaamp. *J. Phys. Chem. B*, 102:5566, 1998.

- [14] S. Kar, A. Dev, and S. Chaudhuri. *J. Phys. Chem. B*, 110:17848, 2006.
- [15] P. D. Yang, H. Q. Yan, S. Mao, R. Russo, J. Johnson, R. Saykally, N. J. Morris, R. Pham, R. He, and H. J. Choi. *Adv. Funct. Mater.*, 12:323, 2002.
- [16] Q. C. Li, V. Kumar, Y. Li, H. T. Zhang, T. J. Marks, and R. P. H. Chang. *Chem. Mater.*, 17:1001, 2005.
- [17] Z. L. Wang. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 16:R829, 2004.
- [18] M. Fu, J. Zhou, Q. F. Xiao, B. Li, R. L. Zong, W. Chen, and J. Zhang. *Adv. Mater.*, 18:1001, 2006.
- [19] U. Pal, J. G. Serrano, P. Santiago, G. Xiong, K. B. Ucer, and R. T. Williams. *Opt. Mater.*, 29:65, 2006.
- [20] T. Yoshida, J. Zhang, Komatsu, S. Sawatani, H. Minoura, T. Pauporté, D. Lincot, T. Oekermann, D. Schlettwein, H. Tada, D. Wöhrle, K. Funabiki, M. Matsui, H. Miura, and H. Yanagi. *Adv. Funct. Mater.*, 19:17, 2009.
- [21] Cathrin Boeckler. *Doktorarbeit*, Hannover, 2008.
- [22] M. K. Wu, T. Ling, Y. Xie, X. G. Huang, and X.W. Du. *Semicond. Sci. Technol.*, 26:105001, 2011.
- [23] G. Elena, A. Eneko, M. P. Laurence, Z. Arnost, T.-Z. Ramon, and A. A. Juan. *Energy Environ. Sci.*, 2011.
- [24] T. Yoshida, K. Funabiki, and M. Matsui. *Plastic solar cells employing electrodeposited zno and organic dye 3rd International conference on the industrialization of DSC (DSC-IC)*, Nara Japan:22–24 Apr 2009, 2009.
- [25] M. Grätzel. *Prog. Photovoltaics*, 16:429, 2006.
- [26] T. Horiuchi, R. Katoh, K. Hara, S. Yanagida, S. Murata, H. Arakawa, and M. Tachiya. *J. Phys. Chem. B*, 107:2570, 2003.
- [27] S.C. Lin, Y.L. Lee, C.H. Chang, Y.J. Shen, and Y.M. Yang. *Appl. Phys. Lett.*, 90:143517, 2007.

- [28] I. Robel, V. Subramanian, M. Kuno, and P.V. Kamat. *J. Am. Chem. Soc.*, 128:2385, 2006.
- [29] R. Plass, P. Serge, J. Kruger, and M. Gratzel. *J. Phys. Chem. B*, 106:7578, 2002.
- [30] A. Zaban, O.I. Micici, B.A. Gregg, and A. Nozik. *J. Langmuir*, 14:3153, 1998.
- [31] P. Yu, K. Zhu, A.G. Norman, S. Ferrere, A.J. Frank, and A.J. Nozik. *J. Phys. Chem. B*, 110:25451, 2006.
- [32] G. Larramona, C. Chone, A. Jacob, D. Sakakura, B. Delatouche, D. Pere, X. Cieren, M. Nagino, and R. Bayon. *Chem. Mater.*, 18:1688, 2006.
- [33] K. Ernst, R. Engelhardt, K. Ellmer, C. Kelch, H.-J. Muffler, M.-Ch. Lux-Steiner, and R. Koenkamp. *Thin Solid Films*, 387:26, 2001.
- [34] A. Belaidi, R. Bayon, L. Dloczik, K. Ernst, M.-Ch. Lux-Steiner, and R. Koenkamp. *Thin Solid Films*, 431:488, 2003.
- [35] I. Kaiser, K. Ernst, Ch.-H. Fischer, R. Koenkamp, C. Rost, I. Sieber, and M.-Ch. Lux-Steiner. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 67:89, 2001.
- [36] K.L. Chopra, P.D. Paulson, and V.P. Dutta. *Photovoltaics*, 12:69, 2004.
- [37] W. Kubo, K. Murakoshi, and T. Kitamura. *Chem Lett*, page 1241, 1998.
- [38] N. Mohmeyer, P. Wang, and H. W. Schmidt. *J Mater Chem*, 14:1905, 2004.
- [39] S. R. Scully, M. T. Lloyd, and R. Herrera. *Synthetic Metals*, 144:291, 2004.
- [40] M. G. Kang, K. M. Kim, and K. S. Ryu. *J Electrochem Soc*, 151:E257, 2004.
- [41] Y. J. Kim, J. H. Kim, and M. Kang. *Adv Mater*, 16:1753, 2004.
- [42] C. Longo, A. F. Nogueira, and M. A. De Paoli. *J Phys Chem B*, 106:5925, 2002.
- [43] K. Tennakone, G. K. R. Senadeera, and V. P. S. Perera. *Chem Mater*, 11:2474, 1999.
- [44] S. A. Haque, T. Park, and C. Xu. *Adv Funct Mater*, 14:435, 2004.
- [45] R. Komiya, L. Y. Han, and R. Yamanaka. *J Photochem Photobiol A Chem*, 164:123, 2004.

