

Entwicklung eines Photovoltaik- Dachziegel-Moduls auf Basis der Farbstoffsolarzellentechnologie

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. Manuel Marco Romanus Fleisch
geboren am 11.07.1984 in Burgwedel

Referent: Prof. Dr. rer. nat. Detlef W. Bahnemann
Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Thomas Scheper

Tag der Promotion: 24. Juni 2016

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all denjenigen danken, die mich beim Erstellen dieser Arbeit direkt oder indirekt unterstützt und so maßgeblich zu ihrer Entstehung beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Detlef Bahnemann, der mich als Betreuer intensiv in meiner Promotionszeit begleitet hat und immer ein offenes Ohr für wissenschaftliche Diskussionen, aber auch für Probleme hatte. Außerdem danke ich ihm für das interessante Promotionsthema und die Übernahme des Erstreferats.

Bei Prof. Dr. Thomas Scheper bedanke ich mich herzlich für die Übernahme des Korreferats und die Möglichkeit, in der angenehmen Atmosphäre des Instituts für Technische Chemie promovieren zu können.

Meinen emsigen Masteranden Sascha Wolter und Sina Baruth danke ich für tatkräftige experimentelle Unterstützung und die gute Zusammenarbeit.

Den Mitarbeitern des Arbeitskreises Bahnemann und des Instituts für Technische Chemie danke ich für die tolle Zeit und die angenehme Arbeitsatmosphäre. Insbesondere danke ich hier den „alten Hasen“ Clarissa Baumanis, Janna Freitag und Jonathan Bloh, aber auch den „jungen Wilden“ Christoph Haisch, Imme Kretschmer und Johannes Melcher für ihr Engagement und ihre Freundschaft.

Meinen Projektpartnern Dr. Carsten Ackerhans und Dr. Alexander Stoll danke ich für die vielen fruchtbaren Diskussionen und die angenehme Zusammenarbeit.

Meinen langjährigen Freunden und Weggefährten Ramona Weist und Hendrik Fullriede danke ich herzlich für das kritische Lesen meiner Arbeit bzw. das Durchführen von röntgenstrukturanalytischen Untersuchungen.

Besonders danke ich auch meiner Familie, die mich schon im Studium unterstützt und auch die Entstehung dieser Arbeit mit viel Interesse verfolgt hat. Meinem Vater Joachim Fleisch danke ich hier insbesondere für den Rückhalt und die Unterstützung, auf die ich mich während meines gesamten wissenschaftlichen Werdegangs und noch darüber hinaus immer verlassen konnte.

Zum Abschluss danke ich meiner Frau Marina, die mich liebevoll und mit viel Geduld bei der Entstehung dieser Arbeit begleitet hat und für mich stets ein ruhiger Pol und Ausgleich war.

Kurzzusammenfassung

Bedingt durch das globale Bevölkerungswachstum und eine rasante industrielle Entwicklung in den Schwellenländern wird in den kommenden Jahren der weltweite Energiebedarf drastisch ansteigen. Um diesen Mehrbedarf nicht ausschließlich durch fossile Energieträger decken zu müssen, gibt es ein großes politisches Bestreben alternative regenerative Energiequellen zu etablieren. Eine wesentliche Rolle hierbei spielt die Photovoltaik, die auch in der Bevölkerung dezentral durch schwarze siliziumbasierte Photovoltaikmodule genutzt werden kann. Die architektonischen Möglichkeiten dieser Technologie sind durch Farbe und Bauart allerdings stark limitiert und darüber hinaus ist sie kostenintensiv. In dieser Arbeit wird deshalb untersucht, wie sich das Funktionsprinzip der Farbstoffsolarzelle, einer neuartigen, farbigen, organisch-anorganischen Hybridsolarzelle, auf die Oberfläche eines Dachziegels übertragen lässt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zunächst Zinn(IV)-oxidschichten spray-pyrolytisch auf Glassubstraten abgeschieden. Hierbei erfolgte als erstes eine experimentelle Parameteroptimierung an undotierten Materialien, später wurden Antimon(III), Antimon(V), Niob(V), Tantal(V) und Wolfram(VI) als Dotanden zugesetzt. Die spezifischen Widerstände der erzeugten Filme lagen im Bereich von 1 bis $8 \cdot 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ und nahmen mit zunehmender Schichtdicke ab. Spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass eine Antimondotierung die optische Bandlücke der Materialien von ca. 4 eV auf 4,3 eV aufweitet. Dieses, als BURSTEIN-MOSS-Effekt bekannte Phänomen, lässt auf eine erhöhte Ladungsträgerdichte in diesen Materialien schließen. Röntgenstrukturanalytische Untersuchungen belegen eine deutliche (200)-Orientierung der hergestellten Filme. Unter Verwendung von umfassenden elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurde der Wachstumsmechanismus der erzeugten Dünnschichten aufgeklärt und beschrieben.

Zusätzlich wurden Farbstoffsolarzellen auf Glassubstraten hergestellt und photoelektrochemisch charakterisiert. Für die Photoabsorberschicht in der Photoelektrode wurden hierbei die zwei kommerziellen TiO_2 -Pulver P25 und UV100 eingesetzt und mit einer kommerziellen Siebdruckpaste SolDSP verglichen. Die erhaltenen Zelleffizienzen lagen hierbei im Bereich von 4 % für P25 bis etwa 6 % für UV100 und SolDSP. Der industrielle Durchbruch der DSSC-Technologie wird bis heute durch geringe Zellebensdauern verhindert. Dafür sind maßgeblich flüchtige Elektrolytsysteme verantwortlich, weshalb in dieser Arbeit zusätzlich Elektrolyten auf Basis der hochviskosen ionischen Flüssigkeiten 1-Hexyl-3-Methylimidazoliodid und 1-Propyl-3-Methylimidazoliodid eingesetzt und in Langzeitstabilitätstests charakterisiert wurden. Die Verwendung dieser ionischen Flüssigkeiten führte mit 1,5 bis 2 % zu deutlich niedrigeren Zelleffizienzen, unter Bestrahlung aber auch zu höheren Lebensdauern. Zum Abschluss der Arbeit wurde ein einfacher technischer Prototyp einer DSSC auf einer Ziegeloberfläche konstruiert und vorgestellt, der bereits eine Effizienz von etwa 3,7 % aufwies.

Stichworte: Zinndioxid, Spray-Pyrolyse, Beschichtungswachstum, BURSTEIN-MOSS-Effekt, Farbstoffsolarzelle, Dachziegel

Abstract

Due to the global growth of population and the rapid industrial development in newly industrialized countries, the worldwide energy demand will increase drastically in the upcoming years. To satisfy this demand and as an alternative to fossil fuels, considerable political ambitions exist to establish renewable energy sources on the market. In these modern concepts, photovoltaics play an essential role. However, the architectural possibilities of the classic silicon based technology are limited due to its black color, unfeasible module geometries and relatively high production costs. Dye sensitized solar cells (DSSCs), a new type of cheap and colored hybrid organic-inorganic solar cells, might provide a solution to this issue. Therefore, this thesis investigates the transferability of the DSSC concept to the surface of a roof tile.

As part of these investigations, tin(IV) oxide thin films were deposited on soda lime glass substrates *via* spray pyrolysis. Experimental parameters were varied first on undoped materials, later antimony(III), antimony(V), niobium(V), tantalum(V), and tungsten(VI) were added as dopants. The specific resistivities of the prepared films were found to be between 1 to $8 \cdot 10^{-3} \Omega \text{ cm}$, decreasing with increasing film thicknesses. Optical transmission measurements show an increase of the optical bandgap in the prepared films from 4 eV to around 4.3 eV, upon doping with antimony. This observation can be explained by the BURSTEIN-MOSS effect and indicates an increased charge carrier density in these materials. X-ray diffraction measurements show a strong (200)-orientation of the prepared films during the growth process, which was further investigated by x-ray and electron microscopy measurements.

In the second part of this work, dye sensitized solar cells have been constructed on glass substrates and were characterized photoelectrochemically. For the deposition of the photoabsorber layer the commercial TiO_2 powders P25 and UV100 have been used as screen-printing pastes and the thus constructed solar cells were compared with those made employing the commercial screen-printing paste SolDSP. The obtained solar cell efficiencies were in the regime of 4 % for P25 up to around 6 % for UV100 and SolDSP. Until the present day, the commercial usage of the DSSC technology is still limited by insufficient module lifetimes, which is related mostly to the volatility of the employed electrolyte systems. To overcome this drawback, the high viscosity ionic liquids 1-Hexyl-3-methylimidazolium iodide and 1-Propyl-3-methylimidazolium iodide were synthesized and characterized in long term stability tests. The obtained conversion efficiencies of the prepared DSSCs were found to be between 1.5 and 2 %, however, overall cell lifetimes increased under illumination. At the end of this work a simple technical prototype DSSC has been constructed on the surface of a roof tile, which already provided a surprisingly high efficiency of around 3.7 %.

Keywords: Tin dioxide, spray pyrolysis, film growth, BURSTEIN-MOSS effect, dye sensitized solar cells, roof tiles

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis.....	III
1 Einleitung und Zielsetzung.....	1
2 Theoretische Grundlagen und Stand der Technik.....	3
2.1 Transparente leitfähige Metalloxide	3
2.1.1 Zinn(IV)-oxid	3
2.1.2 Elektrische Leitfähigkeit in transparenten Metalloxiden.....	6
2.1.3 TCOs: Stand der Technik und Ausblick.....	9
2.2 Siliziumbasierte und farbstoffsensibilisierte Solarzellen.....	12
2.2.1 Aufbau und Funktionsweise klassischer Siliziumsolarzellen	12
2.2.2 Aufbau und Funktionsweise von farbstoffsensibilisierten Solarzellen.....	14
2.2.3 Konzeptionierung eines DSSC-Dachziegels.....	22
3 Experimenteller Teil und Methoden	25
3.1 Herstellung leitfähiger Zinn(IV)-oxidbeschichtungen	25
3.1.1 Synthese geeigneter Vorläuferlösungen	25
3.1.2 Spray-Pyrolyse und Ultraschall-Spray-Pyrolyse.....	26
3.2 Konstruktion farbstoffsensibilisierter Solarzellen	29
3.2.1 Erzeugung einer Titandioxid-Blockierschicht	29
3.2.2 Herstellung von Siebdruckpasten und Titandioxid-Photoelektroden.....	30
3.2.3 Farbstoffadsorption.....	32
3.2.4 Herstellung des Flüssigelektrolyten	33
3.2.5 Synthese langzeitstabiler Elektrolyten.....	33
3.2.6 Herstellung einer Gegenelektrode mit katalytischer Platinbeschichtung .	36
3.2.7 Herstellung von DSSCs auf Glassubstraten	36
3.2.8 Herstellung von DSSCs auf Keramiksubstraten.....	36
3.3 Charakterisierung hergestellter Materialien und Solarzellen.....	37
3.3.1 UV-vis-NIR-Spektroskopie.....	37
3.3.2 Röntgendiffraktometrie.....	38
3.3.3 Rasterelektronenmikroskopie	40
3.3.4 Flächenwiderstandsmessungen.....	40
3.3.5 Elektrochemische Charakterisierung erzeugter Farbstoffsolarzellen.....	42
3.3.6 Untersuchungen zur Langzeitstabilität von Farbstoffsolarzellen.....	45

4	Ergebnisse	47
4.1	Herstellung und Charakterisierung von Zinn(IV)-oxidbeschichtungen	47
4.1.1	Synthese- und Beschichtungsparameter	47
4.1.2	Schichtdicke und spezifischer Widerstand	52
4.1.3	Dotanden	55
4.1.4	Optische Schichteigenschaften	59
4.1.5	Röntgenstrukturanalyse und Texturkoeffizienten	62
4.1.6	Elektronenmikroskopische Untersuchungen	66
4.2	Herstellung und Charakterisierung von farbstoffsensibilisierten Solarzellen	71
4.2.1	Verwendbarkeit kommerzieller Titandioxide in DSSC-Photoelektroden	71
4.2.2	TiO ₂ – Blockierschichten	74
4.2.3	Zellebensdauer und Elektrolytsysteme	76
4.3	Realisierung eines DSSC-Dachziegel-Moduls	78
5	Diskussion	81
5.1	Zinn(IV)-oxid	81
5.1.1	Spray-Pyrolyse	81
5.1.2	Dotierung	85
5.1.3	Phasenanalyse und Beschichtungswachstum	89
5.2	Farbstoff sensibilisierte Solarzellen auf keramischen Oberflächen	95
5.3	Wirtschaftliche Aspekte des vorgestellten Konzeptes	102
6	Zusammenfassung und Ausblick	107
7	Literaturverzeichnis	113
8	Anhang	129
8.1	Verwendete Chemikalien	129
8.2	Synthesevorschriften und Ansatzberechnungen	130
8.3	NMR-Spektren	132
8.4	Synthese- und Beschichtungsparameter	134
8.5	Flächenwiderstandsmessungen	138
8.6	UV-vis-Transmissionsmessungen und TAUC-Plots	140
8.7	Elektronenmikroskopische Untersuchungen	143
8.8	Strom-Spannungs-Kennlinien und DSSC-Kenngrößen	148
9	Publikationsliste	153
10	Lebenslauf	155

Abkürzungsverzeichnis

AACVD	Aerosolgestützte chemische Gasphasenabscheidung, engl. <i>aerosol assisted chemical vapor deposition</i>
ATO	Antimon dotiertes Zinnoxid, engl. <i>antimony doped tin oxide</i>
AZO	Aluminium dotiertes Zinkoxid, engl. <i>aluminum doped zinc oxide</i>
CNT	Kohlenstoffnanoröhre, engl. <i>carbon nanotube</i>
DOS	Zustandsdichte, engl. <i>density of states</i>
DSSC	Farbstoffsensibilisierte Solarzelle, engl. <i>dye sensitized solar cell</i>
EDXS	Energiedispersive Röntgenspektroskopie, engl. <i>energy-dispersive X-ray spectroscopy</i>
EPBT	Energetische Amortisationszeit, engl. <i>energy payback time</i>
FF	Füllfaktor
FTO	Fluor dotiertes Zinnoxid, engl. <i>fluorine doped tin oxide</i>
HMII	1-Hexyl-3-Methylimidazoliumiodid
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital, engl. <i>highest occupied molecular orbital</i>
HRTEM	Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie, engl. <i>high resolution transmission electron microscopy</i>
IL	Ionische Flüssigkeit, engl. <i>ionic liquid</i>
IR	Infrarot
ITO	Indiumzinnoxid, engl. <i>indium tin oxide</i>
IZO	Indiumzinkoxid, engl. <i>indium zinc oxide</i>
LB	Leitungsband
LEI	Sekundärelektronenbild (aufgenommen durch unteren Detektor), engl. <i>lower secondary electron image</i>
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital, engl. <i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
MBI	Methylbenzimidazol
MeOTAD	2,2',7,7'-tetrakis(N,N-dimethoxyphenylamin)-9,9'-spirobifluoren
MPP	Punkt maximaler Leistung, engl. <i>maximum power point</i>
N3	cis-bis(Isothiocyanat)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylat)Ruthenium(II)
N719	di-Tetrabutylammonium-cis-bis(isothiocyanat)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylat)Ruthenium(II)
N749	tri-Isothiocyanat-(2,2':6',6''-terpyridyl-4,4',4''tricarboxylat)Ruthenium(II)tris-(tetra-butylammonium)
NHE	Normalwasserstoffelektrode, engl. <i>normal hydrogen electrode</i>
NIR	Nahinfrarot
OLED	Organische Leuchtdiode, engl. <i>organic light emitting diode</i>
PEDOT	Poly-3,4-ethyldioxythiophen
PET	Polyethylenterephthalat
PLD	Laserstrahldampfabscheidung, engl. <i>pulsed laser deposition</i>
PMII	1-Propyl-3-Methylimidazoliumiodid
PSS	Polystyrensulfonsäure
REM	Rasterelektronenmikroskop

RLZ	Raumladungszone
SAED	Feinbereichselektronenbeugung, engl. <i>selected area electron diffraction</i>
SEI	Sekundärelektronenbild, engl. <i>secondary electron image</i>
SolDSP	Solaronix Nanoxide D/SP
SP	Spray-Pyrolyse
STEM	Rastertransmissionselektronenmikroskop, engl. <i>scanning transmission electron microscope</i>
TEM	Transmissionselektronenmikroskop, engl. <i>transmission electron microscope</i>
TCM	Transparent leitfähiges Material, engl. <i>transparent conducting material</i>
TCO	Transparent leitfähiges Oxid, engl. <i>transparent conducting oxide</i>
USP	Ultraschall-Spray-Pyrolyse
UV	Ultraviolett
VB	Valenzband
Vis	Sichtbar, engl. <i>Visible</i>

Physikalische Konstanten

k_b	BOLTZMANN-Konstante ($1,3806504 \cdot 10^{-23} \text{ J K}$)
F	FARADAY-Konstante ($96485,3399 \text{ C mol}^{-1}$)
h	PLANCKsches Wirkungsquantum ($6,62606896 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$)
R	allgemeine Gaskonstante ($8,314472 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

Formelzeichen

C_{hkl}	Texturkoeffizient
d_{Film}	Schichtdicke des Films (nm)
d_{hkl}	Netzebenenabstand (nm)
D_{hkl}	Durchschnittliche Kristallitgröße (nm)
$D_{Tropfen}$	Tropfendurchmesser (m)
E_g	Bandlückenenergie (eV)
E_F	Fermienergie (eV)
E_F	Ferminiveau (eV)
F	Korrekturfaktor
h	MILLERScher Index h
I	elektrische Stromstärke (A)
I_{hkl}	Reflexintensität
I_{MPP}	Stromstärke am Punkt maximaler Leistung (mA)
I_{SC}	Kurzschlussstrom (mA)
k	MILLERScher Index k
K	Formfaktor
l	MILLERScher Index l
m	Masse (g)
M	molare Masse (g mol^{-1})
m^*	effektive Elektronenmasse (kg)
n	Anzahl der Netzebenen
n	Stoffmenge (mol)
n_{Film}	Brechungsindex des Films
N_C	effektive Zustandsdichte im Leitungsband (cm^{-3})
R_C	Kontaktwiderstand (Ω)
R_{DUT}	Probenkörperwiderstand (Ω)
R_T	Gesamtwiderstand (Ω)
R_W	Probenkopfwiderstand (Ω)
P	Leistung (W)
P_{MPP}	Leistung am Punkt maximaler Leistung (W)
P_{IN}	Eingestrahlte Lichtleistung (W)
s	Messkopfabstand (mm)
U	elektrische Spannung (V)
V	Volumen (mL)
V_{MPP}	Spannung am Punkt maximaler Leistung (V)
V_{OC}	Leerlaufspannung (V)

β_{hkl}	Halbwertsbreite (nm)
γ	Oberflächenspannung (N m ⁻¹)
Δ_j	Menge der betrachteten Extrema
ε	Gitterverzerrung
ε_r	Permittivität (F m ⁻¹)
η	Effizienz
θ	BRAGGwinkel (rad)
λ	Wellenlänge (nm)
ν	Frequenz (Hz)
ν_j	Wellenzahl des betrachteten Extremums (nm ⁻¹)
ρ	spezifischer Widerstand (Ω cm)
ρ	Dichte (g cm ⁻³)
φ	Einstrahlwinkel (°)

1 Einleitung und Zielsetzung

Die Erdbevölkerung umfasst laut aktuellem UN-Bericht derzeit rund 7,3 Milliarden Menschen, die für alltägliche Anwendungen wie Industrie, Transport und Kommunikation im Jahr rund $1,48 \cdot 10^5$ TWh Primärenergie verbrauchen. In den kommenden 20 Jahren wird der Weltenergiebedarf noch einmal deutlich auf etwa $2,02 \cdot 10^5$ TWh ansteigen. Verantwortlich dafür ist zum einen das zu erwartende Bevölkerungswachstum auf voraussichtlich 8,7 Milliarden Menschen bis zum Jahr 2035, aber auch das starke Wirtschaftswachstum in den Entwicklungs- und Schwellenländern, wie Indien und China.^{1,2} Die so entstehende Versorgungslücke soll in Zukunft nicht mehr durch die nur begrenzt vorkommenden fossilen Energieträger (Kohle, Öl und Gas), sondern vor allem durch erneuerbare Energiequellen gedeckt werden. Weltweit wird heute etwa 85 % der verbrauchten Primärenergie aus fossilen Energieträgern gewonnen und lediglich 9 % stammen aus regenerativen Quellen.¹

Vor allem in Deutschland wurde mit dem Beschluss des vollständigen Atomausstiegs im Jahr 2011 eine umfassende Energiewende eingeleitet und seitdem der Ausbau von regenerativen Energiequellen und der hierfür notwendigen Infrastruktur stark forciert. Neben Windkraft mit 9,1 %, Biomasse mit 7 % und Wasser mit 3,3 % trägt auch die Photovoltaik mit 5,7 % einen bedeutenden Anteil zur Bruttostromerzeugung in Deutschland (Stand: 2014) bei.³ Derzeit erfolgt die Solarstromerzeugung dabei in erster Linie durch siliziumbasierte Photovoltaikmodule, die auf Hausdächern installiert werden. Dächer bieten in Bezug auf Fläche und Sonneneinstrahlung die optimalen Rahmenbedingungen für eine photovoltaische Nutzung, weshalb sie sich in den vergangenen Jahren erfolgreich von reinen Schutzbedeckungen zu modernen Nutzflächen weiterentwickelt haben. Für Hausbesitzer mit hohen ästhetischen Ansprüchen ist die schwarze Optik konventioneller Solarzellenmodule allerdings häufig ein Nachteil. Neuartige Solarzellenkonzepte, wie etwa die Farbstoffsolarzelle, könnten diese Bedenken ausräumen, denn sie sind nicht nur kostengünstig⁴, sondern auch in nahezu jeder beliebigen Farbe herstellbar.⁵