- [46] J. H. Kim, M. S. Kang, and Y. J. Kim. *Chem Commun*, p:1662, 2004.
- [47] A. F. Nogueira, C. Longo, and M. A. De Paoli. *Coord Chem Rev*, 248:1455, 2004.
- [48] R. Kumar, A. K. Sharma, and V. S. Parmar. *Chem Mater*, 16:4841, 2004.
- [49] K. Suzuki, M. Yamaguchi, and S. Hotta. *J Photochem Photobiol A Chem*, 164:81, 2004.
- [50] J. Krüger, U. Bach, and M. Grätzel. *Adv Mater*, 12:447, 2000.
- [51] Y. Hao, M. Yang, and W. Li. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 60:349, 2000.
- [52] G. P. Smestad, S. Spiekermann, and J. Kowalik. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 76:85, 2003.
- [53] R. Cervini, Y. B. Cheng, and G. Simon. *J Phys D Appl Phys*, 37:13, 2004.
- [54] N. Fukuri, Y. Saito, and W. Kubo. *J Electrochem Soc*, 151:A1745, 2004.
- [55] S. X. Tan, J. Zhai, and M. X. Wan. *J Phys Chem B*, 108:18693, 2004.
- [56] K. Tennakone, G. R. R. A. Kumara, and I. R. M Kottegoda. *J Photochem Photobiol A Chem*, 117:137, 1998.
- [57] V. P. S. Perera, P. K. D. D. P. Pitigala, and P. V. V. Jayaweera. *J Phys Chem B*, 107:13758, 2003.
- [58] G. R. R. A. Kumara and A. Konno G. K. R. Senadeera. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 69:195, 2001.
- [59] V. P. S. Perera, P. K. D. D. P. Pitigala, and M. K. I. Senevirathne. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 85:91, 2005.
- [60] B. O'Regan, F. Lenzmann, and R. Muis. *Chem Mater*, 14:5023, 2002.
- [61] B. O'Regan, D. T. Schwartz, and S. M. Zakeeruddin. *Adv Mater*, 12:1263, 2000.
- [62] J. Bandara and H. Weerasinghe. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 85:385, 2005.
- [63] M. Law, L. E. Greene, J. C. Johnson, R. Saykally, and R. Yang. *Nat. Mater.*, 4:455, 2005.
- [64] Y. Selk, M. Minnermann, T. Oekermann, M. Wark, and J. Caro. *J. Appl. Electrochem*, 41:455, 2011.

- [65] E. Galoppini, J. Rochford, and H. Chen. *J. Phys. Chem. B*, 110:16159, 2006.
- [66] R. Könenkamp, K. Boedecker, M. C. Lux-Steiner, M. Poschenrieder, F. Zenia, C. Levy-Clement, and S. Wagner. *Appl. Phys. Lett.*, 2575:2000, 77.
- [67] R. Tena-Zaera, J. Elias, G. Wang, and C. Lévy-Clément. *J. Phys. Chem. C.*, 111:16706, 2007.
- [68] R. Tena-Zaera, J. Elias, C. Lévy-Clément, Y. Luo, I. Mora-Sero, and J. Bisquert. *Phys. Status Solidi A*, 205(10):2345, 2008.
- [69] R. Tena-Zaera, J. Elias, G. Wang, C. Lévy-Clément, C. Bekeny, T. Voss, I. Mora-Sero, and J. Bisquert. *J. Phys. Chem. C.*, 112:16318, 2008.
- [70] R. Tena-Zaera, A. Katty, S. Bastide, C. Lévy-Clément, B. O'Regan, , and V. Muñoz-Sanjosé. *Thin Solid Films*, 483:372, 2005.
- [71] J. Elias, R. Tena-Zaera, , and C. Lévy-Clément. *J. Electroanal. Chem.*, 621:177, 2007.
- [72] J. Elias, R. Tena-Zaera, , and C. Lévy-Clément. *Thin Solid Films*, 515:8553, 2007.
- [73] J. Elias, R. Tena-Zaera, , and C. Lévy-Clément. *J. Phys. Chem. C*, 112:5736, 2008.
- [74] S. Haller, T. Suguira, D. Lincot, and T. Yoshida. *Phys. Status Solidi A*, 10:2252, 2010.
- [75] Bosch Solar Energy AG. *solarserver.de* © Heindl Server GmbH, 2011.
- [76] P. W. Atkins and J. de Paula. *Physikalische chemie*. 4. überarb. Aufl., 2006.
- [77] P. A. Tipler. *Physik*. 6. Aufl., 2009.
- [78] W. West and Proc. Vogel Centennial Symp. *Photogr. Sci. Eng.*, page 35, 1874.
- [79] J. Moser. *Monatsh. Chem.*, 8:373, 1887.
- [80] S. Namba and Y. Hishiki. *J. Phys. Chem.*, 69:774, 1965.
- [81] R.C. Nelson. *J. Phys. Chem.*, 69:714, 1965.
- [82] H. Gerischer and H. Tributsch. *Ber. Bunsenges. Physik Chem.*, 72:437, 1968.

- [83] H. Tsubomura, M. Matsumura, Y. Nomura, and T. Amemiya. *Nature*, 261:402, 1976.
- [84] S. Anderson, E. C. Constable, M. P. Dare-Edwards, B. J. Goodenough, A. Hamnett, K. R. Seddon, and R. D. Wright. *Nature*, 280:571, 1979.
- [85] D.H. Dung, N. Serpone, and M. Grätzel. *Helv. Chem. Acta*, 67:1012, 1984.
- [86] J. Desilvestro, M. Grätzel, L. Kavan, J. Moser, and J. Augustynski. *J. Am. Chem. Soc.*, 107:2988, 1985.
- [87] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Valchopoulos, and M. Grätzel. *J. Am. Soc.*, 115:6382, 1993.
- [88] C. Klein, K. Nazeeruddin, D. Di Censo, P. Liska, and M. Grätzel. *Inorg. Chem.*, 43:4216, 2004.
- [89] A. Burke, L. Schmidt-Mende, S. Ito, and M. Grätzel. *Chem. Commun.*, page 234, 2007.
- [90] L. Schmidt-Mende, W. M. Campbell, Q. Wang, K. W. Jolley, D. L. Officer, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel. *ChemPhysChem*, 6:1253, 2005.
- [91] S. Ferrere, A. Zaben, and B. A. Gregg. *J. Phys. Chem. B*, 101:4490, 1997.
- [92] G. K. R. Senadeera, P. V. V. Jayaweera, V. P. S. Perera, and K. Tennakone. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 73:103, 2002.
- [93] K. Sayama, K. Tsukagoshi, T. Mori, K. Hara, Y. Ohga, A. Shinpou, Y. Abe, S. Suga, and H. Arakawa. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 80:47, 2003.
- [94] Z.-S. Wang, F.-Y. Li, and C.-H. Huang. *J. Phys. Chem. B*, 105:9210, 2001.
- [95] K. Hara, K. Sayama, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga, and H. Arakawa. *Chem. Commun.*, page 569, 2001.
- [96] A. Olea, G. Ponce, and P. J. Sebastian. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 59:137, 1999.
- [97] J. N. Clifford, E. Palomares, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, J. Nelson, X. Li, N. J. Long, and J. R. Durrant. *J. Am. Chem. Soc.*, 126:5225, 2004.
- [98] S. Pelet, J.E. Moser, and M. Grätzel. *J. Phys. Chem. B*, 104:1791, 2000.