Eine Farbstoffsolarzelle ist eine organisch-anorganische Hybridsolarzelle die, im Gegensatz zu Siliziumsolarzellen, einen Farbstoff zur Lichtabsorption nutzt. Der Farbstoff ist dabei typischerweise auf eine poröse nanokristalline Titandioxidschicht adsorbiert, die auf ein elektrisch leitfähiges Substrat aufgetragen ist. Nach Anregung mit Licht injiziert der Farbstoff Elektronen in den Halbleiter, durch den sie dann zum Rückkontakt der Elektrode wandern. Nach dem Durchlaufen des Stromkreises werden die Elektronen an der Gegenelektrode der Zelle auf einen im Elektrolyten gelösten Mediator (d.h., ein geeignetes Redoxsystem) übertragen, von welchem der Farbstoff wieder in seinen Grundzustand reduziert wird.⁵

Wirtschaftlich sind Farbstoffsolarzellen vor allem wegen ihrer einzigartigen Eigenschaften interessant. Im Gegensatz zu konventionellen monokristallinen Siliziumsolarzellen (die hochreines Silizium verwenden) werden sie aus vergleichsweise günstigen Rohstoffen konstruiert und durchlaufen während ihrer Herstellung keine aufwendigen Vakuumprozesse.⁴ Ein weiterer Vorteil ist, dass sie auch unter nicht

optimalen Lichtbedingungen, wie bei Teilbeschattung oder Beleuchtung mit diffusem Licht, noch vergleichsweise hohe Effizienzen erreichen können. Da Farbstoffsolarzellen bei Verwendung geeigneter Substrate zusätzlich flexibel sind, eignen sie sich optimal für Innenraum- und architektonische Anwendungen.⁶

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es daher, mit Blick auf eine mögliche industrielle Anwendung zu untersuchen, ob das Prinzip der Farbstoffsolarzelle auf die Oberfläche eines Dachziegels übertragbar ist und inwiefern der Ziegel dabei selbst als Elektrode genutzt werden kann. Hierzu werden zunächst konventionelle, glasbasierte Farbstoffsolarzellen konstruiert und die kommerziellen Titandioxide P25 und UV100 auf ihre Tauglichkeit als Adsorptionsschicht getestet. Die Charakterisierung der Zellen erfolgt dabei durch elektrochemische Untersuchungen, welche die Kenngrößen der Zellen unter Standardbedingungen aufzeichnen. Da die Stabilität von DSSCs nach wie vor ein großes Problem darstellt, werden im Anschluss Elektrolytsysteme hergestellt, die auf ionischen Flüssigkeiten, also auf bei Raumtemperatur flüssigen Salzen, basieren. Aufgrund des niedrigen Dampfdruckes sind diese neuartigen Elektrolyten dafür bekannt, bei Verwendung in DSSCs besonders langzeitstabil zu sein.⁷ Diese Annahme wird hier im Rahmen von beschleunigten Stabilitätstests überprüft und die erhaltenen Ergebnisse werden diskutiert.

Der zweite thematische Schwerpunkt dieser Arbeit ist die Erzeugung von elektrisch leitfähigen Ziegelbeschichtungen, da diese zwingend erforderlich sind, um eine Ziegeloberfläche als Elektrode verwenden zu können. Technisch lässt sich dieses Problem mittels Spray-Pyrolyse lösen, bei der elektrisch leitfähiges Zinn(IV)-oxid bei hohen Temperaturen und unter Verdampfung des Lösemittels aus einer geeigneten Vorläuferlösung abgeschieden wird. Zinn(IV)-oxid gehört zur Stoffklasse der TCOs (von engl. *transparent conducting oxide*), es handelt sich also um ein Material, das sowohl im sichtbaren Wellenlängenbereich des Lichtes transparent ist, als auch über eine elektrische Leitfähigkeit verfügt. Die einzigartigen optischen und elektronischen Eigenschaften von TCOs hängen direkt mit der Ladungsträgerdichte und der Ladungsträgerbeweglichkeit des Materials zusammen, wobei beide durch die Zugabe von geeigneten Dotanden eingestellt werden können.⁸ In dieser Arbeit werden hierzu neben etablierte Stoffe wie Antimon, auch weniger bekannte wie Niob, Tantal und Wolfram eingesetzt und die erhaltenen Schichteigenschaften werden mit Literaturwerten verglichen.⁹ Die hergestellten Beschichtungen werden anschließend umfassend elektronenmikroskopisch und röntgenstrukturanalytisch charakterisiert und Flächenwiderstände mittels Vier-Punkt-Methode bestimmt. Anhand der erhaltenen Ergebnisse werden der Mechanismus des Schichtwachstums sowie dessen Einfluss auf die elektrischen Schichteigenschaften aufgeklärt und mit Literaturdaten verglichen.

Zum Abschluss der Arbeit werden die gewonnen Erkenntnisse zusammengeführt und der erste funktionsfähige DSSC-Dachziegel-Prototyp vorgestellt. Dieser wird auf einer Ziegeloberfläche mit einem Flächenwiderstand $<100 \Omega \square^{-1}$ konstruiert und erzielt bereits einen Wirkungsgrad von 3,7 %.

2 Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

Im folgenden Kapitel werden die dieser Arbeit zugrunde liegenden theoretischen Aspekte kurz eingeführt und erläutert. Eine zentrale Rolle nimmt dabei der Halbleiter Zinn(IV)-oxid ein, dessen Material- und Struktureigenschaften im ersten Abschnitt des Kapitels beschrieben werden. Im zweiten Abschnitt wird dann auf die besonderen optischen und elektrischen Eigenschaften von transparent leitfähigen Zinn(IV)-oxidschichten eingegangen und es werden die zugehörigen festkörperphysikalischen Zusammenhänge herausgearbeitet. Im letzten Unterkapitel wird abschließend in die Farbstoffsolarzelltechnologie eingeführt und ein Konzept erläutert, um deren Funktionalität auf die Oberfläche eines keramischen Substrates zu übertragen.

2.1 Transparente leitfähige Metalloxide

2.1.1 Zinn(IV)-oxid

Zinn kommt in der Natur in erster Linie in gebundener Form in Kombination mit Sauerstoff oder Schwefel vor. Mit einem Anteil von 2 ppm in der Erdkruste ist Zinn dabei ein relativ häufig auftretendes Element, das in seinen Verbindungen bevorzugt die Oxidationsstufen +2 und +4 einnimmt. Das wirtschaftlich bedeutendste Zinnmineral ist das Kassiterit (auch bekannt als Zinnstein), welches in großen Mengen (mit einem durchschnittlichen Anteil von 40 ppm in der Erdkruste¹⁰) in beispielsweise China, Malaysia und Indonesien zu finden ist und im Wesentlichen aus Zinn(IV)-oxid besteht. Wirtschaftlich unbedeutender und sehr viel seltener ist das blauschwarze α -Zinn(II)-oxid, das im Temperaturbereich zwischen 270 °C und 450 °C disproportioniert und sich dabei über das gemischtvalente Sn_3O_4 in das thermodynamisch stabilere Zinn(IV)-oxid umwandelt.¹¹



Eine Übersicht der möglichen Phasenumwandlungen der Zinnoxide in Luft zeigt das in Abbildung 2.1 dargestellte Phasendiagramm.

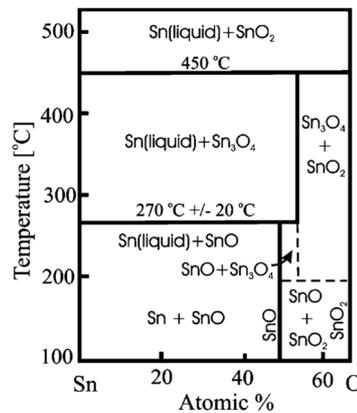


Abbildung 2.1: Phasendiagramm des Zinn-Sauerstoff-Systems in Luft. Auszug aus BATZILL *et al.*⁸ und KUXMANN *et al.*¹², Copyright Elsevier Limited (2005) und Metall-Verlag GmbH (1980).

Das weiße Zinn(IV)-oxid wird großtechnisch direkt durch die Verbrennung von metallischem Zinn an Luft gewonnen¹¹ und kristallisiert dabei, so wie viele andere gängige Metalloxide (z.B. TiO_2 , RuO_2 , MnO_2 , GeO_2 , u.a.) auch, im in Abbildung 2.2 dargestellten Rutil-Strukturtyp.¹³

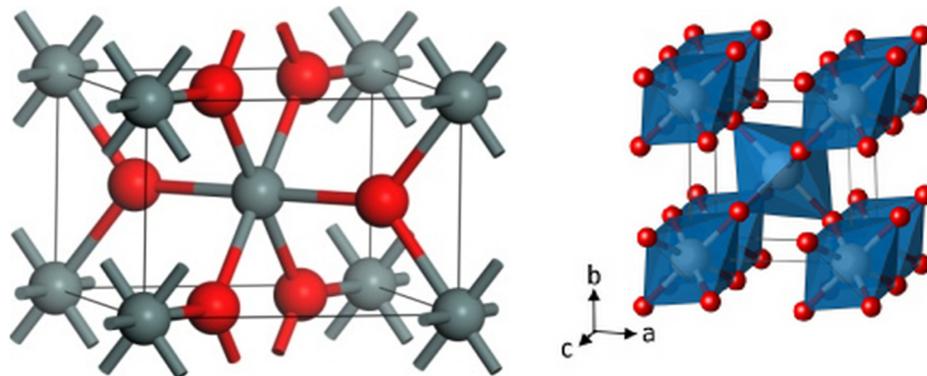


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des Rutil-Strukturtyps, mit Zinnatomen (grau) und Sauerstoffatomen (rot). Auszug aus GODINHO *et al.*¹⁴ und LANDMANN *et al.*¹⁵, Copyright American Chemical Society (2012) und IOP Publishing Ltd (2012).

Der Rutil-Strukturtyp zeichnet sich durch ein raumzentriertes tetragonales Kristallsystem aus, bei dem jedes Zinnatom oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen und jedes Sauerstoffatom in einer nahezu trigonal-planaren Anordnung von drei Zinnatomen koordiniert ist. Die so ausgebildeten Sauerstoff-Oktaeder bilden Ketten entlang der c -Achse, bei der jedes Oktaeder mit zwei weiteren Oktaedern kantenverknüpft ist. Ein dreidimensionales Gitter entsteht schließlich durch Eckenverknüpfung dieser Ketten.¹⁶ Die Elementarzelle umfasst dabei zwei Formeleinheiten und kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $P4_2/mnm$ mit den Gitterkonstanten $a = b = 0,47374$ nm und $c = 0,38164$ nm.^{8,17} Neben dem Rutil-Strukturtyp kommt Zinn(IV)-oxid auch in einer etwas dichteren, orthorhombischen Hochdruckmodifikation vor. Diese ist bisher vergleichsweise wenig erforscht^{13,18}, interessanterweise wird sie jedoch auch unter nicht Hochdruckbedingungen in einigen nanostrukturierten Zinn(IV)-oxidmaterialien beobachtet.¹⁹⁻²¹ Die wichtigsten physikalischen und strukturellen Eigenschaften des tetragonalen Zinn(IV)-oxids sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

Die eher gewöhnlichen strukturellen Eigenschaften des Zinn(IV)-oxids gehen einher mit einigen hochinteressanten optischen und elektronischen Charakteristika. So verfügen dünne Zinn(IV)-oxidfilme (Schichtdickenbereich 100 nm bis 1 μm) beispielsweise trotz einer hohen optischen Transparenz von bis zu 97 % im sichtbaren Wellenlängenbereich des Lichtes zusätzlich über eine hervorragende elektrische Leitfähigkeit. Mit spezifischen Widerständen in der Größenordnung von 10^{-4} bis 10^6 Ω cm liegt es damit deutlich unterhalb der meisten anderen Halbleiter.²² Diese besonderen Eigenschaften spiegeln sich auch in den Anwendungen des Zinn(IV)-oxids wieder. Als der typische Vertreter der TCO-Stoffklasse (engl. für „transparent conducting oxide“, siehe Abschnitt 2.1.3) wird es häufig als transparentes Elektrodenmaterial eingesetzt. Für kommerzielle Anwendungen wird es hierzu entweder mit Fluor dotiert, oder es liegt selber als Dotand zum Beispiel in einem In_2O_3 -Gitter vor (bekannt als ITO, engl. für

„*indium tin oxide*“). Anwendung finden diese Materialien vor allem in Flachbildschirmen, Smartphones und photovoltaischen Zellen, wobei die Applikation des TCOs entweder durch Pyrolyse aus flüssigen Vorläuferlösungen oder durch Vakuumverfahren erfolgt.²³ Optisch transparent sind diese TCOs jedoch überwiegend im Wellenlängenbereich von ca. 400 nm bis etwa 1500 nm, da die hohe Anzahl an freien Ladungsträgern eine metallähnliche hohe Reflektivität (und geringe Emissivität) von NIR-Strahlung zur Folge hat. Diese Eigenschaft wird großtechnisch zur Herstellung von *Low-E*-Fenstern (von engl. „*Low Emission*“-Fenstern) genutzt, welche in kalten Regionen verbaut werden, um die Abkühlung der Innenräume durch Fensterflächen weitestgehend zu unterdrücken.²⁴

Tabelle 2.1: Eigenschaften des Zinn(IV)-oxids nach ELLMER *et al.*¹⁰ (bearbeitet) im Überblick.

Physikalische Eigenschaften	
Molare Masse (g mol ⁻¹)	150,71
Dichte ρ (g cm ⁻³)	6,99
Schmelzpunkt (°C)	1900 (Zersetzung)
Bandlücke (300 K, eV)	3,6 (direkt)
Permittivität ϵ_r	9,6 (c), 13,5 (\perp c)
Effektive Elektronenmasse m^* (m_e^{-1})	0,23 (c), 0,3 (\perp c)
Effektive Zustandsdichte im Leitungsband N_c (300 K, cm ⁻³)	$3,7 \cdot 10^{18}$
Struktureigenschaften	
Kristallstruktur	Tetragonal (Rutilstruktur)
Raumgruppe	P ₄ /mm
Gitterparameter (nm)	a: 0,474, c: 0,319
Typische extrinsische Dotanden	Sb, F, Cl, (As, P)
Bekannte Mischphasen	As ₂ O ₃ , As ₂ O ₅ , Sb ₂ O ₃ , Sb ₂ O ₅ , P ₂ O ₅

Eine weitere bedeutende Anwendung des Zinn(IV)-oxids ist dessen Funktion als Gassensor, wobei das Material mit einer Änderung der elektrischen Leitfähigkeit auf die Adsorption reduzierender (Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit) oder oxidierender (Absenkung der elektrischen Leitfähigkeit) Gasmoleküle reagiert. Die genaue Erklärung dieses Verhaltens ist noch Gegenstand aktueller wissenschaftlicher Diskussionen, es wird aber der Interaktion von Leitungsbandelektronen mit adsorbierten Gasmolekülen und der Wechselwirkung der nun geladenen Spezies mit der Oberfläche zugeschrieben. Dieser Prozess hat eine Verbiegung der elektronischen Bänder des SnO₂ zur Folge, die schließlich auch eine Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit bewirkt.⁸ Auch in der klassischen heterogenen Katalyse wird Zinn(IV)-oxid eingesetzt, es zeigt beispielsweise hohe Aktivitäten bei der Oxidation von Kohlenstoffmonoxid²⁵ oder der Reduktion von Stickstoffmonoxid in Gegenwart von Kohlenstoffmonoxid.²⁶ Es wird angenommen, dass der katalytische Prozess hierbei dem MARS-VAN-KREVELEN-Mechanismus folgt, der die Reaktion des entsprechenden Gases mit einem Oberflächensauerstoffatom und die anschließende Reoxidation der

Oberfläche beschreibt.⁸ Kommerziell wird Zinn(IV)-oxid außerdem als Poliermehl in der Stahlherstellung und als Trübungsmittel in Emailen und bei der Milchglasherstellung verwendet.²⁷

2.1.2 Elektrische Leitfähigkeit in transparenten Metalloxiden

Der Halbleiter Zinn(IV)-oxid gehört gemeinsam mit einigen wenigen anderen Vertretern dieser Stoffklasse zur Gruppe der transparenten leitfähigen Metalloxide, kurz TCOs. TCOs zeichnen sich dadurch aus, dass sie sowohl eine hohe elektrische Leitfähigkeit aufweisen, als auch optisch transparent für Licht im sichtbaren Wellenlängenbereich sind. Diese Kombination ist vergleichsweise selten, da gute elektrische Leiter in der Regel intransparent (z.B. Metalle) und umgekehrt transparente Stoffe häufig Isolatoren (z.B. Diamant) sind. Alle etablierten TCOs gehören dabei zur Gruppe der n-Halbleiter, also Halbleiter die entweder durch Eigendotierung (z.B. durch Sauerstofffehlstellen) oder durch Dotierung mit Fremdatomen einen Elektronenüberschuss im Leitungsband aufweisen. Die gängigsten Vertreter der TCO-Gruppe sind dabei mit Fluor (F:SnO₂, FTO) oder Antimon (Sb:SnO₂, ATO) dotiertes Zinnoxid, mit Zinn dotiertes Indiumoxid (Sn:In₂O₃, ITO), oder mit Aluminium (Al:ZnO, AZO), Bor (B:ZnO) oder Gallium (Ga:ZnO) dotiertes Zinkoxid.²⁸ Prinzipiell ebenfalls bekannt, jedoch wirtschaftlich bisher völlig unbedeutend, sind p-halbleitende TCOs wie etwa CuAlO₂²⁹ und Cu₂SrO₂³⁰, in denen virtuelle „Elektronenlöcher“ die Majoritätsladungsträger darstellen.^{23,31} In letztgenannten kupferbasierten Materialien konnten jedoch die Probleme der vergleichsweise geringen Ladungsträgerdichten und Mobilitäten bis heute nicht gelöst werden.³²

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ausschließlich dotiertes Zinn(IV)-oxid untersucht, welches mit einer vergleichsweise großen Bandlücke von $E_g = 3,6$ eV ein typischer Halbleiter ist. Die berechnete Bänderstruktur und die Zustandsdichtefunktionen (DOS) des Zinn(IV)-oxids sind in Abbildung 2.3 dargestellt. Aus diesen berechneten Bänderstrukturen geht hervor, dass das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) hauptsächlich aus Sauerstoff 2p- und Zinn 4d-Orbitalen ausgebildet ist. Demgegenüber tragen zum niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO) hauptsächlich Zinn 5s- und Sauerstoff 2p-Orbitale bei. Darüber hinaus zeigen die Berechnungen eine direkte Bandlücke von 3,7 eV am Γ -Punkt und legen nahe, dass bei Anregung des Materials ein Ladungstransfer vom Sauerstoff 2p- (Valenzband) zum Zinn s-Band (Leitungsband) erfolgt.³³ Verantwortlich für die beobachtete hohe elektrische Leitfähigkeit des Zinn(IV)-oxids sind Elektronen im Leitungsband des Halbleiters, die thermisch aus tiefer liegenden Defektbändern angeregt werden. Im Falle des SnO₂ werden diese Bänder durch Sauerstofffehlstellen ausgebildet, die theoretischen Berechnungen zufolge etwa 114 meV unterhalb des Leitungsbands liegen.²²

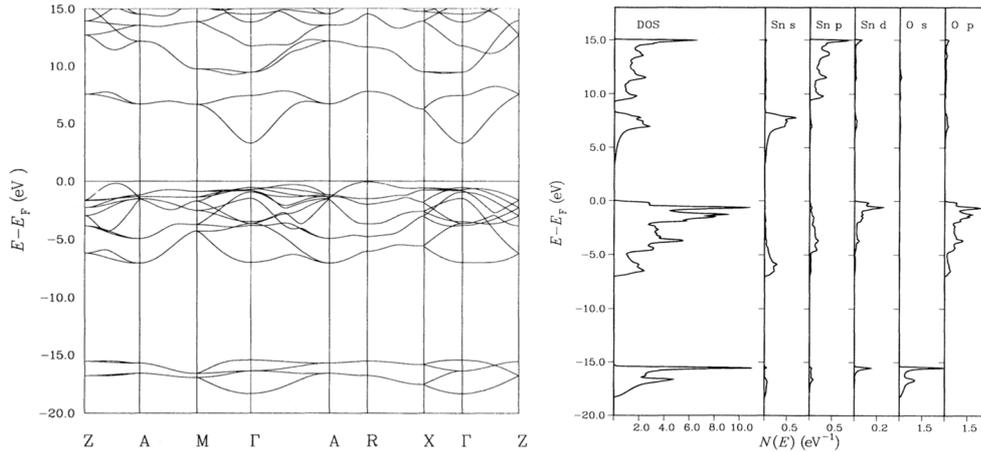


Abbildung 2.3: Berechnete Bänderstruktur (links) und Zustandsdichtefunktionen (rechts) von SnO_2 . Die Null auf der Energieachse beschreibt hierbei die Lage der Fermienergie E_F . Auszug aus MISHRA *et al.*³³, Copyright American Physical Society (2012).