- [99] Y. Tachibana, J. E. Moser, M. Grätzel, D. R. Klug, and J. R. Durrant. *J. Phys. Chem.*, 100:2056, 1996.
- [100] J. B. Asbury, R. J. Ellingson, H. N. Ghosh, S. Ferrere, A. J. Nozik, and T. Lian. *J. Phys. Chem. B*, 103:3110, 1999.
- [101] P. Bonhote, J. E. Moser, R. Humphry-Baker, N. Vlachopoulos, S. M. Zakeeruddin, L. Walder, and M. Grätzel. *J. Am. Chem. Soc.*, 121:1324, 1999.
- [102] S. A. Haque, S. Handa, K. Peter, E. Palomares, M. Thelakkat, and J. R. Durrant. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44:5740, 2005.
- [103] A. Hagfeldt and M. Grätzel. *Accounts of Chemical Research*, 33:269, 2000.
- [104] P. J. Cameron and L. M. Peter. *J. Phys. Chem. B*, 109:7392, 2005.
- [105] I. Bedja, P. V. Kamat, X. Hua, A. G. Lappin, and S. Hotchandani. *Langmuir*, 13:2398, 1997.
- [106] K. Keis, E. Magnusson, H. Lindström, S. E. Lindquist, and A. Hagfeldt. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 73:51, 2002.
- [107] K. Keis, L. Vayssieres, H. Rensmo, S. E. Lindquist, and A. Hagfeldt. *J. Electrochem. Soc.*, 148:A149, 2001.
- [108] A. N. M. Green, E. Palomares, S. A. Haque, J. M. Kroon, and J. R. Durrant. *J. Phys. Chem. B*, 109:525, 2005.
- [109] N. Nang Dinh, M.-C. Bernard, A. Hugot-Le Goff, T. Stergiopoulos, and P. Falaras. *C. R. Chim.*, 9:676, 2006.
- [110] J. Bandara and H. C. Weerasinghe. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 88:341, 2005.
- [111] C. H. Hamann and W. Vielstich. *Elektrochemie*. 1998.
- [112] G. Kortüm. *Lehrbuch der elektrochemie*. 1972.
- [113] W. G. Levich. *Physicochemical hydrodynamics*. 1962.
- [114] M. Izaki and T. Omi. *Appl. Phys. Lett*, 68:2439, 1996.

- [115] M. Izaki and T. Omi. *J. Elec. Soc.*, 143:53, 1996.
- [116] S. Peulon and D. Lincot. *Adv. Mater.*, 8:166, 1996.
- [117] S. Peulon and D. Lincot. *J. Elec. Soc.*, 145:864, 1996.
- [118] T. Yoshida, M. Iwaya, H. Ando, T. Oekermann, K. Nonomura, D. Schlettwein, D. Wöhrle, and H. Minoura. *Chem. Commun.*, page 400, 2004.
- [119] D. Gal, G. Hodes, D. Lincot, and H.-W. Schock. *Thin Solid Films*, 361:79, 2000.
- [120] T. Pauporte and D. Lincot. *J. Elec. A. Chem.*, 517:54, 2001.
- [121] T. Pauporte and D. Lincot. *J. Elec. Soc.*, 148:310, 2001.
- [122] E. Brandt. *J. Electroanal. Chem.*, 150:97, 1983.
- [123] S. P. Jiang, C. Q. Cui, , and A. C. C. Tseung. *J. Electrochem. Soc.*, 138:3599, 1991.
- [124] T. Yoshida, K. Miyamoto, N. Hibi, T. Sugiura, H. Minoura, D. Schlettwein, T. Oekermann, G. Schneider, and D. Wöhrle. *Chem. Lett.*, 27:599, 1998.
- [125] D. Schlettwein, T. Oekermann, T. Yoshida, M. Tochimoto, and H. Minoura. *J. Electroanal. Chem.*, 481:42, 2000.
- [126] T. Oekermann, T. Yoshida, D. Schlettwein, T. Sugiura, and H. Minoura. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3:3387, 2001.
- [127] T. Yoshida, M. Tochimoto, D. Schlettwein, D. Wöhrle, T. Sugiura, and H. Minoura. *Chem. Mater.*, 11:2657, 1999.
- [128] T. Yoshida and H. Minoura. *Adv. Mater.*, 12:1219, 2000.
- [129] T. Yoshida, S. Ide, T. Sugiura, and H. Minoura. *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, 25:1111, 2000.
- [130] T. Yoshida, J. Yoshimura, M. Matsui, T. Sugiura, and H. Minoura. *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, 24:497, 1999.

- [131] S. Karuppuchamy, T. Yoshida, T. Sugiura, and H. Minoura. *Thin Solid Films*, 397:63, 2001.
- [132] E. Michaelis, K. Nonomura, D. Schlettwein, T. Yoshida, H. Minoura, and D. Wöhrle. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 8:1366, 2004.
- [133] S. Karuppuchamy, K. Nonomura, T. Yoshida, T. Sugiura, and H. Minoura. *Solid State Ionics*, 151:19, 2002.
- [134] K. Nonomura, T. Yoshida, D. Schlettwein, and H. Minoura. *Electrochim. Acta*, 48:3071, 2003.
- [135] T. Yoshida, K. Terada, D. Schlettwein, T. Oekermann, T. Sugiura, and H. Minoura. *Adv. Mater.*, 12:1214, 2000.
- [136] K. Okabe, T. Yoshida, T. Sugiura, and H. Minoura. *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, 26:523, 2001.
- [137] T. Yoshida, T. Oekermann, K. Okabe, D. Schlettwein, K. Funabiki, and H. Minoura. *Electrochemistry*, 70:470, 2002.
- [138] T. Yoshida, T. Pauporte, D. Lincot, T. Oekermann, and H. Minoura. *J. Electrochem. Soc.*, 150:C608, 2003.
- [139] T. Pauporte, T. Yoshida, R. Cortes, M. Froment, and D. Lincot. *J. Phys. Chem. B*, 107:10077, 2003.
- [140] A. Goux, T. Pauporte', T. Yoshida, and D. Lincot. *Langmuir*, 22:10 545, 2006.
- [141] T. Pauporte, T. Yoshida, A. Goux, and D. Lincot. *J. Electroanal. Chem.*, 534:55, 2002.
- [142] D. Komatsu, J. Zhang, T. Yoshida, and H. Minoura. *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, 21:213, 2009.
- [143] W. I. Park and G. C. Yi. *Adv. Mater.*, 16:87, 2004.
- [144] R. Könenkamp, R. C. Word, and M. Godinez. *Nano Lett.*, 5, 2005.

- [145] C. Levy-Clement, R. Tena-Zaera, M. A. Ryan, A. Katty, and G. Hodes. *Adv. Mater.*, 17:1512, 2005.
- [146] L. C. Tien, P. W. Sadik, D. P. Norton, L. F. Voss, S. J. Pearton, H. T. Wang, B. S. Kang, F. Ren, J. Jun, and J. Lin. *Appl. Phys. Lett.*, 87:222106, 2005.
- [147] L. Liao, H. B. Lu, J. C. Li, H. He, D. F. Wang, D. J. Fu, C. Liu, and W. F. Zhang. *J. Phys. Chem. C*, 111:1900, 2007.
- [148] C. Badre, T. Pauporte, M. Turmine, and D. Lincot. *Nanotechnology*, 18:365705, 2007.
- [149] X. Wang, J. Zhou, C. Lao, J. Song, N. Xu, and Z. L. Wang. *Adv. Mater.*, 19:1627, 2007.
- [150] C. Ye, Y. Bando, X. Fang, G. Shen, and D. Golberg. *J. Phys. Chem. C*, 111:12673, 2007.
- [151] X. Wang, J. Song, J. Liu, and Z. L. Wang. *Science*, 316:102, 2007.
- [152] H. H. Wang and C. S. Xie. *J. Cryst. Growth*, 291:187, 2006.
- [153] Y. Y. Xi, Y. F. Hsu, A. B. Djurisic, and W. K. Chan. *J. Electrochem. Soc.*, 155:D595, 2008.
- [154] O. Madelung. *Semiconductors basic data*. Berlin: Springer Verlag, 1996.
- [155] C. Noguera. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 12:R367, 2000.
- [156] M.L. Hitchman. *New York: John wiley Sons Inc.*, 1968.
- [157] A. Goux, T. Pauporte', J. Chivot, and D. Lincot. *Electrochim. Acta*, 50:2239, 2005.
- [158] S.F. Patil, A.V. Borhade, and M. Nath. *Appl. Radiat. Isot.*, 45, 1994.
- [159] C. Lévy-Clément, J. Elias, and R. Tena-Zaera. *L. Vayssières (Ed.) Proc. SPIE Solar Hydrogen and Nanotechnology*, 6340:63 400R, 2006.
- [160] B. B. Li, U. Philipose, C. F. de Souza, and H. E. Ruda. *J. Electrochem. Soc.*, 158:D282, 2011.
- [161] C. He, Z. Zheng, H. Tang, L. Zhao, and F. Lu. *J. Phys. Chem. C*, 113:10322, 2009.
- [162] N. Guijarro, T. Lana-Villarreal, I. Mora-Sero', J. Bisquert, and R. Gomez. *J. Phys. Chem. C*, 113:4208, 2009.