Neben der optischen Transparenz ist für technische Anwendungen der spezifische Widerstand ρ des TCOs die entscheidende physikalische Eigenschaft. Kommerzielle TCOs verfügen dabei über spezifische Widerstände im Bereich um $10^{-4} \Omega \text{ cm}$, wobei unter Laborbedingungen auch spezifische Widerstände im Bereich von $10^{-5} \Omega \text{ cm}$ erreichbar sind.³¹ Beeinflusst wird der spezifische Widerstand durch die Faktoren Ladungsträgerdichte N und Ladungsträgerbeweglichkeit μ , die gemeinsam mit der Elementarladung e des Elektrons ($1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$) die folgende Beziehung bilden:

$$\frac{1}{\rho} = N\mu e \quad (2)$$

Zur weiteren Absenkung des spezifischen Widerstandes muss also entweder die Dichte oder aber die Beweglichkeit der Ladungsträger erhöht werden. Eine Erhöhung der Ladungsträgerdichte ist nur innerhalb bestimmter Grenzen möglich, ohne die optischen Eigenschaften des TCOs zu verschlechtern (die entsprechenden Zusammenhänge werden am Ende dieses Kapitels weiter ausgeführt), weshalb vor allem die Ladungsträgerbeweglichkeit optimiert werden sollte. Zum Verständnis der auf die Ladungsträgerbeweglichkeit einwirkenden Faktoren wird zunächst folgende allgemeine Beziehung herangezogen:

$$\mu = \frac{e\tau}{m_e} \quad (3)$$

Gemäß dieser Gleichung wird die Beweglichkeit eines Elektrons in einem Halbleiter in erster Linie durch die Relaxationszeit τ (also die durchschnittliche Zeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Streueignissen) und dessen effektive Masse m_e beeinflusst. Die Relaxationszeit wiederum ist maßgeblich von der Art und Menge der im Kristallgitter auftretenden Defekte bestimmt. Einige Beispiele hierfür sind Streuung an Korngrenzen, an Punktdefekten und durch unterschiedliche Gitterschwingungen (piezoelektrisch, optisch, akustisch).³¹ Gemäß der (empirisch abgeleiteten und nicht universal gültigen) MATTHISSEN'schen Regel lassen sich diese Prozesse insgesamt als einzelne spezifische Widerstände betrachten, die in Summe den Gesamtwiderstand des Materials ergeben.³⁴ Praktisch hängen die Faktoren Ladungsträgermobilität und Ladungsträgerdichte

allerdings zusammen und lassen sich nicht unabhängig voneinander verändern. Für ITO und AZO beispielsweise ist bei Ladungsträgerdichten unterhalb von 10^{19} cm^{-3} die Streuung an Korngrenzen der dominante Streumechanismus, wohingegen bei Ladungsträgerdichten oberhalb dieses Wertes die Streuung an Verunreinigungen (an z.B. Dotieratomen) den dominanten Streumechanismus darstellt.^{31,35}

Ein ähnlicher wechselseitiger Zusammenhang, wie der zwischen Ladungsträgerdichte und -beweglichkeit, liegt auch zwischen der Leitfähigkeit des TCOs und dessen optischer Transparenz vor. Typischerweise besitzen TCOs hohe Transmissionen im Wellenlängenbereich von ca. 400 nm bis 1500 nm, wobei bei kleinen Wellenlängen Interbandübergänge vom Valenz- zum Leitungsband des Halbleiters eine Transparenz verhindern. Bei großen Wellenlängen >1500 nm kommt es zur Lichtreflektion an freien Ladungsträgern des Halbleiters, die in ihrer Intensität direkt mit der Ladungsträgerdichte korreliert. Es wird in diesem Zusammenhang auch von Elektronengas oder Plasma gesprochen. Die Frequenz des Plasmas ω_P lässt sich mit folgender Beziehung berechnen:

$$\omega_P = \sqrt{\frac{n_e e^2}{\varepsilon_0 m_e}} \quad (4)$$

Dabei ist n_e die Elektronendichte, e die Elementarladung des Elektrons, ε_0 die elektrische Feldkonstante und m_e die Elektronenmasse.³⁶ Zur Verdeutlichung dieses Effektes sind in Abbildung 2.4 zwei Transmissionsspektren von Zinn(IV)-oxidfilmen mit unterschiedlichen Leitfähigkeiten dargestellt. Deutlich zu sehen ist hierbei die Verschiebung der Plasmakante mit steigender Leitfähigkeit (und damit sinkendem Widerstand) der Beschichtung zu kleineren Wellenlängen.^{8,23}

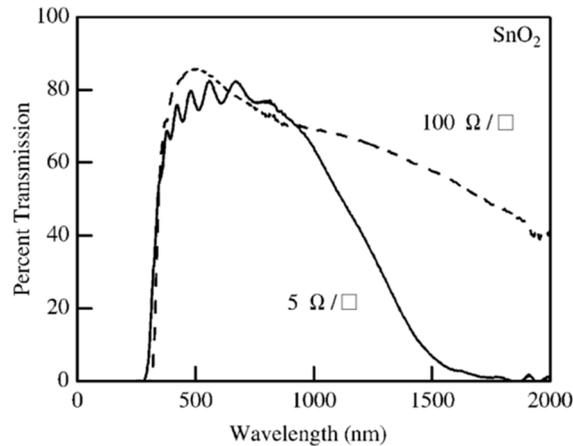


Abbildung 2.4: Transmissionsspektren zweier Zinn(IV)-oxidfilme mit unterschiedlichen Flächenwiderständen. Auszug aus GINLEY *et al.*²³, Copyright Cambridge University Press (2000).

Neben einer erhöhten Reflexion im nahen Infrarotbereich bewirkt eine hohe Ladungsträgerdichte auch eine Aufweitung der optischen Bandlücke des TCOs, eine Beobachtung die u.a. bei SnO_2 , In_2O_3 und ZnO gemacht wurde und in der Literatur als BURSTEIN-MOSS-Effekt bekannt ist.^{8,37} Verantwortlich für diesen, in Abbildung 2.5 schematisch dargestellten, Effekt ist die Tatsache, dass mit steigender Ladungsträgerzahl zunehmend die unteren Energieniveaus des Leitungsbandes besetzt

werden. Bei einer Anregung mit Licht können erzeugte Ladungsträger vom Valenzband E_{VB} nicht mehr direkt auf das Grundniveau des Leitungsbandes E_{LB} angehoben werden, da dieses besetzt ist. Deshalb müssen sie unter Absorption von einem entsprechend höherem Energiebetrag auf das nächsthöhere unbesetzte Leitungsbandniveau E_{LUMO} gehoben werden.³⁸ Im Rahmen von Absorptionsmessungen und einer grafischen Auswertung nach TAUC lässt sich anschließend die erweiterte optische Bandlücke $E_{g,(optisch)}$ bestimmen.³⁹ Entsprechende Beobachtungen wurden auch in dieser Arbeit gemacht und werden in Kapitel 5.1.2 ausführlich diskutiert.

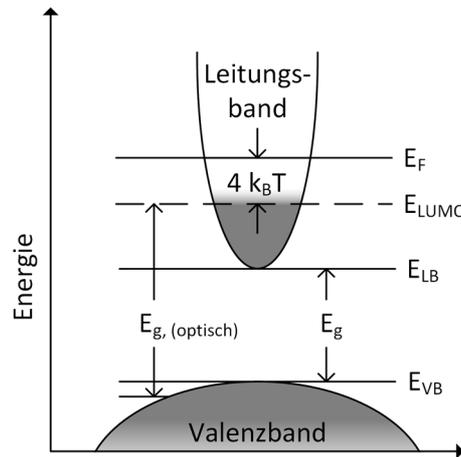


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des BURSTEIN-MOSS-Effektes. Modifiziert nach BURSTEIN.³⁷

2.1.3 TCOs: Stand der Technik und Ausblick

Angetrieben durch die steigende Nachfrage nach Smartphones, Tablets, LEDs, Photovoltaiksystemen und „Low- E^c -Beschichtungen (Fensterbeschichtungen mit niedriger Infrarotlichttransparenz) erleben transparent-leitfähige Metalloxide derzeit eine nie dagewesene Aufmerksamkeit. Entsprechendes gilt auch für den TCO-Absatzmarkt, der im Jahr 2013 etwa 1,94 Milliarden USD betrug und aktuellen Prognosen folgend bis zum Jahr 2020 auf etwa 5,86 Milliarden USD ansteigen wird.⁴⁰

Erstmals in Erscheinung traten TCOs im Jahr 1907, als der deutsche Physiker Karl BÄDEKER feststellte, dass dünne Schichten von gesputtertem CdO, Cu₂O oder PbO transparente und gleichzeitig elektrisch leitfähige Filme ausbilden können.⁴¹ Die von BÄDEKER beschriebenen gelblichen CdO-Filme verfügten bereits über einen spezifischen Widerstand von $1,2 \cdot 10^{-3} \Omega \text{ cm}$, womit diese lediglich eine Größenordnung unterhalb der derzeit gängigen ITO-Filme (etwa $10^{-4} \Omega \text{ cm}$) lagen. Mit dem Ende des zweiten Weltkrieges und dem Wachstum der Elektronikindustrie gewannen auch die TCOs an Bedeutung. Dies führte schließlich zum Durchbruch von SnO₂ als TCO, welches ab 1956 als transparente, beheizbare Flugzeugscheibenbeschichtung eingesetzt wird.^{36,42} Breite industrielle Anwendung fanden SnO₂ und In₂O₃ als TCO dann in den sechziger Jahren des letzten Jahrhunderts bei der Herstellung von Natriumdampflampen, bei der sie die Aufgabe hatten, die Abgabe von Wärme an die Umgebung der Lampe zu reduzieren.⁴³ Diese Eigenschaft führte zu Beginn der 70er Jahre mengenmäßig (ca. 60 Mio. m² Bedarf in Europa) zu der bis heute wichtigsten

Anwendung von TCOs, den „*Low-Emissivity*“-Beschichtungen auf Fensterscheiben. Diese besitzen deutlich geringere Emissionskoeffizienten (ca. 0,13) als herkömmliche Glasscheiben (ca. 0,84)³² und können dadurch dabei helfen Heizkosten einzusparen. Derzeit wird für diese Anwendung ausschließlich F:SnO₂ (FTO) eingesetzt, in den 70er Jahren kamen Cd₂NO₄ und SnO₂:In₂O₃ (ITO) hinzu, wobei heute ITO aus Kostengründen und Cd₂NO₄ aufgrund seiner Giftigkeit nicht mehr eingesetzt werden.³⁶

Generell muss für heutige technische Anwendungen ein modernes TCO einige grundlegende Bedingungen erfüllen. Hierzu gehört eine Ladungsträgerdichte im Bereich von 10²⁰-10²¹ cm⁻³, eine Bandlückenenergie oberhalb von 3 eV und ein spezifischer Widerstand von 10⁻³ Ω cm bei einer optischen Transparenz von über 80 % im sichtbaren Wellenlängenbereich des Lichtes. Diese Ansprüche können prinzipiell von einer Vielzahl TCOs erfüllt werden⁴⁴, von kommerzieller Bedeutung sind jedoch bis heute, je nach Anwendungsgebiet, lediglich zwei Materialien. Für Anwendungen in optoelektronischen Geräten (wie Flachbildfernseher, Smartphones, etc.) wird bisher nahezu ausschließlich Indium-Zinnoxid eingesetzt, welches sich durch besonders hohe optische Transparenz und niedrige spezifische Widerstände im Bereich von 1-2 · 10⁻⁴ Ω cm auszeichnet.³⁶ Für Anwendungen in der Solar- und Bauindustrie hingegen wird ausschließlich Fluor dotiertes Zinnoxid eingesetzt, da dieses günstiger und einfacher aufzutragen ist.^{44,45} Bis vor ca. 20 Jahren beschränkte sich die Entwicklung von TCOs auf den Mischungsraum einiger weniger Materialien, der zwischen den binären Metalloxiden In₂O₃, SnO₂, ZnO, CdO und Ga₂O₃ aufgespannt ist und in erster Linie empirisch untersucht wurde.³² Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 2.6 schematisch dargestellt und dominierte das Forschungsgebiet bis etwa 1995.

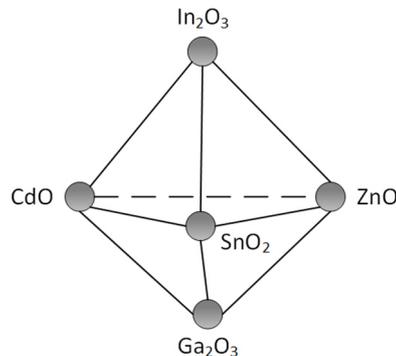


Abbildung 2.6: Mischungsraum klassischer TCOs, modifiziert nach GINLEY.³²

Der Bereich der „klassischen“ TCOs ist entsprechend begrenzt, so dass niedrigere spezifische Widerstände für diese Materialien vor allem durch die Optimierung der Auftragungstechnik und die Dotierung erreicht werden können. Praktisch stagniert der Entwicklungsfortschritt jedoch für dotiertes SnO₂ und In₂O₃ (siehe hierzu Abbildung 2.7), so dass besonders Al:ZnO ein vielversprechendes Material für zukünftige Weiterentwicklungen ist.⁴⁶ Unter Verwendung von Laserdampfabscheidung (PLD) wurden bereits AZO-Beschichtungen mit spezifischen Widerständen im Bereich von 10⁻⁵ Ω cm hergestellt. Bisher waren derartig niedrige spezifische Widerstände lediglich mit ITO erreichbar.⁴⁷ Die PLD-Methode liefert hierbei Beschichtungen mit niedrigen Flächenwiderständen und hohen Elektronenmobilitäten, sie ist jedoch nicht ohne

weiteres im Industriemaßstab anwendbar und damit unrentabel. Vor allem in der Flachbildschirmindustrie wird auch die Entwicklung von In:ZnO (IZO) mit großer Aufmerksamkeit verfolgt, das nicht bei hohen Temperaturen als kristalliner Feststoff, sondern amorph bei Raumtemperatur abgeschieden wird.³² Neben den in Abbildung 2.6 dargestellten Materialien und deren Mischungen kommt es auch immer wieder zur Entdeckung von völlig neuartigen TCOs. Ein Vertreter dieser Stoffklasse ist TiO₂, das mit Niob oder Tantal dotiert und mittels PLD auf einem SrTiO₃-Substrat abgeschieden wird. Die spezifischen Widerstände dieser Materialien lagen dabei bereits bei beachtlichen $2\text{-}3 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}$.⁴⁸ Bei Abscheidung auf einem Glassubstrat sind die erhaltenen Widerstände jedoch mit $4,54 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ nahezu doppelt so hoch.³²

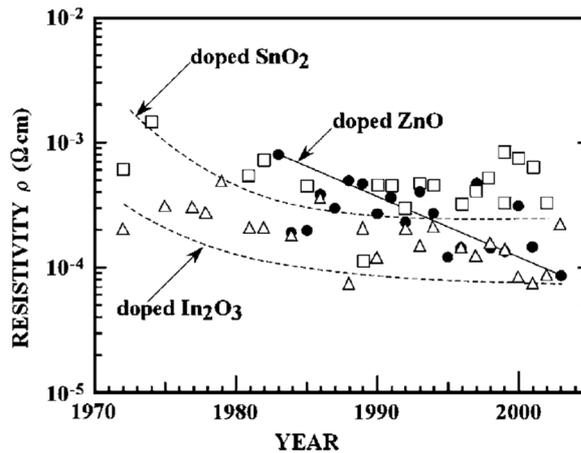


Abbildung 2.7: Publierte spezifische Widerstände ausgewählter dotierter TCOs. Auszug aus MINAMI *et al.*⁴⁶, Copyright MRS Bulletin (2000).

Alle bisher aufgezählten Materialien sind n-Halbleiter, die in der Regel ihre elektrische Leitfähigkeit in der einfachen Ausbildung von Sauerstofffehlstellen begründen. Sowohl für die Industrie, als auch für die Wissenschaft sind aber auch Materialien mit p-halbleitenden Eigenschaften interessant, da diese den Zugang zu transparenter Elektronik (Dioden, Transistoren, usw.) ermöglichen würden. Ein großer Durchbruch in diesem Bereich gelang 1997 KAWAZOE *et al.*, die mit CuAl₂O ein TCO mit klar p-halbleitenden Eigenschaften herstellten.⁴⁹ Auch KUDO *et al.* berichteten ein Jahr darauf von ähnlichen Eigenschaften für SrCu₂O₂, wobei beide Materialien in Bezug auf ihre Leitfähigkeiten weit hinter denen herkömmlicher n-TCOs liegen.³⁰ Bisher ist es nicht gelungen, die Probleme der niedrigen Ladungsträgerdichten ($N < 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) und – mobilitäten ($\mu < 1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) bei kupferbasierten p-TCOs zu lösen.³² Diese Nachteile gelten auch für ZnO basierte Materialien, die seit der Jahrtausendwende verstärkt als Alternative zu den beschriebenen Kupfermaterialien untersucht werden. Von RYU⁵⁰, MINEGISHI⁵¹ und LOOK⁵² sind hierzu vielbeachtete Arbeiten veröffentlicht worden, die die Herstellung von p-ZnO durch Dotierung mit Arsen⁵⁰, Phosphor⁵³ oder Stickstoff^{51,52} beschreiben.

Zusätzlich zu den TCOs kommen aus der organischen Chemie und aus der Nanotechnologie völlig neuartige Konzepte zur Herstellung von transparent-leitfähigen Elektrodenmaterialien. Diese basieren auf organischen Verbindungen, wie beispielsweise dem leitfähigen Polymer Poly-3,4-

Ethylendioxythiophen:Polystyrensulfonsäure (PEDOT:PSS)⁵⁴ oder auf Kompositmaterialien aus Kohlenstoffnanoröhren⁵⁵ (CNTs) oder Graphen⁵⁶, welche in organische Binder eingebettet werden. Vorteil dieser Materialien ist, dass sie bei Raumtemperatur gedruckt werden können und flexibel sind. Diese Eigenschaften sind vor allem für die OLED-Industrie (engl. „*organic light emitting diode*“) und für die organische Photovoltaik hochinteressant. Die spezifischen Widerstände der Polymermaterialien liegen dabei typischerweise oberhalb von $10^{-4} \Omega \text{ cm}$ und sind damit in etwa eine Größenordnung schlechter als die derzeit besten ITO-TCOs. Die spezifischen Widerstände der graphenbasierten Materialien liegen mit $\sim 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ noch deutlich höher. Welche der hier beschriebenen Materialien bzw. Konzepte sich schließlich durchsetzen werden, wird sich in unmittelbarer Zukunft nicht eindeutig beantworten lassen. Je nach Anwendung muss das geeignete TCM ausgewählt und bewertet werden.^{32,45}

2.2 Siliziumbasierte und farbstoffsensibilisierte Solarzellen

2.2.1 Aufbau und Funktionsweise klassischer Siliziumsolarzellen

Max PLANCK postulierte im Jahr 1900 erstmalig den Zusammenhang zwischen der Temperatur eines idealen schwarzen Körpers und dessen elektromagnetischen Emissionsspektrums. Dieses Ereignis gilt bis heute nicht nur als die Geburtsstunde der modernen Quantenphysik, sondern beschreibt auch eine zentrale Wechselwirkung zwischen Energie und Materie.⁵⁷ Die Entwicklung der ersten Solarzelle gelang jedoch erst, nachdem WALTER SCHOTTKY im Jahr 1938 die Bedeutung einer Verarmungsschicht an der Grenzfläche zwischen einem Halbleiter und einer Metallelektrode erkannt hatte und hierdurch in der Lage war, die Strom-Spannungskennlinie einer Diode zu interpretieren.⁵⁸ Das erste Patent, das eine frühe Solarzelle behandelt, wurde von den BELL Telephone Labs 1948 eingereicht und beschreibt die Konstruktion eines lichtempfindlichen Bauelements aus Silizium.⁵⁹ Bis zum heutigen Tag hat sich kein anderes Solarzellen-Konzept gegenüber den siliziumbasierten Solarzellen in Bezug auf dessen wirtschaftliche Bedeutsamkeit durchsetzen können.

Silizium zur Herstellung dieser Zellen wird großtechnisch entweder durch das Tiegelziehverfahren (nach seinem Erfinder auch als CZOCHALSKI-Verfahren bekannt) oder durch das Zonenziehverfahren erzeugt. Beide Verfahren sind sehr energieintensiv, aber erforderlich, um eine hohe Reinheit des Siliziums zu gewährleisten. Diese ist entscheidend für die elektronischen Eigenschaften der später konstruierten Solarzelle. Um p- bzw. n- dotierte Materialien zu erzeugen, wird das Silizium im Verlauf des Prozesses zusätzlich einer Dotierung unterzogen. Hierbei werden durch das Einbringen von Elektronendonatoren (z.B. fünfwertiges Phosphor) bzw. Elektronenakzeptoren (z.B. dreiwertiges Bor) dem Siliziumkristallgitter entweder zusätzliche Elektronen zugeführt (n-Dotierung) oder Elektronenvakanzen erzeugt (p-Dotierung). Als Konsequenz steigt in den dotierten Materialien die Ladungsträgerkonzentration und damit auch die elektrische Leitfähigkeit. Bei Kontakt beider Materialien findet ein Ladungsausgleich statt, der einen Diffusionsstromfluss zur Folge hat, welcher wiederum einen entgegengesetzten Feldfluss induziert. Das Ergebnis dieses Prozesses ist die

Ausbildung eines Übergangsbereiches, der stark verarmt an freien Ladungsträgern ist und dementsprechend als Verarmungszone oder Raumladungszone (RLZ) bezeichnet wird. Das in diesem Bereich ausgebildete elektrische Feld wird in siliziumbasierten Solarzellen eingesetzt, um durch Lichtadsorption erzeugte Ladungsträger effizient voneinander zu trennen. Eine schematische Darstellung des entsprechenden Prozesses ist in Abbildung 2.8 abgebildet.⁶⁰

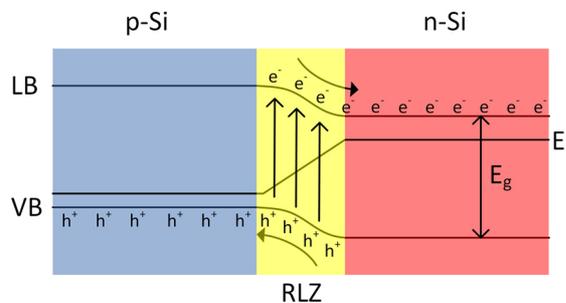


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der Ladungstrennung an einem p-n-Kontakt. Hierbei steht LB für Leitungsband, VB für Valenzband, E_g für die Bandlückenenergie, E_F für die Energie des Fermi-niveaus, e^- für Elektronen und h^+ für positiv geladene „Elektronenlöcher“.