- [163] L. Liu, J. Hensel, R. C. Fitzmorris, Y. Li, and J. Z. Zhang. *Chem. Lett.*, 1:155, 2010.
- [164] G. Hodes. *J. Phys. Chem. C*, 112:17778, 2008.
- [165] M. S. Seol, H. J. Kim, Y. J. Tak, and K. J. Yong. *Chem. Commun.*, 46:5521, 2010.
- [166] C. Liu, Z. Liu, Y. Li, J. Ya, L. E, and L. An. *Applied Surface Science*, 257:7041, 2011.
- [167] H. J. Lee, P. Chen, S. J. Moon, F. Sauvage, K. Sivula, T. Bessho, D. R. Gamelin, P. Comte, S. M. Zakeeruddin, S. I. Seok, M. Grätzel, and Md. K. Nazeeruddin. *Langmuir*, 25:7602, 2009.
- [168] T. H. Johnson. *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, page 60, 1984.
- [169] M. Isshiki, T. Endo, K. Masumoto, and Y. Usui. *J. Electrochem. Soc.*, 137:2697, 1990.
- [170] P. K. Basu, T. K. Chaudhuri, K. C. Nandi, R. S. Saraswat, and H. N. Acharya. *J. Mater. Sci.*, 25:4014, 1990.
- [171] P. K. Nair, V. M. Garcia, A. B. Hernandez, and M. T. S. Nair. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 24:1466, 1991.
- [172] K. M. Gadave, S. A. Jodgudri, and C. D. Lokhande. *Thin Solid Films*, 245:7, 1994.
- [173] N. I. Fainer, M. L. Kosinova, Y. M. Romyantsev, E. G. Salman, and F. A. Kuznetsov. *Thin Solid Films*, 280:16, 1996.
- [174] M. Leskelä, L. Niinistö, P. Niemelä, E. Nykänen, P. Soininen, M. Tiitta, and J. Vähäkangas. *Vacuum*, 41:1457, 1990.
- [175] E. Nykänen, J. Laine-Ylijoki, P. Soininen, L. Niinistö, M. Leskelä, and L. G. Hubert-Pfalzgraf. *J. Mater. Chem.*, 4:1409, 1994.
- [176] J. Masek, A. Ishida, H. Zogg, C. Maissen, and S. Blunier. *IEEE Electron Device Lett.*, EDL-11:12, 1990.
- [177] T. Kanninen, S. Lindroos, J. Ihanus, and M. Leskelä. *J. Mater. Chem.*, 6:161, 1996.
- [178] B. Scharifker, Z. Ferreira, and J. Mozota. *Electrochim. Acta*, 30:677, 1985.