Wird ein p-n-Übergang beleuchtet, so wird im gesamten Material Licht entsprechend der Bandlückenenergie E_g des verwendeten Halbleiters absorbiert (für Silizium: 1,12 eV bei 300K) und es kommt zur Ausbildung von lichtgenerierten Elektron-Loch-Paaren. Im Bulkmaterial werden diese Ladungsträger einfach rekombinieren, innerhalb der Raumladungszone und in deren direkter Umgebung (in Abhängigkeit von der Diffusionslänge), werden diese jedoch durch das dort herrschende elektrische Feld separiert. Maßgeblich für die Menge der nutzbaren Photonen ist also die Ausdehnung der Raumladungszone. Das Potential, das die Zelle liefert, wird hingegen durch die Stärke des darin erzeugten elektrischen Feldes bestimmt. Innerhalb der Raumladungszone werden photogenerierte Elektronen dem Verlauf des Leitungsbandes folgend auf das niedriger liegende Leitungsband des n-dotierten Siliziums übertragen, Löcher hingegen bewegen sich innerhalb des Valenzbandes in Richtung des p-dotierten Siliziums. In der klassischen Siliziumsolarzelle wird dieser, in Abbildung 2.9 schematisch dargestellte, Mechanismus genutzt. Hierzu werden eine n- und p-dotierte Siliziumschicht kontaktiert und auf den Außenseiten zur Abnahme der elektrischen Ladungsträger mit metallischen Kontakten versehen. Auf der Rückseite erfolgt dies in der Regel durch Aufdampfen einer Aluminiumschicht, auf der Vorderseite werden z.B. Silberfinger aufgedampft oder aufgedruckt.⁵⁹ Um den Lichtverlust durch Absorption außerhalb der RLZ zu minimieren, wird der n-dotierte Bereich dünner ausgelegt als der p-dotierte, der zusätzlich für die mechanische Stabilität der Zelle sorgt. Ein großes Problem bei der Herstellung von Siliziumsolarzellen ist, dass für die Produktion hochreines Silizium benötigt wird, welches energetisch aufwändig gereinigt werden muss. Dementsprechend ist die energetische Amortisierung (EPBT, von engl. „energy pay back time“) bei monokristallinen Siliziumsolarzellen mit 2,5 – 3 Jahren⁶¹ (bzw. etwas weniger als 2 Jahren für amorphe Siliziumsolarzellen) verglichen mit der EPBT von farbstoffsensibilisierten Solarzellen (DSSCs, von engl. „dye sensitized solar cells“) deutlich verlängert (etwa 1 Jahr bei einem Glasmodul, bei PET-Modulen etwa 9

Monate). Hinzu kommt, dass siliziumbasierte Photovoltaik in der Regel schwarz und damit für moderne architektonische Anwendungen nicht immer geeignet ist. Hier bieten farbstoffbasierte Lösungen zusätzlich mehr Gestaltungsfreiheit.

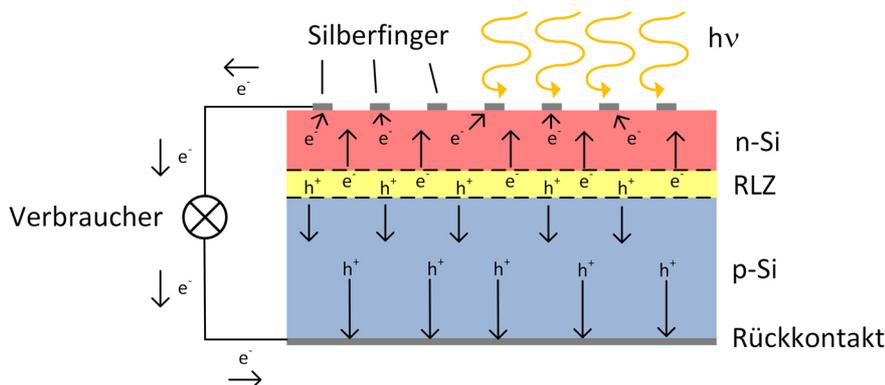


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung des Aufbaus einer Siliziumsolarzelle und der darin auftretenden Ladungstrennung. Hierbei steht RLZ für Raumladungszone, $h\nu$ für die Energie des eingestrahlt Lichtes, e^- für Elektronen und h^+ für positiv geladene „Elektronenlöcher“.

2.2.2 Aufbau und Funktionsweise von farbstoffsensibilisierten Solarzellen

Der prinzipielle von O'REGAN und GRÄTZEL 1991 erstmalig beschriebene Aufbau einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle ist bis heute unverändert.⁵ Im Wesentlichen besteht diese aus einer Photoanode, einer Gegenelektrode und einem dazwischen eingeschlossenen Elektrolytsystem, das mit Hilfe eines Mediators den elektrischen Kreislauf schließt.⁶² Die einzelnen Komponenten werden im weiteren Verlauf dieses Kapitels ausführlicher behandelt, deshalb wird hier zunächst nur kurz die generelle Funktionsweise am Beispiel der in Abbildung 2.10 dargestellten DSSC erläutert.

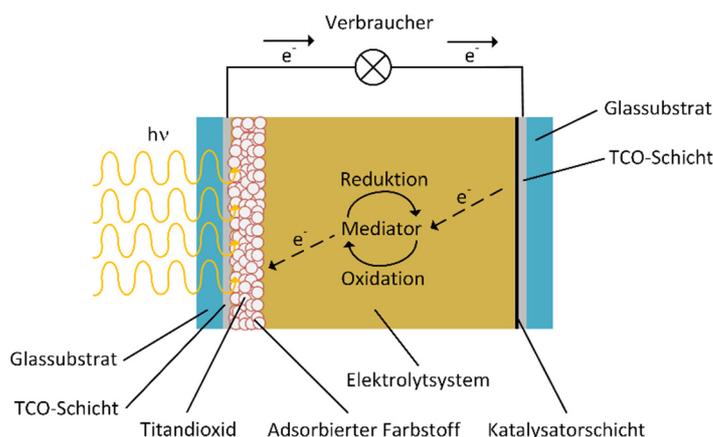


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle.

Der wissenschaftlich interessanteste Teil einer DSSC ist sicherlich die für die Lichtabsorption verantwortliche Photoelektrode (dargestellt im linken Teil von Abbildung 2.10), die üblicherweise auf einem elektrisch leitfähigen TCO-Glassubstrat, aber auch auf flexiblen Substraten wie Kunststoff⁶ oder Metallfolien⁶³ konstruiert wird. Auf dieses Substrat wird eine poröse Metalloxidschicht aufgetragen und im Anschluss zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit gesintert. Diese Schichten sind

typischerweise etwa 10 μm dick⁶⁴ und aufgrund ihrer großen Oberfläche und elektronischen Eigenschaften optimale Substrate für die Adsorption des später hinzukommenden Farbstoffes. Dieser, häufig auf Ru-Komplexen basierende Farbstoff, hat die Aufgabe, eingestrahktes Licht entsprechender Wellenlänge effizient zu absorbieren und hieraus resultierende Ladungsträger in das Titandioxid zu injizieren. Die Gegenelektrode der DSSC wird mit einem Elektronenübertragungskatalysator beschichtet, wobei hier geringe Mengen Platin oder, als kostengünstige Alternative, Graphit zum Einsatz kommen. Für den Ladungstransport zwischen den Elektroden wird ein Elektrolyt verwendet, der häufig auf Acetonitril basiert und mit I_3^-/I^- als Mediatorsystem versetzt ist. Eingestrahlt wird in der Regel von der Seite der Photoanode, prinzipiell ist jedoch in glasbasierten Systemen eine Beleuchtung von beiden Seiten möglich.⁶

Um zu verstehen, welche elektronischen Prozesse in einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle ablaufen, kann das in Abbildung 2.11 dargestellte vereinfachte Energieniveaudiagramm herangezogen werden. Hier zeigt sich besonders gut, dass die Zelle nur bei passender relativer energetischer Position aller an Elektronenübertragungen beteiligten Energieniveaus funktionsfähig ist. Das LUMO des Farbstoffes muss hierzu eine negativere Energie aufweisen, als das Leitungsband des Halbleiters und das HOMO gleichzeitig energetisch unterhalb des Redoxpotentials des Mediators liegen, um die Regeneration des Farbstoffes zu ermöglichen.

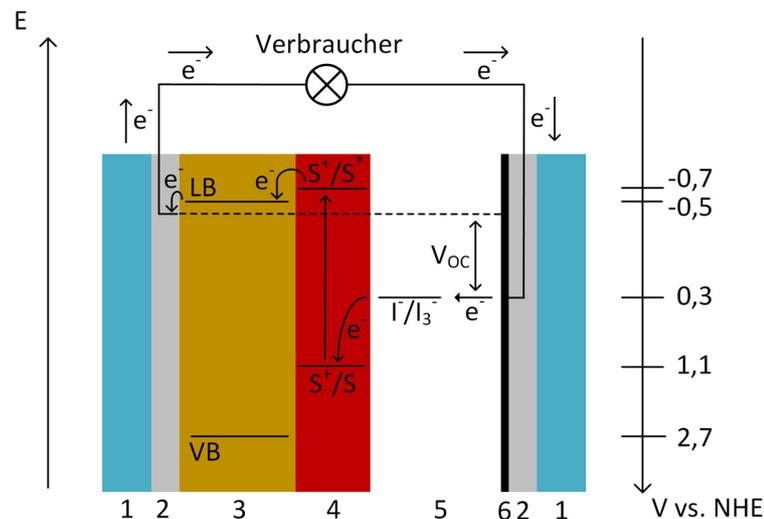
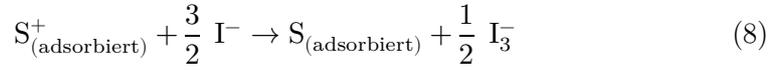
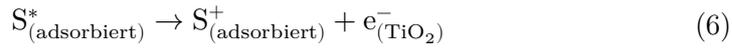
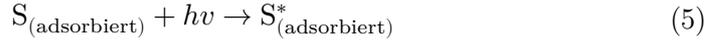


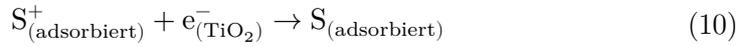
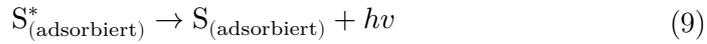
Abbildung 2.11: Vereinfachtes Energieniveaudiagramm einer DSSC mit Rutheniumfarbstoff unter Beleuchtung, mit Substrat (1), TCO-Schicht (2), Titandioxidschicht (3), Farbstoff (4), Redoxelektrolyt mit I^-/I_3^- - Mediator (5) und katalytischer Platinschicht (6). Modifiziert nach HAGFELDT *et al.*⁶ An Grenzflächen auftretende Bandverbiegungen wurden vernachlässigt.

Bei Beleuchtung der DSSC finden dann Elektronenübertragungen zwischen den Komponenten statt, wobei einige sich positiv auf den Photostrom der Zelle auswirken und einige nachteilig. Der zentrale Schritt der Energiegewinnung in einer DSSC ist zunächst die Lichtabsorption durch den verwendeten Farbstoff (5), der daraufhin aus seinem energetischen Grundzustand (S) in einen angeregten Zustand (S^*) überführt wird. Sehr schnell erfolgt aus diesem Zustand anschließend die Injektion eines Elektrons

in das Leitungsband des verwendeten Halbleiters (6), von wo aus es in die TCO-Schicht und schließlich in den elektrischen Kreislauf überführt wird. An der Kathode erfolgt dann eine durch einen Katalysator begünstigte Übertragung des Elektrons auf den Mediator, in diesem Fall also die Reduktion von I_3^- zu I^- (7), das durch Diffusion zur Photoanode transportiert wird, dort den oxidierten Farbstoff (S^+) wieder reduziert und somit den elektrischen Kreislauf schließt.^{6,65} Die sich positiv auf den Photostrom auswirkenden elektronischen Prozesse sind in den folgenden Gleichungen zusammengefasst:



Neben diesen erwünschten Prozessen laufen in einer beleuchteten DSSC auch Rekombinationsprozesse ab, die den erzeugten Photostrom reduzieren. Hierzu gehören die Relaxation des angeregten Farbstoffes in den Grundzustand (9) und die Rückübertragung eines zuvor injizierten Elektrons entweder auf den oxidierten Farbstoff (10) oder auf den oxidierten Mediator I_3^- (11).



In jeder photovoltaischen Zelle muss zur Energiegewinnung eine Separation erzeugter Ladungsträger erfolgen. In der konventionellen siliziumbasierten Photovoltaik geschieht dies, wie in Kapitel 2.2.1 beschrieben, durch ein elektrisches Feld. In der DSSC ist der zugrundeliegende Mechanismus ein anderer, in diesem Fall erfolgt eine kinetische Trennung. Um diesen Ablauf zu verstehen, hilft eine Abwägung der in Abbildung 2.12 dargestellten kinetischen Prozesse. Hierbei zeigt sich, dass ausgehend von der Anregung des Farbstoffes sehr schnell (10^{-12} s) die Injektion eines Elektrons in das Leitungsband des Halbleiters erfolgt, sehr viel schneller als die konkurrierende Rekombinationsreaktion, d.h., die Relaxation des angeregten Farbstoffes (9) abläuft (10^{-8} s). Eine der vielleicht erstaunlichsten Beobachtungen im Zuge der DSSC-Entwicklung ist der gute Ladungstransport von Elektronen in der nanopartikulären Halbleiterelektrode, der trotz der eigentlich eher geringen Leitfähigkeit der eingesetzten Halbleitermaterialien erfolgt. Der Ladungstransport durch die Halbleiterelektrode zur TCO-Schicht liegt hier etwa in der Größenordnung von 10^{-3} s, wobei sowohl die Reduktion des oxidierten Farbstoffes (10^{-4} s), als auch die Reduktion des I_3^- (10^{-2} s) im Mediator mit dieser Übertragung konkurrieren.

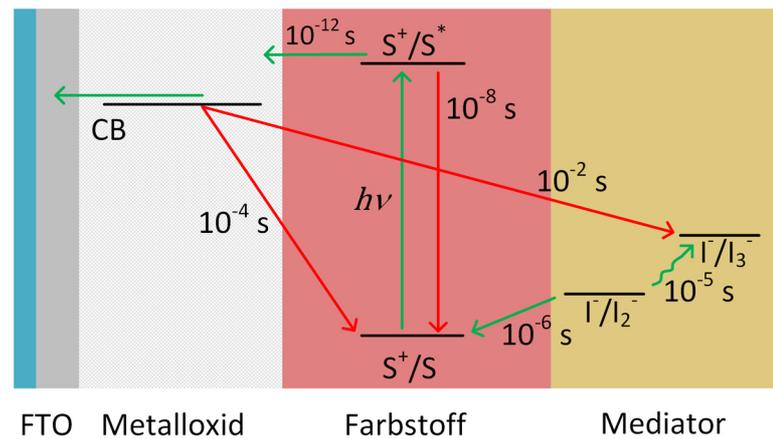


Abbildung 2.12: Übersicht der erwünschten (grün) und rekombinativen (rot) elektronischen Prozesse und deren Zeitkonstanten in einer beleuchteten DSSC mit Rutheniumfarbstoff, modifiziert nach HAGFELDT *et al.*⁶

Die wesentlichen Bestandteile einer DSSC werden nachfolgend kurz beschrieben und die eingesetzten Konzepte werden vorgestellt. Die im weiteren Verlauf dieser Arbeit aufgeführten Ergebnisse fokussieren sich in erster Linie auf die nanopartikuläre Metalloxidschicht, die TCO-Beschichtung und das eingesetzte Elektrolytsystem.

Substrat

Die für die Lichtabsorption verantwortliche Photoelektrode wird üblicherweise auf einem elektrisch leitfähigen TCO-Glassubstrat, aber auch auf flexiblen Substraten wie Kunststoff-⁶ oder Metallfolien⁶³ aufgetragen. Ein optimales Substrat ist hierbei generell kostengünstig, weist eine hohe optische Transmission im sichtbaren Wellenlängenbereich des Lichtes auf und verfügt über niedrige Flächenwiderstände. Darüber hinaus ist es undurchlässig für Wasser und Luft. Am häufigsten kommt als Substrat FTO-Glas zum Einsatz, also Glas, das durch chemische Gasphasenabscheidung mit Fluor dotiertem Zinn(IV)-oxid beschichtet wurde. Diese Gläser, die im Gegensatz zu Folien zusätzlich den Vorteil mechanischer und UV-Stabilität besitzen, erreichen typischerweise optische Transparenzen um 80 %, Flächenwiderstände im Bereich von $10 \Omega \square^{-1}$ und sind gleichzeitig, im Gegensatz zu ITO, günstig herstellbar.^{6,36} Prinzipiell sind aber auch andere TCOs geeignet, entsprechende Materialien sind in Kapitel 2.1.3 aufgeführt.

Blockierschicht

Bei der Konstruktion von farbstoffsensibilisierten Solarzellen ist es üblich, zwischen dem TCO-Substrat und der nanopartikulären Halbleiterschicht eine kompakte TiO_2 -Blockierschicht aufzutragen. Typischerweise werden diese Schichten mittels Spray-Pyrolyse aufgedampft oder durch Hydrolyse einer entsprechenden Vorläuferverbindung (z.B. $TiCl_4$) auf der Oberfläche abgeschieden. Dabei werden Schichtdicken im Bereich von 50 bis 100 nm erreicht.^{66,67} Elektrochemische Untersuchungen haben gezeigt, dass diese dünnen Schichten durch Ausbildung einer Verarmungszone, ähnlich einer Diode, die Rückübertragung von Elektronen aus der TCO-Schicht auf das I^-/I_3^- -Mediatorsystem hemmen und dadurch die Leerlaufspannung und damit auch die Effizienz der Zelle leicht erhöhen.⁶⁸ Infrarotspektroskopische Untersuchungen legen

nahe, dass dieser Rekombinationsweg der bedeutendste in der DSSC ist.⁶⁹ Vor allem mit Blick auf die Entwicklung von Feststoff-DSSCs, bei denen das Elektrolytssystem durch einen organischen Lochleiter wie z.B. spiro-MeOTAD (2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-methoxyphenylamin)-9,9'-spirobifluoren) ausgetauscht wird, sind diese Blockierschichten aufgrund der dort auftretenden höheren Elektronentransferdichten sehr bedeutend.⁶⁷ Deshalb sind sie nach wie vor Gegenstand aktueller Forschungsarbeiten, wobei neben anderen Auftragungstechniken auch dotierte Blockierschichten untersucht werden. Als vielversprechend werden hierbei von PAULA *et al.* Nb₂O₅-TiO₂-Beschichtungen beschrieben, welche auch im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden.⁷⁰

Halbleiter

Der große Durchbruch zu signifikanten Effizienzen gelang GRÄTZEL und O'REGAN, indem sie erstmalig eine nanopartikuläre mesoporöse TiO₂-Elektrode in ihrer 1991 publizierten DSSC einsetzten.⁵ Obwohl diese Schichtsysteme relativ große interne Widerstände aufweisen, repräsentieren sie aufgrund ihrer großen Oberfläche und einer guten Farbstoffadsorption bis heute den Stand der Technik in der Farbstoffsolarzelltechnologie. Neben dem hierbei am häufigsten zum Einsatz kommenden TiO₂ wurden Materialien wie ZnO, SnO₂, Nb₂O₅, aber auch ternäre Metalloxide wie SrTiO₃ und Zn₂SnO₄ als Elektrodenmaterialien untersucht. Bisher ist jedoch keines davon in der Lage die etablierte Stellung von TiO₂ zu brechen.^{6,71,72} Das mesoporöse Schichtsystem der Photoelektrode wird generell aus einer ca. 50 nm dicken Blockierschicht, einer etwa 10 µm dicken Lichtabsorptionsschicht (≈20 nm Partikel) und einer 3 µm dicken Reflektionsschicht (≈400 nm Partikel) aufgebaut. Zur Beschichtung wird hierbei, aufgrund der einfachen Anwendbarkeit, häufig das Siebdruckverfahren (siehe Kapitel 3.2.2) angewendet.^{73,74} ZnO ist historisch und aus Sicht der Anzahl von relevanten Publikationen gesehen das Material, das bezüglich seiner Relevanz am ehesten mit TiO₂ zu vergleichen ist. Entsprechende DSSCs sind allerdings in der Regel deutlich ineffizienter (≈6,6 %) als TiO₂ basierte Zellen (≈12 %).⁷⁵ Obwohl TiO₂ in den drei Modifikationen Anatas, Rutil und Brookit vorkommt, spielen in DSSCs praktisch nur anatasbasierte Photoelektroden eine Rolle. PARK *et al.* haben diesbezüglich vergleichende Untersuchungen zwischen DSSCs aufbauend auf Anatas und Rutil durchgeführt und dabei festgestellt, dass die erhaltenen Photoströme der anatasbasierten Zellen etwa 30 % über denen der rutilbasierten Zellen lagen. Interessanterweise änderte sich die Leerlaufspannung der Zellen bei Variation der TiO₂-Modifikation nicht, obwohl die Leitungsbandkante des Anatas 0,1 – 0,2 eV über der des Rutils liegt.⁷⁶ Neben der Wahl des TiO₂-Substrates spielt auch die Strukturierung des TiO₂ eine große Rolle. Neben den etablierten Systemen wurden hier Nanodrähte, Nanoröhren, Nanoscheiben aber auch photonische Strukturen, wie inverse Opale, hergestellt. Bisher gelang es allerdings mit diesen Materialien nicht, die nanopartikulären Elektrodenmaterialien in ihrer Effizienz zu übertreffen.^{6,71} Auch in dieser Arbeit wurden Untersuchungen zur Zusammensetzung der Photoelektrode durchgeführt, hierbei stand jedoch der Einsatz von kommerziellen Materialien im Vordergrund.

Farbstoff

Der erste Schritt bei der Energiewandlung innerhalb der DSSC ist die Absorption des eingestrahlten Lichtes durch einen organischen Farbstoff. Neben einer möglichst hohen Absorption über einen möglichst weiten Wellenlängenbereich des eingestrahlten Lichtes muss der eingesetzte Farbstoff zusätzliche besondere chemische und physikalische Eigenschaften erfüllen, um ihn effizient in der DSSC einsetzen zu können. So sollte er über geeignete Ankergruppen (z.B. Carboxyl-, Phosphonsäure- oder Sulfonsäuregruppen) eine stabile Verbindung zum Metalloxid aufbauen und darüber hinaus stabil gegen Licht- und Hitzeeinwirkung sein. Weiterhin darf er nicht zur Ausbildung von Agglomeraten bzw. Mehrschichtsystemen neigen, da nur direkt an den Halbleiter gebundene Farbstoffmoleküle in der Lage sind, erfolgreich Elektronen in das Leitungsband des Metalloxids zu injizieren.⁷⁷ Zusätzlich muss das Farbstoff-LUMO ein negativeres Potential aufweisen als die Leitungsbandkante des Halbleiters und das Farbstoff-HOMO ein positiveres als das des Redoxelektrolyten (siehe Abbildung 2.11).⁶

Die aufgrund ihrer hohen Leistungsfähigkeit am häufigsten in Farbstoffsolarzellen eingesetzten Farbstoffe sind Metall-Komplexe. Besonders weit verbreitet sind darunter Ruthenium-Komplexe, aber auch zu Komplexen mit Osmium^{78,79}, Rhenium, Eisen und Platin wurden umfangreiche Forschungsarbeiten durchgeführt.^{6,80} Der wohl bekannteste Vertreter der Rutheniumfarbstoffe ist der von NAZEERUDDIN *et al.* 1993 vorgestellte rote Farbstoff „N3“, der gemeinsam mit seinem deprotonierten Strukturanalogen „N719“ bis heute als Referenzfarbstoff in den meisten wissenschaftlichen Arbeiten, die sich mit DSSCs beschäftigen, eingesetzt wird.^{6,81} Beide Farbstoffe zeichnen sich dabei durch eine hohe Langlebigkeit und gute Absorptionseigenschaften aus, wobei letztere nicht bis in den Infrarotbereich des Lichtes reichen. Durch Austausch der Bipyridilliganden durch einen Terpyridinliganden und durch Einsetzen eines weiteren Thiocyanatoliganden konnten die Infrarotabsorptionseigenschaften von N719 deutlich verbessert werden. Der im Jahr 2001 publizierte Farbstoff ist nun vollständig schwarz und deshalb unter dem Synonym „*black dye*“ (N749) in der Literatur bekannt.^{82,83} Die Struktur dieses Farbstoffes ist in Abbildung 2.13 dargestellt.

Neben den organischen Metallkomplexen sind auch reine organische Farbstoffe Gegenstand aktueller Forschung, da diese in der Regel kostengünstiger sind und potentiell hohe Extinktionskoeffizienten aufweisen. Zu dieser Farbstoffklasse gehören z.B. Porphyrine und Phthalocyanine, wobei letztere sehr stark zu Agglomeration neigen.⁶ Mit Hilfe eines Porphyrinfarbstoffes gelang es 2011 auch erstmalig unter Verwendung eines $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ -Mediators die 12 % Effizienzschwelle mit einer Farbstoffsolarzelle zu überschreiten.

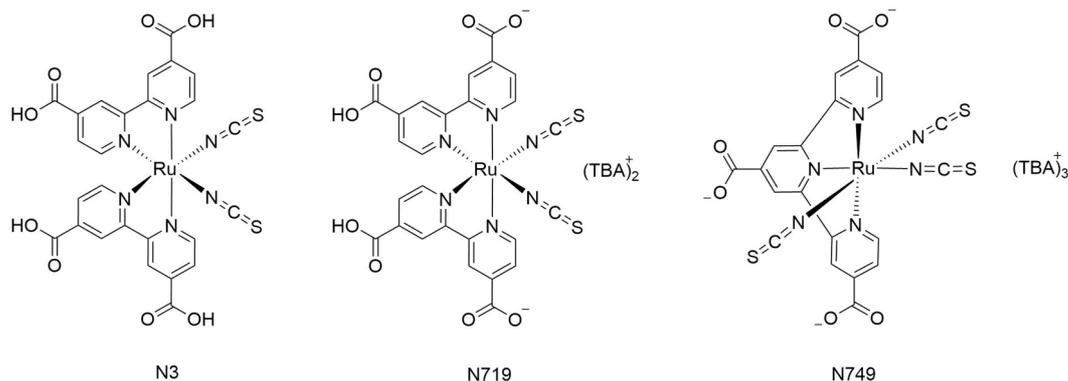


Abbildung 2.13: Strukturformeln der Farbstoffe N3 (cis-Bis(isothiocyanat)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylat)Ruthenium(II)), N719 (Di-tetrabutylammonium cis-Bis(isothiocyanat)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylat)Ruthenium(II)) und N749 (Triisothiocyanat-(2,2':6',6''-terpyridyl-4,4',4''-tricarboxylat)Ruthenium(II)tris(tetrabutylammonium)).

Elektrolytsystem

Im Gegensatz zu Siliziumsolarzellen sind farbstoffsensibilisierte Solarzellen elektrochemische Zellen. Das bedeutet, sie sind aus zwei Elektroden aufgebaut, die elektrisch miteinander verbunden sind und zwischen denen sich ein elektrisch leitfähiges Medium, der Elektrolyt, befindet. In der DSSC hat dieser Elektrolyt die Aufgabe, durch Licht angeregte und durch Elektroneninjektion oxidierte Farbstoffmoleküle durch Reduktion wieder in ihren chemischen Ausgangszustand zu versetzen und damit den elektrischen Kreislauf der Zelle zu schließen. Aufgebaut ist der Elektrolyt hierbei aus einem Lösungsmittel (gängig sind Acetonitril, 3-Methoxypropionitril, Ethylencarbonat u.a.) und einem Redoxmediator, der den eigentlichen Ladungstransport bewirkt. Am häufigsten als Mediator zum Einsatz kommt das Redoxpaar I/I_3^- , dessen Leistungsfähigkeit für über 20 Jahre nicht übertroffen werden konnte.⁶ Erst die oben beschriebene Veröffentlichung von YELLA *et al.*⁸⁴, die ein Co^{2+}/Co^{3+} -Mediatorsystem einsetzten, änderte diesen Sachverhalt. Die Bildung des I/I_3^- -Redoxpaares beschreibt die folgende Gleichung:



Die Elektronenübertragung in der Zelle wird hierbei vereinfacht durch folgende Gleichung beschrieben, wobei die Reaktion an der Kathode von links nach rechts und an der Photoanode entsprechend umgekehrt abläuft.



Das Redoxpotential E_{Redox} des Elektrolyten, das wie in Abbildung 2.11 dargestellt maßgeblich die Leerlaufspannung der Zelle bestimmt, ergibt sich dann gemäß der NERNSTschen-Gleichung wie folgt:

$$E_{Redox} = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[I_3^-]}{[I^-]^3} \quad (14)$$

Hierbei ist E^0 das Standardelektrodenpotential, R die universelle Gaskonstante und F die FARADAY-Konstante.⁶⁵

Ein Grund für die besondere Stellung des Iodid/Triiodid-Mediators sind dessen gute elektrochemische Eigenschaften, wie langsame Rekombination mit bereits in den Halbleiter injizierten Ladungsträgern und eine schnelle Farbstoffregeneration. Durch seine Absorption im sichtbaren Wellenlängenbereich des Lichtes⁶⁵, seine hohe Korrosivität gegenüber Leiterbahnmaterialien wie Silber und sein relativ ungünstig gelegenes Redoxpotential (ca. 0,75 V Potentialverlust bei der Reduktion des oxidierten Farbstoffes) handelt es sich jedoch noch nicht um ein Idealsystem. Entsprechend groß ist das Potential, das die Entwicklung neuer Mediatorsysteme nach wie vor bietet. In konventionellen Elektrolyten wird der Iodid/Triiodid-Mediator darüber hinaus in flüchtigen Lösemitteln wie Acetonitril gelöst, was sehr hohe Ansprüche an die Zellversiegelung zur Folge hat. Eine Möglichkeit dieses Problem zu überwinden, ergibt sich aus der Verwendung von nichtflüchtigen Elektrolytsystemen, wie ionischen Flüssigkeiten⁸⁵, Gel- oder Polymerelektrolyten⁸⁶ oder organischen Lochleitern (wie z.B. 2,2',7,7'-Tetrakis(N,N-di-p-methoxyphenylamin)-9,9'-spirobifluoren, besser bekannt als spiro-MeOTAD).⁶ Mit Blick auf eine mögliche technische Anwendung wurden deshalb auch im Rahmen dieser Arbeit Untersuchungen zur Tauglichkeit von ionischen Flüssigkeiten als Elektrolytsystem durchgeführt. Die bekanntesten und bis heute am häufigsten als Elektrolyt in DSSCs eingesetzten ionischen Flüssigkeiten gehören zur Familie der Imidazole (siehe Abbildung 2.14). Als Imidazolkation in Verbindung mit einem geeigneten Anion (z.B. Cl⁻, Br⁻, I⁻, PF₆⁻, uvm.) bilden diese bei Raumtemperatur flüssige Salze, die hohe chemische und thermische Stabilitäten, sehr niedrige Dampfdrücke und niedrige Viskositäten aufweisen. Letzteres ist allerdings ein großes Problem für den Massentransport innerhalb des Elektrolyten.^{6,7}

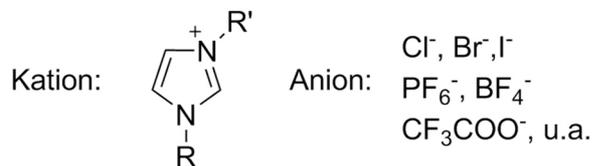


Abbildung 2.14: Schematische Darstellung des Imidazol-Kations mit einigen exemplarischen Anionen.

Diese Limitierung war auch dafür verantwortlich, dass die Verwendung der IL-Elektrolyten in DSSCs zunächst nur zu relativ geringen Effizienzen im Bereich von 2 bis 3 % führte.⁸⁷ Durch die Vermischung unterschiedlicher ionischer Flüssigkeiten, konnten jedoch niedrigviskose Elektrolyte erhalten werden, die bereits beeindruckende 7 % Zelleffizienz liefern. Das entsprechende Elektrolytsystem basierte in diesem Fall auf einem Gemisch aus 1-Propyl-3-Methylimidazolidid und 1-Ethyl-3-Methylimidazolthiocyanat, dem zusätzlich als Co-Adsorber 3-Phenylpropionsäure zugesetzt wurde.⁸⁸ An dieser Stelle wird deutlich, worin das hohe Potential von ionischen Flüssigkeiten liegt. Ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften sind durch die Wahl entsprechender Anionen und organischer Gruppen (in Abbildung 2.14 beschrieben als R und R') sehr gut einstellbar und darüber hinaus lassen sie sich hervorragend mit anderen Zusätzen vermischen. Für eine maximale Leistungsfähigkeit von ionischen Flüssigkeiten in DSSCs ist jedoch auch die Optimierung der anderen Zellkomponenten, wie Farbstoff und Mediatorsystem unabdingbar.⁷

Gegenelektrode

Obwohl die für die Lichtabsorption und -umwandlung entscheidenden Prozesse an der Photoelektrode der DSSC (d.h., in der Regel an der Photoanode) ablaufen, spielt auch die Gegenelektrode (d.h., in der Regel die Kathode) eine wichtige Rolle im Gesamtprozess, da an dieser durch Reduktion des Mediators der elektrische Kreislauf der Zelle geschlossen wird. Als Elektrodensubstrat wird hierbei in den meisten Fällen ein FTO-Glassubstrat eingesetzt, da dieses nicht nur optisch transparent sondern auch elektrisch leitfähig ist.⁸⁹ Die Elektronenübertragung vom TCO auf den Mediator erfolgt aufgrund einer kinetischen Hemmung zumeist nicht direkt, sondern unter Verwendung eines geeigneten Elektronenübertragungskatalysators. Als Standardmaterial hat sich hier Platin bewährt, das entweder thermisch⁹⁰, elektrochemisch⁹¹ oder durch Sputtern⁹² auf den jeweiligen Substraten abgeschieden wird. Schon bei einer Schichtdicke von nur 2 nm erreicht die Platinschicht eine katalytische Aktivität (bei Verwendung des Iodid/Triiodid-Mediators), die bisher noch von keinem anderen Elektronenübertragungskatalysator erreicht wurde.⁸⁹ Die folgende Reaktionsgleichung beschreibt die Reduktion des Triiodidanions an der platinisierten Gegenelektrode:



Das Platin liegt dabei häufig in Form von nanoskaligen Clustern auf der FTO-Oberfläche vor und weist dabei idealerweise Ladungstransferwiderstände im Bereich von ca. $1 \Omega \text{ cm}^{-2}$ auf. Obwohl die eingesetzten Platinschichten sehr dünn sind, können diese signifikante Kosten bei großtechnischen Anwendungen verursachen. Aus diesem Grund werden große Bemühungen unternommen, Platin durch kostengünstigere Verbindungen zu ersetzen. Besonders vielversprechend sind hierbei Kohlenstoffmaterialien, wie Ruß, CNTs, Graphen, Fullerene oder Graphit⁸⁹, aber auch elektrisch leitfähige Polymere wie PEDOT (Poly(3,4-ethylendioxythiophen)) oder anorganische Katalysatoren wie Cobalt(II)-sulfid.⁶

2.2.3 Konzeptionierung eines DSSC-Dachziegels

Zentrale Idee der vorliegenden Arbeit ist die Übertragung des Funktionsprinzips einer Farbstoffinjektionssolarzelle auf die Oberfläche eines Dachziegels. Der Gedanke dabei war, dass die kostengünstige und technisch mit vergleichsweise geringen Mitteln herstellbare DSSC auch von *Low-Tech*-Unternehmen (wie z.B. Dachziegelherstellern) realisierbar sein und sich direkt in vorhandene Produktionslinien integrieren lassen müsste. Aus Kostengründen sollte hierbei die Ziegeloberfläche selbst als Elektrode verwendet und nicht zusätzlich eine DSSC auf die Oberfläche des Ziegels aufgeklebt werden. Im Vergleich zu konventionellen Systemen hat diese Anordnung den Vorteil, dass nur eine Elektrode optisch transparent sein muss und somit eine ITO/FTO-Elektrode (die einen großen Teil der Kosten einer DSSC ausmacht⁹³) eingespart werden kann. Die zu Projektbeginn ausgearbeitete Konzeptskizze eines DSSC-Dachziegel-Prototypen ist in Abbildung 2.15 dargestellt.

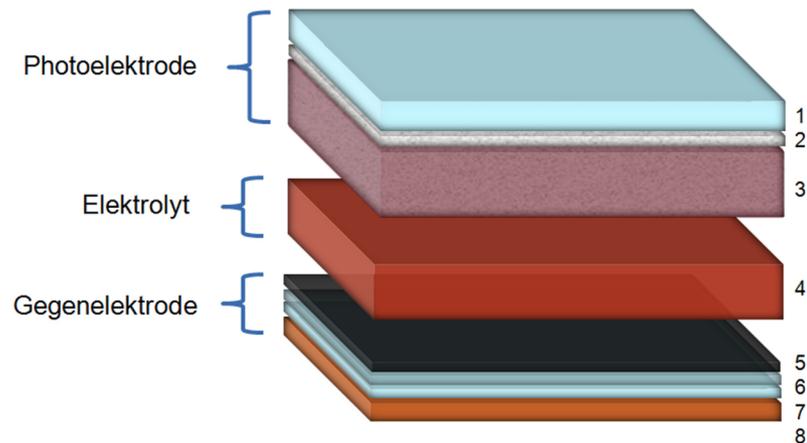


Abbildung 2.15: Konzeptskizze eines DSSC-Dachziegel-Prototypen. Hier sind (1) ein FTO-Glassubstrat, (2) eine TiO_2 -Blockierschicht, (3) die poröse TiO_2 -Absorberschicht mit adsorbiertem Farbstoff, (4) der Elektrolyt, (5) ein Elektronenübertragungskatalysator, (6) eine elektrisch leitfähige Beschichtung, (7) eine Sperrschicht und (8) die Ziegeloberfläche.

Diese sah vor, die Oberfläche (8) eines konventionellen Dachziegels zunächst mit einer Sperrschicht (7) zu überziehen, um die Rauigkeit der Oberfläche auszugleichen und das Eindringen von Elektrolytlösung (4) in die saugfähige Tonscherbe zu unterbinden. Für den Einsatz als Elektrode ist eine elektrische Leitfähigkeit der Oberfläche zwingend erforderlich, was die Aufbringung einer entsprechenden Beschichtung (6) erfordert. Mögliche technische Lösungsansätze lieferten hierbei dünne Metallfolien aus z.B. Titan⁹³, Edelstahl⁶³ oder Molybdän⁸⁹, oder aber Filme aus transparent leitfähigen Metalloxiden, wie z.B. Al:ZnO (AZO)⁹⁴, F:SnO₂ (FTO)⁹⁵ oder Sb:SnO₂ (ATO)³³. Die Auswahl an Elektronenübertragungskatalysatoren (5) ist zumindest unter den Metallen korrosionsbedingt eingeschränkt.⁸⁹ Neben den konventionellen Platinbeschichtungen^{62,64} sind deshalb vor allem kohlenstoffbasierte Verbindungen, wie Graphit oder Ruß⁹⁶ als „*Low-Cost*“-Katalysatoren vielversprechende Alternativen. Von zentraler Bedeutung für Lebensdauer und Leistungsfähigkeit der hergestellten Solarzellen ist die Wahl des Elektrolytsystem (4), das je nach Anspruch in flüssiger Form (wie beispielsweise viele acetonitrilbasierte Elektrolytsysteme^{64,74,97}), gelartig (z.B. ionische Flüssigkeiten^{7,98,99} oder mit Gelbildnern^{100,101} versetzte Flüssigelektrolyten) oder als Festelektrolyt¹⁰² vorliegen kann. Aufgrund der relativ hohen Temperaturen auf Dächern und der damit einhergehenden Dichtungsproblematik bei Verwendung von Flüssigelektrolyten, wurden hierbei vor allem gelartige oder Festelektrolytsysteme als vielversprechend erachtet. Als Photoelektrode war von Anfang an eine klassische Anordnung in Form einer Siebdruckschicht nanoskaligen Titandioxids (3) auf einem mit einer dünnen TiO_2 -Sperrschicht⁶⁷ (2) versehenen FTO-Glassubstrat (1) geplant. Die Entwicklung neuartiger Farbstoffe war nicht Gegenstand dieser Forschungsarbeit, weshalb hierbei auf etablierte Verbindungen wie N3 und N719 (siehe hierzu Kapitel 3.2.3) zurückgegriffen werden sollte.

Mit Blick auf die industrielle Anwendbarkeit der mit dieser Arbeit angestrebten Ergebnisse sollten alle eingesetzten Materialien möglichst kommerziell verfügbar oder zumindest einfach darstellbar sein. Die tatsächliche Realisierung dieses Konzeptes wird in Kapitel 4.3 beschrieben.

3 Experimenteller Teil und Methoden

Das folgende Kapitel beschreibt im Wesentlichen die Synthese und Charakterisierung der erzeugten Beschichtungssysteme und Farbstoffsolarzellen. Hierbei wird zunächst in zwei Unterkapiteln auf die spray-pyrolytische Darstellung von elektrisch leitfähigen Zinn(IV)-oxidbeschichtungen eingegangen. Im Anschluss wird die experimentell umfangreichere Konstruktion der farbstoffsensibilisierten Solarzellen beschrieben, die sich in acht Unterkapitel aufteilt. Weiterhin werden die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Charakterisierungsmethoden erläutert, wobei die Beschreibung der röntgenspektroskopischen Untersuchungen und der Flächenwiderstandsmessungen als Schlüsselmethoden umfassend ausgeführt werden. Zum Abschluss des Kapitels wird die elektrochemische Charakterisierung der konstruierten Solarzellen beschrieben. Die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Chemikalien sind im Anhang in Abschnitt 8.1 tabellarisch zusammengefasst.