- [179] M. Takahashi, Y. Ohshima, K. Nagata, and S. Furuta. *J. Electroanal. Chem.*, 359:281, 1993.
- [180] M. Sharon, K. S. Ramaiah, M. Kumar, M. Neumann-Spallart, and C. Levy-Clement. *J. Electroanal. Chem.*, 436:49, 1997.
- [181] P. V. Kamat and D. Meisel. *Studies in surface science and catalysis. New York: Elsevier Science*, 103:321, 1996.
- [182] H. Saloniemi, M. Ritala, M. Leskelä, and R. Lappalainen. *J. Electrochem. Soc.*, 146:2522, 1999.
- [183] A. Fujishima and X. T. Zhang. *Proc. Japan Acad.*, 21:33, 2005.
- [184] W. B. Wu, Z. G. Jin, G. H. Hu, and S. J. Bu. *Electrochim. Acta*, 52:4804, 2007.
- [185] Y. Ni, Z. Jin, and Y. Fu. *J. Am. Ceram. Soc.*, 90:2966, 2007.
- [186] Y. Ni, Z. Jin, K. Yu, T. Liu, and T. Wang. *Electrochimica Acta*, 53:6048, 2008.
- [187] W. B. Wu, S. Cui, C. Yang, G. Hu, and H. Wu. *Electrochem. Comm.*, 11:1736, 2009.
- [188] Y. Selk, T. Yoshida, and T. Oekermann. *Thin Solid Films*, 516:7120, 2008.
- [189] Melanie Minnermann. *Diplomarbeit*, 2007.
- [190] D. Depla and S. Mahieu. *Springer*, 2008.
- [191] T. Oekermann, S. Karuppuchamy, T. Yoshida, D. Schlettwein, D. Wöhrle, and H. Minoura. *J. Electrochem. Soc.*, 151:C62, 2004.
- [192] T. Oekermann, T. Yoshida, C. Boeckler, J. Caro, and H. Minoura. *J. Phys. Chem. B*, 109:12560, 2005.
- [193] T. Oekermann, T. Yoshida, H. Minoura, K. G. U. Wijayantha, and L. M. Peter. *J. Phys. Chem. B*, 108:8364, 2004.
- [194] J. Krüger, R. Plass, M. Grätzel, P. J. Cameron, and L. M. Peter. *J. Phys. Chem. B*, 107:7536, 2003.

- [195] L. M. Peter and D. Vanmaekelbergh. *Weinheim: Wiley-VCH*, Vol. 6, 1999.
- [196] S. Södergren, A. Hagfeldt, J. Olsson, and S. E. Lindquist. *J. Phys. Chem.*, 95:5522, 1994.
- [197] F. Kremer, A. Schonhals, and W. Luck. *Springer*, 2002.
- [198] K. G. Lickfeld. *Stuttgart: Eugen Ulmer Verlag*, 1997.
- [199] D. B. Williams and C. B. Carter. *New York: Plenum Press*, 1996.
- [200] K. W. Andrews, D. J. Dysoon, and S. R. Keon. *Adam Hilger Ltd*, 1967.
- [201] H.-H. Perkampus. *Berlin: Springer Verlag*, 1986.
- [202] S.A. Haque, Y. Tachibana, R.L. Willis, J.E. Moser, M. Grätzel, D.R. Klug, and J.R. Durrant. *J. Phys. Chem. B*, 104:538, 2000.
- [203] F. Fabregat-Santiago, J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, G. Boschloo, and A. Hagfeldt. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells C*, 87:117, 2005.
- [204] F. Febregat-Santiago, J. Bisquert, E. Palomares, L. Otero, D. Kuang, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel. *J. Phys. Chem. C*, 111:6550, 2007.
- [205] J. Bisquert. *J. Phys. Chem. B*, 106:325, 2002.
- [206] K. P. Wang and H. S. Teng. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11:9489, 2009.
- [207] Chemical Rubber Publishing Company. *Handbook of chemistry and physics 69th ed. Boca Raton*, page 272, 1988.
- [208] A. Goux, T. Pauporté, , and D. Lincot. *Electrochim. Acta*, 51:3168, 2006.
- [209] International Center for Diffraction Data. *Newton Square PA*, 1993.
- [210] International Center for Diffraction Data. *Newton Square PA*, 1993.
- [211] J. Gao, J. M. Luther, O. E. Semonin, R. J. Ellingson, A. J. Nozik, and M. C. Beard. *Nano Lett.*, 11:1002, 2011.
- [212] H. J. Snaith and L. Schmidt-Mende. *Adv. Mater.*, 19:3187, 2007.
- [213] P. Grathwohl. *Kluwer Academic Publishers*, 1998.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Andreas Gottschlich
Geburtstag 10. 12. 1982
Geburtsort Ankum
Nationalität Deutschland

Wissenschaftlicher Werdegang

- 09.2008 - 02.2012 **Promotion (Chemie): wissenschaftlicher Mitarbeiter**, *Laboratorium für Nano- und Quantenengineering, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Leibniz Universität, Hannover.*
- 04.2003 - 08.2008 **Studium Diplom Chemie**, *Carl von Ossietzky Universität, Oldenburg.*
Diplomarbeit in anorganischer und metallorganischer Chemie
Titel: 'Neuartige N,N'-Chelatkomplexe niedervalenter Titanverbindungen'