3.1 Herstellung leitfähiger Zinn(IV)-oxidbeschichtungen

3.1.1 Synthese geeigneter Vorläuferlösungen

Für die spätere Spray-Pyrolyse musste zunächst eine Vorläuferlösung synthetisiert werden, die vom eingesetzten Sprühsystem (entweder einer klassischen Druckluftdüse oder unter Einwirkung von Ultraschall) effektiv zerstäubt werden konnte und gleichzeitig die gewünschten elektrisch leitfähigen Beschichtungen erzeugte. Als geeignet hatten sich hier ethanolische Zinn(IV)-chloridlösungen herausgestellt, die optional zusätzlich mit einem Dotanden (typischerweise mit einem Anteil zwischen einem und fünf Mol%) versetzt wurden. Eine Übersicht der für die Synthese der Vorläuferlösung eingesetzten Verbindungen zeigt Tabelle 3.1.

Tabelle 3.1: Übersicht der für die Synthese der Vorläuferlösungen eingesetzten Verbindungen und deren Verwendung.

Verwendung	Stoff
Zinnlieferant	SnCl_2 , SnCl_4 , $\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
Dotand	WCl_6 , NbCl_5 , TaCl_5 , SbCl_3 , SbCl_5
Lösungsmittel	Ethanol

Aufgrund der möglichen Karzinogenität des Antimons bzw. des Produktes Sb_2O_3 wurde auf eine ultraschall-spray-pyrolytische Auftragung der entsprechenden antimonhaltigen Vorläuferlösungen verzichtet, um den eingesetzten Roboter nicht zu kontaminieren. Die Auswahl der Dotanden basierte auf einer Publikation von KURZ *et al.*, die ähnliche Lösungen für die Sol-Gel-Synthese und anschließende Tauchbeschichtung eingesetzt haben.⁹ Die exemplarische Ansatzberechnung einer typischen mit 3 Mol% Wolfram dotierten 0,25 M Zinn(IV)-Vorläuferlösung zeigt die folgende Tabelle:

Tabelle 3.2: Ansatzberechnung einer Zinn(IV)-chlorid-Vorläuferlösung, dotiert mit 3 Mol% Wolfram.

Stoff	$M / \text{g mol}^{-1}$	m / g	n / mmol	$\rho / \text{g mL}^{-1}$	V / mL
$\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	350,60	4,3825	0,0500	-	-
WCl_6 (3 Mol%)	396,56	0,2065	0,0015	-	-
Ethanol	46,07	39	0,8465	0,78	50

Für die Synthese der Vorläuferlösung wurde zunächst Ethanol vorgelegt und im Anschluss unter Rühren die zinnhaltige Spezies (i.d.R. Zinn(IV)-chlorid Pentahydrat) zugegeben. Nachdem sich dieses vollständig gelöst hat, erfolgte die Zugabe des Dotanden. Im Falle von Wolfram(VI)-chlorid wurde als Produkt eine klare Lösung erhalten, die zunächst gelb, jedoch nach einigen Minuten blau und schließlich farblos wurde. Oberhalb eines Wolframgehalts von 4 Mol% blieb auf dem Boden des Reaktionsgefäßes ein Feststoff zurück und die Lösung klärte entsprechend nicht mehr vollständig auf. Die so erzeugte Lösung wurde für mindestens 24 Stunden gealtert und im Anschluss in der Spray-Pyrolyse eingesetzt.

3.1.2 Spray-Pyrolyse und Ultraschall-Spray-Pyrolyse

Als technisch einfach realisierbares und kostengünstiges Verfahren zur Auftragung von dünnen Metalloxidfilmen hat sich das Spray-Pyrolyse-Verfahren (SP) bewährt. Dieses ist im Gegensatz zu dem bei der industriellen TCO-Herstellung verbreiteten Magnetronsputterverfahren bei Normaldruck statt im Vakuum anwendbar. Allgemein erfolgt bei der Spray-Pyrolyse zunächst die Zerstäubung einer Vorläuferlösung (i.d.R. zusammengesetzt aus einem flüchtigen Lösungsmittelsystem und einer Metallsalzverbindung) und dann die thermische Zersetzung dieser Substanzen entweder im Ofen oder an einer heißen Oberfläche.¹⁰³ Je nach Wahl des Lösungsmittelsystems, der Abscheidungstemperatur und der Auftragungstechnik können unterschiedliche Prozesse bei der spray-pyrolytischen Dünnschichtauftragung ablaufen. Eine Übersicht der möglichen Abscheidungsprozesse ist in der folgenden Abbildung dargestellt:

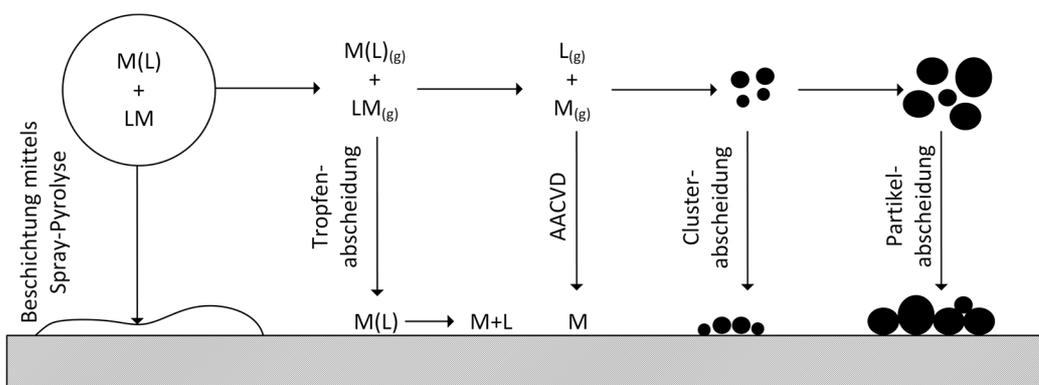
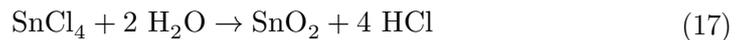


Abbildung 3.1: Mögliche Abscheidungsmechanismen an einer Oberfläche bei der Spray-Pyrolyse.¹⁰⁴ Hierbei beschreibt M das abzuschneidende Material, L einen Liganden und LM das eingesetzte Lösungsmittel.

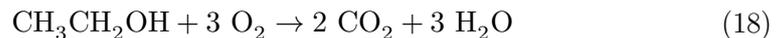
Bei niedrigen Substrattemperaturen oder hochsiedenden Lösungsmittelsystemen kommt es zur sogenannten Tropfenabscheidung. Hierbei gelangt das

Lösungsmittel-/Metallsalzgemisch direkt auf die Substratoberfläche und wird erst dort thermisch zersetzt. Deutlich homogenere Filme lassen sich mittels AACVD (von engl. „*aerosol-assisted chemical vapor deposition*“) erreichen, wobei das Lösungsmittel in Substratnähe verdampft und unmittelbar darauf die thermische Zersetzung des Metallsalzes am Substrat erfolgt. Als Produkt wird ein uniformer, häufig räumlich orientierter Film erhalten. Bei höheren Temperaturen bzw. flüchtigeren Lösungsmittelsystemen erfolgt eine partikuläre Abscheidung. Bei dieser Cluster- oder Partikelabscheidung (je nach Partikelgröße), erfolgt die thermische Zersetzung der Vorläuferverbindung bereits in der Gasphase, die erhaltenen Filme sind verglichen mit den mittels AACVD erzeugten deutlich poröser. Als typische Vorläufersysteme werden in organischen Lösungsmitteln gelöste Metallsalzverbindungen (z.B. Chloride, Nitrate, Acetate, Alkoxide) eingesetzt.¹⁰⁴ In dieser Arbeit wurden allerdings ausschließlich chloridhaltige Metallsalze verwendet.

An der Raumluft erfolgt die thermische Zersetzung des Zinn(IV)-chlorides über zwei mögliche Reaktionswege, dargestellt in den folgenden Gleichungen:



Die in Gleichung (16) aufgeführte direkte Reaktion des Zinn(IV)-chlorides mit Luftsauerstoff unter Ausbildung von Chlorgas ist vergleichsweise unbedeutend und nimmt darüber hinaus mit steigender Temperatur ab. Den bedeutenderen Anteil leistet die in Gleichung (17) beschriebene Hydrolyse, bei der das Zinn(IV)-chlorid unter Ausbildung von Salzsäure mit Wasser reagiert. Das Wasser stammt dabei entweder aus der Raumluft oder aber aus der in Gleichung (18) beschriebenen Oxidation des organischen Lösungsmittels.⁹⁵



Die Zerstäubung der Vorläuferlösung erfolgt entweder pneumatisch, elektrostatisch oder durch Einwirkung eines Ultraschallfeldes an einer Sonotrode. Der Vorteil der Ultraschall-Spray-Pyrolyse-Methode (USP-Methode) liegt nicht nur im geringeren Materialverbrauch beim Sprühen, sondern auch in der guten Kontrollierbarkeit der Größe der erzeugten Aerosol-Flüssigkeitstropfen. Der mittlere Tropfendurchmesser D_{Tropfen} ist abhängig von der Dichte ρ und der Oberflächenspannung γ der zerstäubten Flüssigkeit, sowie von der Frequenz ν des einwirkenden Ultraschallfeldes.¹⁰³ Die LANG-Gleichung beschreibt diese Zusammenhänge wie folgt:

$$D_{\text{Tropfen}} = 0,34 \left(\frac{8\pi\gamma}{\rho\nu^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (19)$$

In dieser Arbeit wurde zunächst das „klassische“ Spray-Pyrolyse-Verfahren angewandt, bei dem die Zerstäubung der Vorläuferlösung durch Druckluft erfolgt. Als Sprühsystem kam hierbei ein Airbrush-Set (Modell-Nr.: 206430, Conrad Electronic SE, Deutschland) zum Einsatz, das mit Druckluft als Trägergas bei einem Druck von ~0,5 bar betrieben wurde. Das verwendete Natron-Kalk-Glassubstrat (PAUL MARIENFELD GmbH & Co. KG, Deutschland) wurde auf eine Größe von 4,5 · 4,5 cm zugeschnitten und im Anschluss mechanisch mit Schwamm, Wasser und Seife gereinigt, dann mit

demineralisiertem Wasser gespült und anschließend für 15 min in Aceton im Ultraschallbad behandelt. Nach dem Trocknen mit Druckluft wurde das Substrat auf eine Edelstahlplatte gelegt und gemeinsam mit dieser in einem Ofen bei einer Temperatur von 620 °C erhitzt, bis die Oberflächentemperatur des Substrates 460 °C betrug. Letztere wurde mittels eines Pyranometers bestimmt. Das Besprühen erfolgte dann in Intervallen von typischerweise $25 \cdot 1$ s mit je einer Sekunde Pause zwischen den Stößen. Nach 25 Sprühstößen wurde das Substrat gemeinsam mit der Stahlplatte im Ofen erneut auf 460 °C aufgeheizt. Dieser Vorgang wurde so lange wiederholt, bis die gewünschte Schichtdicke erreicht wurde. Abbildung 3.2 zeigt schematisch den eingesetzten Versuchsaufbau.

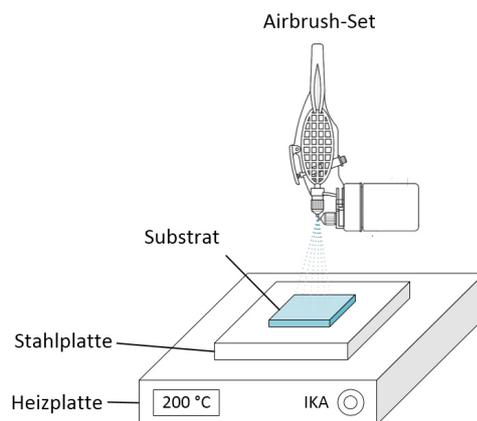


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Spray-Pyrolyse-Versuchsaufbaus.

Zu einem späteren Zeitpunkt wurde das druckluftbetriebene Spray-Pyrolyse-Verfahren durch ein automatisiertes Ultraschallverfahren abgelöst. Dieses hat den Vorteil, dass eine Substratabkühlung durch einen Trägergasstrom vermieden wird, da die Vorläuferlösung direkt durch die Sonotrode (50 kHz Ultrasonic Spray Nozzle, SinapTec, Frankreich) des Ultraschallkopfes zerstäubt und das Aerosol nur durch Gravitationskraft auf das Substrat gedampft wird. Darüber hinaus bietet der eingesetzte X-Y-Z-Roboter (Tischroboter TT-C3-I-4040-10B-P, WALTHER Systemtechnik GmbH, Deutschland) den Vorteil, dass Beschichtungsvorgänge mit hoher Reproduzierbarkeit durchgeführt werden können. Eine schematische Darstellung des eingesetzten Robotersystems und der Sonotrode ist in Abbildung 3.3 gezeigt. Der Roboter wurde durch die WALTHER Systemtechnik GmbH nach Kundenspezifikationen gefertigt und im Anschluss mit einer Ultraschall-Sonotrode erweitert. Das System bietet so die Möglichkeit, definierte Strecken abzufahren und dabei Parameter wie Abstand, Vorschubgeschwindigkeit und Anzahl der Sprühvorgänge zu variieren. Der eingesetzte Sprühkopf ermöglicht zusätzlich die Variation der Parameter Ultraschallfeldintensität, Ultraschallfrequenz und Volumenstrom (letzterer wird mittels einer Schlauchquetschpumpe eingestellt).

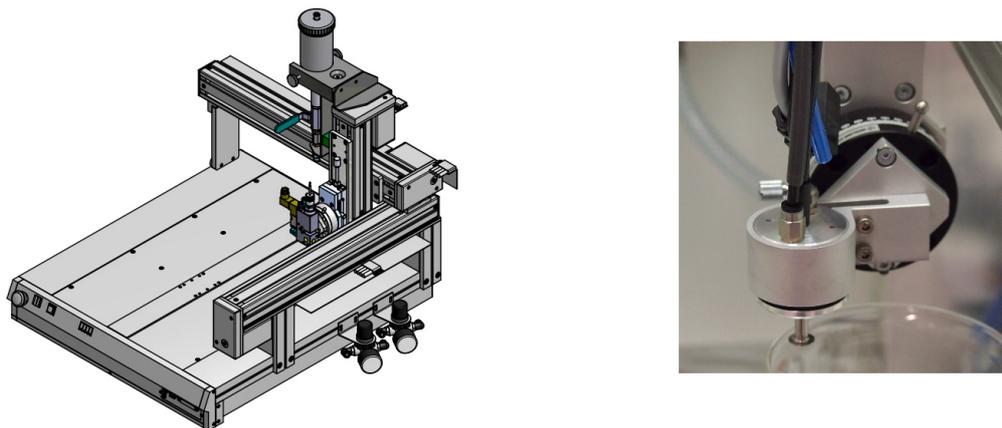


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des eingesetzten Sprühroboters mit Sprüheinsatz (links, Copyright WALTHER Systemtechnik GmbH (2016)) und Fotografie der eingesetzten Ultraschall-Düse (rechts).

Die eingesetzten Glassubstrate (Natron-Kalk-Glas, 2,25 x 2,25 cm, Paul MARIENFELD GmbH & Co. KG, Deutschland) wurden auf einer Titan-Hochtemperaturheizplatte (PZ 28-3T, Harry GESTIGKEIT GmbH, Deutschland) auf eine definierte Oberflächentemperatur vorgeheizt und dann besprüht. Die folgende Abbildung zeigt die eingestellte Fahrtstrecke schematisch:

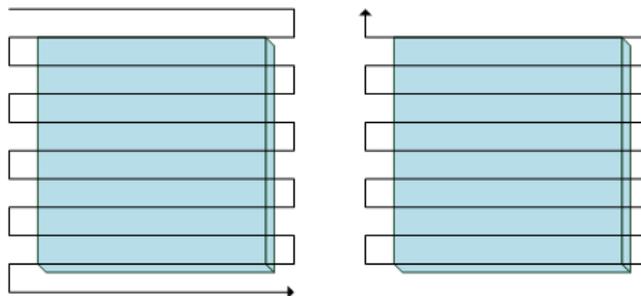


Abbildung 3.4: Schematische Darstellungen des von der Sonotrode zurückgelegten Weges über dem Substrat. Hierbei sind der Hinweg (links) und Rückweg (rechts) abgebildet.

Da die Eigenschaften der erzeugten Beschichtungen sehr stark von den eingestellten Parametern abhängig sind, wurden diese im Detail untersucht. Die entsprechenden Resultate hierzu sind im Ergebnisteil (Abschnitt 4.1) aufgeführt.

3.2 Konstruktion farbstoffsensibilisierter Solarzellen

3.2.1 Erzeugung einer Titandioxid-Blockierschicht

Um Rekombinationsreaktionen an der Photoelektrode zu unterdrücken, ist die Auftragung einer dünnen Blockierschicht auf das elektrisch leitfähige Glassubstrat empfehlenswert. In der Regel wurde diese Schicht, der Vorschrift von ITO *et al.* folgend, mittels eines Sol-Gel-Prozesses auf dem Glas abgeschieden.⁶⁴ Hierzu wurde das Substrat zunächst mit Wasser und Seife gereinigt, dann mit demineralisiertem Wasser gespült und anschließend für 15 min in Aceton im Ultraschallbad behandelt. Daraufhin wurde das Glas bei 70 °C für 30 min in eine wässrige TiCl_4 -Lösung (40 mM TiCl_4 in

demineralisiertem Wasser) getaucht, anschließend mit Ethanol gereinigt und mit Druckluft trocken geblasen.

Eine alternative Methode zur Auftragung einer solchen Blockierschicht ist die Ultraschall-Spray-Pyrolyse. Hierbei wird das Substrat nach erfolgter Reinigung (wie oben beschrieben), mit einer PZ 28-3T - Hochtemperaturheizplatte (HARRY GESTIGKEIT GmbH, Deutschland) auf eine Temperatur von 450-460 °C (gemessen auf der Glasoberfläche mittels Pyranometers) aufgeheizt und dann mit zuvor hergestellten TiO₂-Precursor-Lösung besprüht. Die folgende Tabelle zeigt eine typische Ansatzberechnung für eine solche Precursor-Lösung. Erhalten wird eine reine Titandioxid-Blockierschicht. Die Synthese ist dabei angelehnt an eine Publikation von KAVAN *et al.* aus 1995.⁶⁶

Tabelle 3.3: Ansatzberechnung für die Synthese eines typischen Blockierschicht-Precursors.

Stoff	$M /$ g mol^{-1}	m / g	n / mol	$\rho /$ g mL^{-1}	V / mL
Titandiisopropoxid-bis- acetylacetonat, 75 Gew% in 2-Propanol	364,26	3,64	0,100	0,995	4,88
Ethanol	46,07	35,64	0,773	0,79	45,12
2-Propanol	60,10	5,00	0,277	0,78	1,17

Neben reinen TiO₂-Blockierschichten wurden mit Niob dotierte Blockierschichten hergestellt. Die Ansatzberechnung dieser Synthese befindet sich im Anhang dieser Arbeit (Abschnitt 8.2). Die Pyrolyse erfolgte bei einer Ultraschallintensität von 30 W, einer Frequenz von 50,3 kHz und einem Volumenstrom von 2 mL min⁻¹. Die Parameter Abstand und Vorschubgeschwindigkeit wurden im Experiment variiert.

3.2.2 Herstellung von Siebdruckpasten und Titandioxid-Photoelektroden

Als einfaches und trotzdem sehr effizientes Verfahren zur Herstellung von Titandioxid-Photoelektroden hat sich das Siebdruckverfahren bewährt. Generell wird hierbei zunächst ein Siebdrucksieb bei Gelblicht mit einer lichthärtenden Paste bestrichen und im Anschluss mit einem 500 W Baustrahler (HL 500, UNI-Elektra GmbH, Deutschland) bestrahlt. Zuvor mit einer bedruckten Folie beschattete Bereiche härten hierbei nicht aus und erzeugen so nach dem Auswaschen ein Negativ der gewünschten Elektrodengeometrie auf dem Sieb. Für den dann folgenden Siebdruck wurden, basierend auf unterschiedlichen kommerziellen Titandioxidpulvern, spezielle Pasten angefertigt, deren Herstellung in abgewandelter Form in einer Publikation von ITO *et al.* beschrieben ist. Als Titandioxidquelle wurde stets ein kommerzielles Pulver (siehe Tabelle 3.6) eingesetzt, dass nach dem in Tabelle 3.5 beschriebenen Verfahren verarbeitet wurde.⁶⁴ Die folgende Ansatzberechnung lag der Synthese zugrunde:

Tabelle 3.4: Ansatzberechnung einer Siebdruckpastensynthese.⁶⁴

Stoff	$M / \text{g mol}^{-1}$	m / g	n / mol	$\rho / \text{g mL}^{-1}$	V / mL
TiO ₂	79,9	6	0,075	-	-
Essigsäure	60,05	1,05	0,017	1,05	1
Wasser	18	5	0,278	1,00	1
Ethanol	46,07	132,7	2,880	0,79	168
Terpineol	154,25	20	0,130	0,93	21,5
Ethylcellulose	-	3	-	-	-

Zu Beginn der Synthese wurden 3 g Ethylcellulose (10 CP) unter starkem Rühren in 30 mL Ethanol gelöst. Dann wurde pulverförmiges Titandioxid (6 g, 0,07509 mol) in einen Mörser gegeben und mit Essigsäure (1 mL, 17,49 mmol) für 5 min gemörsert. Im Anschluss folgte eine Sequenz von Behandlungsschritten, die aus Gründen der besseren Übersicht in Tabelle 3.5 tabellarisch zusammengefasst sind.

Tabelle 3.5: Arbeitsschritte der Siebdruckpastensynthese.⁶⁴

Schritt	Vorgang
1	5x (Zugabe 1 mL Wasser, 1 min mörsern)
2	15x (Zugabe 1 mL Ethanol, 1 min mörsern)
3	6x (Zugabe 2,5 mL Ethanol, 1 min mörsern)
4	Überführung der Reaktionslösung mit 100 mL Ethanol in einen Rundkolben
5	1 min rühren, 20x (Ultraschallpuls 2 s / 2 s Pause), 1 min rühren
6	Zugabe 20 g Terpeneol
7	1 min rühren, 20x (Ultraschallpuls 2 s / 2 s Pause), 1 min rühren
8	Zugabe 3 g Ethylcellulose, gelöst in 30 g Ethanol
9	1 min rühren, 20x (Ultraschallpuls 2 s / 2 s Pause), 1 min rühren
10	Entfernung des Ethanols am Rotationsverdampfer (ca. 30 min)

Die in den Schritten 5, 7 und 9 beschriebene Ultraschallbehandlung erfolgte unter Verwendung des Ultraschallfingers Sonifier® S-450D 400 W (BRANSON, Vereinigte Staaten von Amerika) bei einer eingestellten Leistung von 112 W. Am Ende der Synthese wurde das Ethanol mit Hilfe eines Rotationsverdampfers bei einem Druck von 50 mbar und einer Temperatur von 55 °C über einen Zeitraum von ca. 30 min entfernt. Als Produkt wurde eine weiße, zähflüssige Paste erhalten, die, um Alterungsprozessen vorzubeugen, unter Argon aufbewahrt wurde. Eine Übersicht über alle zur Pastenherstellung eingesetzten Titandioxide liefert Tabelle 3.6.

Tabelle 3.6: Übersicht aller hergestellten Siebdruckpasten.¹⁰⁵

Bezeichnung	Hersteller	Primärpartikelgröße	Modifikation	Verwendung
Aeroxide P25	Evonik	20 nm	90% Anatas 10% Rutil	Absorberschicht
Hombikat UV100	Huntsman Pigments	5-10 nm	100% Anatas	Absorberschicht
PC500	Cristal Global	5-10 nm	100% Anatas	Absorberschicht
PC10	Cristal Global	66 nm	100% Anatas	Reflektorschicht
JMR2	Johnson Matthey	2000 nm	100% Rutil	Reflektorschicht

Die Photoelektrode der erzeugten Farbstoffsolarzellen basiert auf einem Mehrschichtsystem, das mittels Siebdrucks auf die unter 3.2.1 beschriebene Blockierschicht aufgetragen wird. Hierzu wird das Glassubstrat zunächst viermal mit der Paste eines nanokristallinen Titandioxids bedruckt (beispielsweise Aeroxide P25) und anschließend auf die oberste Schicht eine Lage eines grobkristallineren Materials (z.B. PC10) als Reflektorschicht aufgebracht. Der Siebdruck erfolgte hierbei mit einem Sieb (51 x 46 cm, Maschenweite 80T), durch das die entsprechende Siebdruckpaste gerakelt wurde. Eine schematische Darstellung des Siebdruckprozesses ist in Abbildung 3.5 gezeigt.

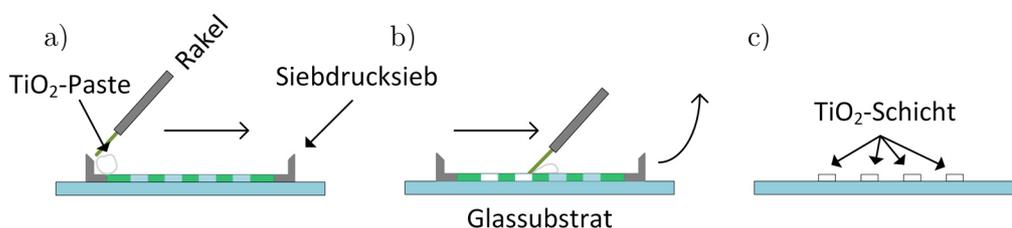


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung des Siebdruckvorganges: a) Rakeln der Siebdruckpaste durch das Siebdrucksieb, b) Entfernen des Siebdrucksiebs, c) Erhalten des TiO₂-Films.

Zwischen den einzelnen Siebdruckvorgängen wurden die Beschichtungen für einige Minuten bei 115 °C getrocknet. Nach Beendigung des Druckprozesses wurden die erzeugten Elektroden bei 500 °C auf einer Hochtemperaturheizplatte IKATHERM[®], (Ika, Deutschland) für 30 min kalziniert und nach dem Abkühlen auf ca. 60 °C in die Farbstofflösung getaucht.

3.2.3 Farbstoffadsorption

Da Titandioxid selbst kein Licht im sichtbaren Wellenlängenbereich absorbiert, müssen die unter 3.2.2 beschriebenen Photoelektroden mit Hilfe eines roten Rutheniumfarbstoffes sensibilisiert werden, um die Elektrode zur Gewinnung von elektrischer Energie einsetzen zu können. Als Farbstoffe wurden hierfür die Verbindungen N3 und N719 eingesetzt, deren Strukturen in Abbildung 2.13 dargestellt

sind. Beide Farbstoffe sind in der Literatur umfassend charakterisiert^{106,107}, kommerziell erhältlich und kommen als derzeitiger Stand der Technik sehr häufig zum Einsatz.⁷³ Die Dauer der Farbstoffadsorption betrug bei Raumtemperatur in der Regel 48 Stunden, konnte aber bei Erhöhung der Temperaturen auf 50 °C auf ca. 20 Minuten abgekürzt werden. Als Lösungsmittel wurde entweder ein 1:1-Gemisch von Acetonitril und 2-Methylpropan-2-ol, oder aber reines Ethanol eingesetzt. Die gewählten Konzentrationen lagen hierbei je nach Lösung zwischen 0,5 und 1 mM Farbstoff. Nach dem Tauchvorgang wurden die Elektroden kurz mit Stickstoff trocken geblasen und ca. 20 s bei 50 °C an der Luft getrocknet. Die Konstruktion der Solarzelle erfolgte dann direkt im Anschluss, um eine längere Exposition der Elektroden mit Luftfeuchtigkeit und Tageslicht zu vermeiden.

3.2.4 Herstellung des Flüssigelektrolyten

Für den Ladungsträgertransport innerhalb der konstruierten Farbstoffsolarzellen ist ein Elektrolytssystem notwendig, dessen wesentlicher Bestandteil ein Mediatorsystem ist. Für diese Arbeit wurde eine von ITO *et al.* beschriebene Elektrolytlösung als Standard-Flüssigelektrolyt eingesetzt.⁶⁴ Die folgende Tabelle zeigt die der Synthese zugrunde liegende Ansatzberechnung für 5 mL Elektrolytlösung:

Tabelle 3.7: Ansatzberechnung der Synthese eines Standard-Flüssigelektrolyten nach ITO *et al.*⁶⁴

Stoff	$M /$ g mol ⁻¹	$m /$ g	$n /$ mmol	$\rho /$ g mL ⁻¹	$V /$ mL
1-Butyl-3-Methylimidazoliodid	266,12	0,798	2,999	-	-
Iod	253,80	0,038	0,149	-	-
Guanidinthiocyanat	118,16	0,059	0,499	-	-
4-Tert-Butylpyridine	135,21	0,338	2,500	0,92	0,37
Acetonitril	41,05	3,315	80,755	0,78	4,25
Valeronitril	83,13	0,596	7,169	0,80	0,75

Die Elektrolytmischung erfolgte dann im Schraubdeckelglas, wobei zunächst das zähflüssige 1-Butyl-3-Methylimidazol eingewogen und im Aceto-/Valeronitrilgemisch gelöst wurde. Die restlichen Komponenten wurden im Anschluss direkt zugegeben. Der Elektrolyt wurde unter Argonatmosphäre gelagert.

3.2.5 Synthese langzeitstabiler Elektrolyten

Ein großes Problem bei der industriellen Fertigung von Farbstoffsolarzellen stellt die Langzeitstabilität der hergestellten Zellen dar. Die Ursache hierfür ist häufig die hohe Flüchtigkeit der eingesetzten Elektrolytsysteme. Ionische Flüssigkeiten, also bei Raumtemperatur flüssige Salze, bieten hingegen den Vorteil eines geringeren Dampfdruckes und werden deshalb intensiv hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit in der DSSC untersucht.^{85,108,109} Im Rahmen dieser Dissertation wurden zwei unterschiedliche ionische Flüssigkeiten hergestellt. Die entsprechenden Syntheschemata sind in der folgenden Abbildung dargestellt.

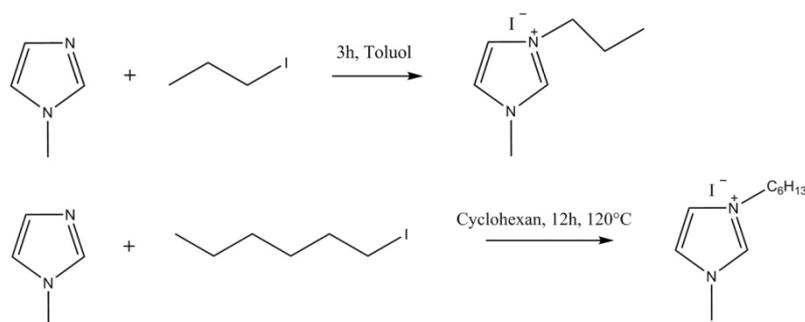


Abbildung 3.6: Syntheseschemata der ionischen Flüssigkeiten 1-Propyl-3-Methylimidazolidiodid (PMII - oben) und 1-Hexyl-3-Methylimidazolidiodid (HMII - unten).

Als Ausgangsverbindungen wurden die jeweiligen Imidazole eingesetzt, die im Anschluss in einer Alkylierungsreaktion mit einem Iodalkan umgesetzt wurden. Die Länge der Alkylkette bestimmt hierbei maßgeblich die Eigenschaften der erhaltenen Produkte wie Siedepunkt und Viskosität. Die Ansatzberechnung der Synthese des PMII zeigt folgende Tabelle:

Tabelle 3.8: Ansatzberechnung der Synthese von 1-Propyl-3-Methylimidazolidiodid.¹¹⁰

Stoff	$M / \text{g mol}^{-1}$	m / g	n / mmol	$\rho / \text{g mL}^{-1}$	V / mL
1-Methylimidazol	82,10	1,020	12,42	1,03	0,99
1-Iodpropan	169,99	2,17	12,78	1,73	1,26
Essigsäureethylester	88,11	14,24	160,16	0,89	16,00
Toluol	92,14	5,22	56,65	0,87	6,00
PMII	252,10	3,13	12,42	-	-

Hierfür wurden zunächst 6 mL Toluol (5,22 g, 56,65 mmol) in einem Zweihalskolben vorgelegt und im Anschluss 0,99 mL 1-Methylimidazol (1,02 g, 12,42 mmol) zugegeben. In dieses Gemisch wurden dann unter starkem Rühren 1,26 mL 1-Iodpropan (2,172 g, 12,78 mmol) zugetropft und im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch für 3 h bei 100 °C erhitzt. Das PMII bildete im Verlaufe der Reaktion eine zweite Phase unter dem Toluol. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Toluolphase abdekantiert und das PMII viermal mit je 4 ml Essigsäureethylester extrahiert. Das erhaltene Produkt wurde im Anschluss für 5 Stunden im Vakuum getrocknet. Es wurde insgesamt 2,15 g (8,53 mmol) Produkt erhalten, was einer Ausbeute von 69 % entspricht.

¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃): $\delta = 9,84$ (1 H, s, NCHN), $7,55$ (1 H, t, NCH=), $7,49$ (1 H, t, NCH=), $4,27$ (2 H, t, NCH₂Et), $4,08$ (3 H, s, NCH₃), $2,03 - 1,90$ (2 H, m, -CH₂-CH₂-CH₃), $0,96$ (3 H, t, -CH₂-CH₂-CH₃)ppm.

Die Synthese des HMII erfolgte gemäß der folgenden Synthesevorschrift:

Tabelle 3.9: Ansatzberechnung der Synthese von 1-Hexyl-3-Methylimidazolidiod.¹¹¹

Stoff	$M / \text{g mol}^{-1}$	m / g	n / mmol	$\rho / \text{g mL}^{-1}$	V / mL
1-Methylimidazol	82,10	5,00	60,90	1,03	4,85
1-Iodhexan	212,07	12,92	60,90	1,43	8,99
Cyclohexan	84,16	31,12	369,77	0,78	40,00
Diethylether	74,12	31,95	431,06	0,71	45,00
HMII	294,18	17,92	60,90	-	-

Für die Synthese des HMII wurden zunächst 4,85 mL 1-Methylimidazol (5 g, 60,9 mmol) in 40 mL Cyclohexan (31,12 g, 0,37 mol) vorgelegt und unter Rühren 8,99 mL 1-Iodhexan (12,92 g, 60,9 mmol) zugegeben. Nach Erhitzen auf 100 °C für 12 h wurde das Produkt dreimal mit 15 mL Diethylether extrahiert (45 mL, 31,95 g, 0,43 mol) und im Anschluss bei 75 °C für 4 Stunden im Vakuum getrocknet. Es wurden 7,26 g einer zähflüssigen orange-braunen Flüssigkeit als Produkt erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 41 %.

¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃): $\delta = 10,07$ (1 H, s, NCHN), 7,52 (1 H, s, NCH=), 7,42 (1 H, s, NCH=), 4,33 (2 H, t, NCH₂-C₅H₁₁), 4,14 (3 H, s, NCH₃), 1,98 - 1,0 (2 H, q, -CH₂-CH₂-C₄H₉), 1,32 (6 H, m, -C₂H₄-C₃H₆-CH₃), 0,88 (3 H, t, -C₅H₁₀-CH₃)ppm.

Nach der Herstellung der entsprechenden Ausgangsverbindungen PMII, HMII und MBI (Methylbenzimidazol, Synthesvorschrift siehe Anhang, Abschnitt 8.2) erfolgte die Herstellung der jeweiligen Elektrolyten. Der auf eine Publikation von WANG *et al.*¹⁰⁸ basierende Elektrolyt wurde aus MBI, PMII und Iod gemäß folgender Ansatzberechnung hergestellt:

Tabelle 3.10: Ansatzberechnung der Herstellung einer Elektrolytlösung unter Verwendung von ionischen Flüssigkeiten nach WANG *et al.*¹⁰⁸

Stoff	$M / \text{g mol}^{-1}$	m / g	n / mmol	$\rho / \text{g mL}^{-1}$	V / mL
MBI	132,16	0,297	2,25	-	-
PMII	252,10	7,700	30,54	1,54	5
Iod	126,90	0,327	2,50	-	-

Es wurden zunächst 5 mL PMII (7,7 g, 30,54 mmol) vorgelegt und dann unter Rühren MBI (0,297 g, 2,25 mmol) und Iod (0,327 g, 2,5 mmol) zugegeben. Die Reaktionslösung färbte sich hierbei dunkelrot.

Das hergestellte HMII wurde einer Versuchsvorschrift von KUBO *et al.* folgend ebenfalls zu einem Elektrolyten weiterverarbeitet.¹¹¹ Hierfür wurden 5 mL HMII (7,45 g, 25,32 mmol) mit Iod (0,32 g, 2,53 mmol) durch Rühren vermischt. Als Produkt wurde eine dunkelrote, zähflüssige Lösung erhalten. Die entsprechende Ansatzberechnung befindet sich im Anhang dieser Arbeit (Abschnitt 8.2).

3.2.6 Herstellung einer Gegenelektrode mit katalytischer Platinbeschichtung

Für die Herstellung einer katalytisch aktiven Gegenelektrode nach ITO *et al.* wurde ein FTO-Glassubstrat ($7 \Omega \square^{-1}$, Sigma-Aldrich, Deutschland) mit einigen Tropfen ethanolischer Hexachloroplatinlösung benetzt (105 mg H_2PtCl_6 in 20 mL Ethanol) und im Anschluss für 15 min bei $450 \text{ }^\circ\text{C}$ pyrolysiert.⁶⁴ Hierbei schied sich das Platin als schwarz-transparenter Film ab.

3.2.7 Herstellung von DSSCs auf Glassubstraten

Zu Forschungszwecken werden Farbstoffsolarzellen in der Regel auf Glassubstraten aufgebaut. Auch in dieser Arbeit wurden deshalb zur Untersuchung unterschiedlicher experimenteller Parameter (Lebensdauer, Elektrolytsysteme, Pastensysteme, etc.) einer Versuchsvorschrift von ITO *et al.* folgend glasbasierte Farbstoffsolarzellen angefertigt.⁶⁴ Hierbei wurde zunächst die Photoelektrode der DSSC vorbereitet, indem jeweils ein FTO-Glassubstrat ($7 \Omega \square^{-1}$, Sigma-Aldrich, Deutschland) mit einer TiO_2 -Blockierschicht (siehe Abschnitt 3.2.1) versehen, im Anschluss mit einer TiO_2 -Paste (siehe Abschnitt 3.2.2) bedruckt und schließlich in eine Farbstofflösung zur Farbstoffadsorption eingetaucht wurde (siehe Abschnitt 3.2.3). Parallel dazu wurde ein weiteres FTO-Substrat mit einem 1 mm Glasbohrer durchbohrt und platinert (siehe Abschnitt 3.2.6). Beide Elektroden wurden im Anschluss mit Hilfe einer thermoplastischen Folie (Meltonix 1170-60PF, Solaronix, Schweiz) bei ca. $95 \text{ }^\circ\text{C}$ versiegelt und die so erzeugte Zelle unter Verwendung einer speziellen Spritze (Vac'n'Fill Syringe, Solaronix, Schweiz) mit dem Elektrolyten (siehe Abschnitt 3.2.4) befüllt. Zur elektrischen Kontaktierung wurde an beide Elektroden mit einer Ultraschall-Löteinheit (Ultraschall-Lötsystem, MBR GmbH, Deutschland) ein Kupferdraht angebracht.

3.2.8 Herstellung von DSSCs auf Keramiksubstraten

Der Aufbau einer DSSC auf einer Keramik verläuft prinzipiell ähnlich zu dem in Abschnitt 3.2.7 beschriebenen Vorgang. Auch in diesem Fall wird zunächst die Photoelektrode vorbereitet. Die Natur des eingesetzten Ziegelsubstrates erfordert jedoch ein anderes Vorgehen bei der Herstellung der Gegenelektrode. Hierzu wurde die Ziegeloberfläche zunächst mit einer Schutzglasur (Pure Brilliance®, Duncan Enterprises, USA) bestrichen und im Anschluss nach einer Aufheizphase von sieben Stunden bei einer Aufheizrate von $142 \text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$ für eine Stunde bei $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgeschmolzen. Mit konventioneller Spray-Pyrolyse (siehe Abschnitt 3.1.2) wurde dann eine elektrisch leitfähige mit Wolfram(VI) dotierte Zinn(IV)-oxidschicht aufgedampft, deren Flächenwiderstand ortsabhängig etwa $30\text{-}40 \Omega \square^{-1}$ betrug. Analog der in Abschnitt 3.2.6 beschriebenen Vorgehensweise wurde im Anschluss auch diese Elektrode pyrolytisch mit einer dünnen Platinschicht versehen. Das Loch zum Einfüllen des Elektrolyten wurde in diesem Fall in die Photoelektrode gebohrt und entfällt entsprechend bei der Gegenelektrode, davon abgesehen erfolgte der Zusammenbau, die Versiegelung und die Kontaktierung der Zelle analog zu dem in Abschnitt 3.2.7 erörterten Verfahren.

3.3 Charakterisierung hergestellter Materialien und Solarzellen

3.3.1 UV-vis-NIR-Spektroskopie

Aus den optischen Eigenschaften der in dieser Arbeit erzeugten TCO-Filme lassen sich umfangreiche Informationen zur elektronischen Struktur des untersuchten Materials ableiten. Die hierfür notwendigen Messungen wurden mittels UV-vis-NIR-Spektroskopie an einem Cary 5000 (Agilent Technologies, Vereinigte Staaten von Amerika), typischerweise im Wellenlängenbereich von 250 bis 3000 nm, durchgeführt und als direkte Transmission gemessen. Aus den gewonnenen Daten lassen sich bei geeigneter Probenbeschaffenheit Informationen zur optischen Absorption, der optischen Bandlücke und beim Auftreten von Interferenzbildern zur Schichtdicke der Probe gewinnen. Das Transmissionsspektrum eines typischen Zinn(IV)-oxidfilms mit wellenförmigem Interferenzbild ist in der folgenden Abbildung dargestellt:

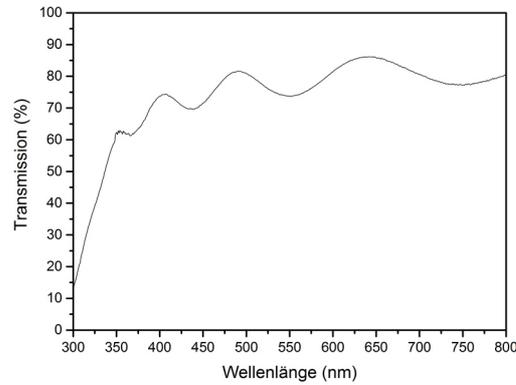


Abbildung 3.7: Transmissionsspektrum eines typischen Zinn(IV)-oxidfilms mit einer Schichtdicke von ca. 620 nm, in 75 s abgeschieden mittels Spray-Pyrolyse.

Diese Interferenzen entstehen aus Reflektionen an den Substrat-Film- und Film-Luft-Grenzflächen (analog zu einem FABRY-PÉROT-Interferometer) und ermöglichen bei Kenntnis des Brechungsindex des Materials die Berechnung der Filmdicke aus den Abständen benachbarter Maxima. Der zugehörige mathematische Zusammenhang ist in Gleichung (20) beschrieben.

$$d_{\text{Film}} = \frac{\Delta j}{4(v_{j+\Delta j} - v_j) \sqrt{n_{\text{Film}}^2 - \sin^2 \varphi}} \quad (20)$$

In dieser Gleichung ist d_{Film} die gesuchte Schichtdicke des Films, an dem die Interferenzen auftreten, Δj ist die Menge der betrachteten Extrema, $v_{j+\Delta j} - v_j$ ist der Abstand der Extrema zueinander als Wellenzahl, n_{Film} ist der Brechungsindex des untersuchten Materials und φ der Einstrahlwinkel des Probenlichtes (als Winkel der zwischen dem Probenstrahl und einer Ebene, die senkrecht zur Probenebene steht aufgespannt ist). Unter Annahme eines senkrechten Probenstrahleinfalls lässt sich obige Gleichung zu Gleichung (21) vereinfachen. Hierbei sind λ_1 und λ_2 die Wellenlängen zweier benachbarter Maxima.^{112,113}

$$d_{\text{Film}} = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2n_{\text{Film}}(\lambda_1 - \lambda_2)} \quad (21)$$

Neben den Schichtdicken wurden aus den durchgeführten Transmissionsmessungen auch Absorptionskoeffizientenspektren berechnet, bei denen der Absorptionskoeffizient der Materialien in Abhängigkeit von der Energie des eingestrahltten Lichtes untersucht wurde. Hieraus lassen sich Erkenntnisse zur elektronischen Struktur der untersuchten Materialien gewinnen, die entsprechenden Messungen sind in Abschnitt 4.1.4 aufgeführt. Die zugehörigen Absorptionskoeffizienten lassen sich aus der folgenden Beziehung ableiten, wobei die notwendigen Schichtdicken d_{Film} gemäß Gleichung (21) errechnet worden sind:¹¹⁴

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha d_{\text{Film}}} \rightarrow \alpha = -\frac{\ln T}{d_{\text{Film}}} \quad (22)$$

Hier ist T die Transmission, I_0 die eingestrahlte Lichtintensität, I die gemessene Lichtintensität nach Verlassen der Probe und α der Absorptionskoeffizient des betrachteten Films.

Die dritte Information, die sich aus den hier beschriebenen Transmissionsmessungen gewinnen lässt, ist die Größe der optischen Bandlücke der untersuchten Materialien. Bei dieser von TAUC *et al.* beschriebenen Methode wurde die folgende empirisch abgeleitete Beziehung angewendet:³⁹

$$\alpha h\nu = (h\nu - E_g)^n \quad (23)$$

Der Term $h\nu$ beschreibt hier die Energie der eingestrahltten Photonen. Für n ergibt sich je nach Art des Bandlückenübergangs ein entsprechender Zahlenwert, im Falle des direkten³² Halbleiters SnO_2 ist $n=1/2$, womit sich nach Einsetzen und Umformen folgende Beziehung herleitet:¹¹⁵

$$(\alpha h\nu)^2 = h\nu - E_g \quad (24)$$

Der TAUC-Plot wird dann nach Auftragung von $(\alpha h\nu)^2$ als Funktion der Energie erhalten, wobei sich die optische Bandlückenenergie E_g des Halbleiters nach linearer Extrapolation der Funktion zur Energieachse ergibt.

3.3.2 Röntgendiffraktometrie

Ein kristallines Stoffsystem erzeugt bei Bestrahlung mit monochromatischer Röntgenstrahlung charakteristische Interferenzmuster, die dazu genutzt werden können, Informationen über die Gittereigenschaften des bestrahlten Materials zu gewinnen. Das Auftreten konstruktiver Interferenz ist hierbei abhängig vom Netzebenenabstand d_{hkl} des untersuchten Materials, vom Winkel zwischen Netzebene und eingestrahlttem Röntgenstrahl (θ - auch BRAGG-Winkel) und der Wellenlänge der eingestrahltten Röntgenstrahlung λ . Beschrieben wurde dieser Zusammenhang erstmals 1918 von WILLIAM BRAGG, der gemeinsam mit seinem Vater die sogenannte BRAGG-Gleichung formulierte.¹¹⁶ Diese lautet:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin(\theta) \quad (25)$$

Wird nun der Netzebenenabstand d_{hkl} ersetzt durch die Gitterkonstanten (a , c) und die MILLERSchen Indizes der Kristallfläche (h , k , l), so wird die quadratische Form der

BRAGG-Gleichung erhalten. Für ein tetragonales Kristallsystem, wie etwa das des Zinn(IV)-oxids, gilt dann die Beziehung:¹¹⁷

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2}} \rightarrow \sin^2(\theta) = \frac{\lambda^2}{4a^2} \left\{ h^2 + k^2 + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2 \right\} \quad (26)$$

Durch Umstellung und Auswertung dieser Beziehung an mindestens zwei Reflexen des Röntgendiffraktogramms können die Gitterparameter a (welcher im tetragonalen Gitter identisch mit b ist) und c berechnet werden, aus welchen sich dann die Größe der untersuchten Elementarzelle ergibt. Neben Informationen zur Dimension des untersuchten Kristallsystems können aus den röntgendiffraktometrischen Messungen auch Erkenntnisse über die Größe der untersuchten Kristallite und über mögliche Gitterverzerrungen gewonnen werden. Ersteres beruht auf einer Entdeckung von SCHERRER im Jahr 1918, der feststellte, dass die Größe der untersuchten Kristallite D_{hkl} einen Einfluss auf die Halbwertsbreite der erhaltenen Röntgenreflexe hat.¹¹⁸ SCHERRER formulierte diesen Zusammenhang wie folgt:

$$D_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta_{hkl} \cos(\theta)} \quad (27)$$

Hierbei ist K der Formfaktor der untersuchten Kristallite (bei fehlenden ausführlichen Informationen zur Kristallitgeometrie ist 0,9 hierfür ein guter Näherungswert¹¹⁹) und β_{hkl} die Halbwertsbreite, das heißt die Reflexbreite am Punkt der halben maximalen Reflexintensität des betrachteten Röntgenreflexes. Die SCHERRER-Gleichung unterliegt jedoch in ihrer praktischen Anwendung einigen Grenzen. So ist sie nur anwendbar auf Kristallite mit einer Größe von $<200 \text{ nm}$ ¹¹⁹ und die erhaltenen Größen gelten nur für nicht verzerrte Gittersysteme. Zur Unterscheidung dieser Einflüsse kann der WILLIAMSON-HALL-Plot¹²⁰ herangezogen werden, der die Erhöhung der Halbwertsbreite (die prinzipiell die Summe des Einflusses der Kristallitgröße und der Gitterverzerrung ist) als Funktion des Winkels 2θ betrachtet. Da beide Einflüsse unterschiedlich stark von 2θ abhängig sind, ist hierdurch eine eindeutige Unterscheidung möglich. Die Gitterverzerrung ε ist wie folgt definiert¹²¹:

$$\varepsilon = \frac{\beta_{hkl}}{4 \tan(\theta)} \quad (28)$$

Die Halbwertsbreite ergibt sich anschließend als Summe der Gleichungen (27) und (28), die umgestellt zu Gleichung (29) führt:¹²¹

$$\beta_{hkl} \cos(\theta) = \frac{K \cdot \lambda}{D_{hkl}} + 4\varepsilon \sin(\theta) \quad (29)$$

Die Auftragung von $\beta_{hkl} \cos(\theta)$ gegen $4 \sin(\theta)$ und eine anschließende lineare Regression liefern den WILLIAMSON-HALL-Plot, dessen Steigung die Gitterverzerrung ε ergibt.¹²⁰ Die Kristallitgröße D_{hkl} kann direkt am y-Achsenabschnitt abgelesen werden.

Wird, wie auch in dieser Arbeit, ein Probenmaterial mit einem gerichteten Kristallwachstum untersucht, kann das Maß dessen räumlicher Orientierung durch den Texturkoeffizienten C_{hkl} ausgedrückt werden.¹²² Dieser ist wie folgt definiert:

$$C_{hkl} = \frac{\frac{I_{hkl}}{I_{r,hkl}}}{\frac{1}{n} \sum_n \frac{I_{hkl}}{I_{r,hkl}}} \quad (30)$$

wobei I_{hkl} die Intensität des betrachteten Reflexes ist, $I_{r,hkl}$ die Intensität des entsprechenden Reflexes in einer zufällig orientierten Probe (typischerweise entnommen aus einem Pulverdiffraktogramm) und n die Anzahl der betrachteten Reflexe. Die erhaltenen Werte für C_{hkl} können dann ganze Zahlen zwischen 0 und n einnehmen, wobei ein Wert von 1 eine dem Pulverdiffraktogramm entsprechende Orientierung der Kristallebenen bedeutet und n (in diesem Fall ist C_{hkl} aller anderen Kristallebenen 0) eine maximale räumliche Orientierung der betrachteten Ebene.

Die in dieser Arbeit beschriebenen röntgenstrukturanalytischen Untersuchungen wurden an Filmen mittels eines STADI P (STOE, Deutschland) Röntgendiffraktometers in θ - θ -Reflexionsgeometrie durchgeführt. Die Proben wurden hierfür mit Cu-K α -Strahlung bei einer Wellenlänge von $\lambda=1,54 \cdot 10^{-10}$ m bestrahlt. Die erhaltenen Reflexe wurden mittels der Software WinXPOW (STOE, Deutschland) indiziert. Ein typischer Winkelbereich der durchgeführten Messungen an Zinn(IV)-oxidfilmen liegt zwischen 22° - 60°.

3.3.3 Rasterelektronenmikroskopie

Um die Morphologie und das Kristallwachstum der hergestellten Schichtsysteme abbilden zu können, wurden von den Beschichtungen rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen angefertigt. Hierbei kam ein JSM-6700F (JEOL, Japan) Feldemissionsrasterelektronenmikroskop zum Einsatz, das bei einer Beschleunigungsspannung von 2 kV betrieben wurde. Als Elektronendetektoren wurden der SEI-Detektor (engl. *secondary electron image*) bei einem Arbeitsabstand von 3 mm für hochaufgelöste Aufnahmen und der LEI-Detektor (engl. *lower secondary electron image*) bei einem Arbeitsabstand von 8 mm für niedrigaufgelöste Aufnahmen eingesetzt. Untersuchte Filme wurden vor der Messung mittels Klebepads auf einem Aluminiumträger fixiert und im Anschluss mit Silberleitlack kontaktiert.

3.3.4 Flächenwiderstandsmessungen

Für eine spätere Verwendung als Elektrodenmaterial sind die elektrischen Eigenschaften der hergestellten Beschichtungen kritische Größen. Insbesondere der Flächenwiderstand R_{\square} spielt hierbei eine entscheidende Rolle, da er die Leistungsfähigkeit der später konstruierten Elektrode direkt beeinflusst. Die auf den ersten Blick einfachste Methode zur Bestimmung dieses Widerstandes ist die 2-Punkt-Meßanordnung. Hierbei wird der Messkörper über zwei Kontakte angeschlossen und über diese sowohl Strom als auch Spannung gemessen. Die aus dieser Anordnung resultierende Ausdehnung der elektrischen Feldlinien ist in Abbildung 3.8 dargestellt.

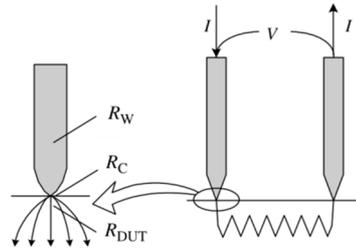


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung der 2-Punkt-Messanordnung. Editiert nach SCHRODER *et al.*¹²³, Copyright JOHN WILEY and Sons (2006).

Hierbei beschreibt R_W den Widerstand des Probenkopfes, R_C den Widerstand des Kontaktes und R_{DUT} den Widerstand des untersuchten Probenkörpers. Das dieser Messanordnung zugrunde liegende Schaltbild ist in Abbildung 3.9 gezeigt.

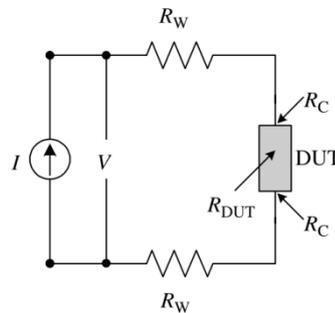


Abbildung 3.9: Schaltbild der 2-Punkt-Messanordnung. Auszug aus SCHRODER *et al.*¹²³, Copyright JOHN WILEY and Sons (2006).

Der Gesamtwiderstand R_T des Systems wird dann durch folgende Gleichung beschrieben, wobei V das gemessene Potenzial und I die angelegte Stromstärke angibt:

$$R_T = \frac{V}{I} = 2 R_W + 2 R_C + R_{DUT} \quad (31)$$

Problematisch bei dieser Art der Widerstandsmessung ist, dass der Widerstand des Systems nicht exakt berechenbar ist, ohne R_W und R_C zu kennen. Zur Lösung dieses Problems hat F. WENNER im Jahr 1915 die Vier-Punkt-Messmethode eingeführt, die sich inzwischen als die gängigste Methode zur Bestimmung von Flächenwiderständen in der Halbleitertechnik etabliert hat.¹²⁴ Hierbei werden vier zueinander äquidistante Elektroden auf den Probenkörper gepresst und ein definierter Strom zwischen den beiden äußeren Elektroden angelegt. Das hieraus resultierende Potential wird dann an den beiden inneren Elektroden gemessen und daraus der Widerstand der Schicht berechnet. Der entscheidende Vorteil der Vier-Punkt-Methode liegt darin, dass Strom und Spannung an separaten Messköpfen gemessen werden und Kontakt- sowie Leitungswiderstände vernachlässigbar sind. Abbildung 3.10 zeigt eine schematische Darstellung der Vier-Punkt-Messanordnung, sowie eine Fotografie des im Labor eingesetzten selbst konstruierten Messaufbaus.

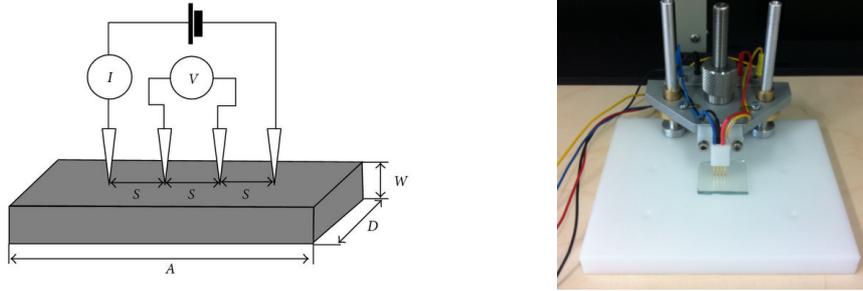


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung der Vier-Punkt-Messanordnung (links), Copyright UMMARTYOTIN *et al.* (2011)¹²⁵ und Fotografie des selbst gebauten Vier-Punkt-Messstandes (rechts).

Der spezifische Widerstand ρ des untersuchten Materials ergibt sich in dieser Anordnung aus der folgenden Beziehung:

$$\rho = 2 \cdot \pi \cdot s \cdot \frac{V}{I} \quad (32)$$

In diesem Fall beschreibt s den Abstand zwischen den Messköpfen. Diese Gleichung gilt jedoch nur unter der Annahme eines unendlich ausgedehnten Probenkörpers. Dieser liegt allerdings bei Dünnschichten nicht vor, weshalb obige Gleichung um einen Korrekturfaktor F erweitert werden muss. Dieser ist definiert als:

$$F = \frac{d_{\text{Film}}}{2 \cdot s \cdot \ln(2)} \quad (33)$$

Nach Einsetzen in Gleichung (32) ergibt sich damit:

$$\rho = 2 \cdot \pi \cdot s \cdot F \cdot \frac{V}{I} = 2 \cdot \pi \cdot s \cdot \frac{d}{2 \cdot s \cdot \ln(2)} \cdot \frac{V}{I} = d \cdot \frac{\pi}{\ln(2)} \cdot \frac{V}{I} \quad (34)$$

Da die Schichtdicke d_{Film} der Probe oft unbekannt ist, wird häufig lediglich der Flächenwiderstand der Probe angegeben. Dieser ergibt sich gemäß:

$$R_{\square} = \frac{\rho}{d_{\text{Film}}} = \frac{\pi}{\ln(2)} \cdot \frac{V}{I} \quad (35)$$

Als Alternative zur Vier-Punkt-Methode sei an dieser Stelle noch die VAN DER PAUW-Methode erwähnt, bei der ein symmetrisches Muster auf die Probenoberfläche aufgebracht und an vier Stellen kontaktiert wird.¹²⁶ Im Rahmen dieser Arbeit wurde allerdings ausschließlich die Vier-Punkt-Methode zur Widerstandsbestimmung eingesetzt.

3.3.5 Elektrochemische Charakterisierung erzeugter Farbstoffsolarzellen

Die aus marktwirtschaftlicher Sicht interessanteste Größe bei der Konstruktion von Solarzellen ist deren Zelleffizienz und die damit einhergehende Leistungsfähigkeit der Zelle. Klassisch ist die Leistung (P) eines elektronischen Bauteils als das Produkt aus Stromstärke (I) und Stromspannung (U) definiert, ein Zusammenhang der in der folgenden Formel beschrieben ist.

$$P = U \cdot I \quad (36)$$

Experimentell erfolgt die Bestimmung dieser Größen durch Aufzeichnung von Strom-Spannungs-Kennlinien, bei denen unter Variation des angelegten Potentials die resultierende Stromstärke gemessen und im Anschluss beide Größen gegeneinander aufgetragen werden. In der folgenden Abbildung sind die typischen Verläufe solcher Strom-Spannungs-Kennlinien einer Solarzelle im Dunkeln und unter Bestrahlung dargestellt:

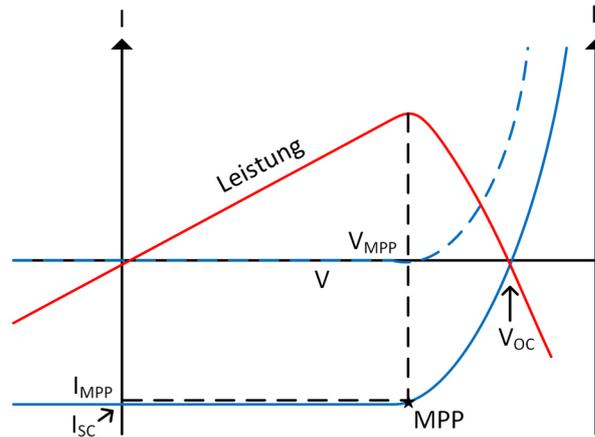


Abbildung 3.11: Schematische Darstellung der Strom-Spannungs-Kennlinie einer Solarzelle im Dunkeln (blau gestrichelt) und unter Beleuchtung (blau) sowie der daraus resultierenden Zelleistung als Funktion der Spannung (rot).

Im Dunkeln zeigt sich hierbei bis zum Erreichen einer spezifischen Spannungshöhe (Durchbruchsspannung) zunächst kein Anstieg der Stromstärke. Sehr viel aussagekräftiger ist jedoch die Strom-Spannungs-Kennlinie, die aus Bestrahlung der Solarzelle resultiert. Hierbei zeigt sich selbst ohne angelegte externe Spannung (also unter Kurzschlussbedingungen) ein deutlicher Photostrom, der als Kurzschlussstrom (I_{SC}) bezeichnet wird und eine der charakteristischen Kenngrößen der Solarzelle darstellt. Eine andere Kenngröße der Solarzelle ist deren Leerlaufspannung (V_{OC}), also die maximale Spannung, die die Solarzelle erzeugen kann und bei der kein Strom fließt. Wird nun die erhaltene Leistung der Zelle als Funktion der Spannung aufgetragen, so ist ersichtlich, dass diese an einem Punkt ein Maximum durchläuft (engl. *maximum power point* – MPP), was genau den Bedingungen entspricht, an denen die Solarzelle betrieben werden sollte, um ihre maximale Leistung nutzen zu können. Die Effizienz (η) der Zelle ist dann gemäß Formel (37) als das Verhältnis von erzeugter elektrischer Leistung am Punkt maximaler Leistung (P_{MPP}) und der eingestrahelten Lichtleistung (P_{IN}) definiert.

$$\eta = \frac{P_{MPP}}{P_{IN}} \quad (37)$$

Ein weiteres Maß für die Güte einer Solarzelle ist der Füllfaktor (FF), der sich ebenfalls aus der Betrachtung der Strom-Spannungs-Kennlinie ermitteln lässt. Der Füllfaktor ist eine dimensionslose Größe, die das Verhältnis der tatsächlich erzeugten Leistung (also dem Produkt aus I_{MPP} und V_{MPP}) und der idealisierten maximalen Leistung der Solarzelle (also dem Produkt aus I_{SC} und V_{OC}) darstellt. Grafisch ist dieser Zusammenhang in der folgenden Abbildung dargestellt:

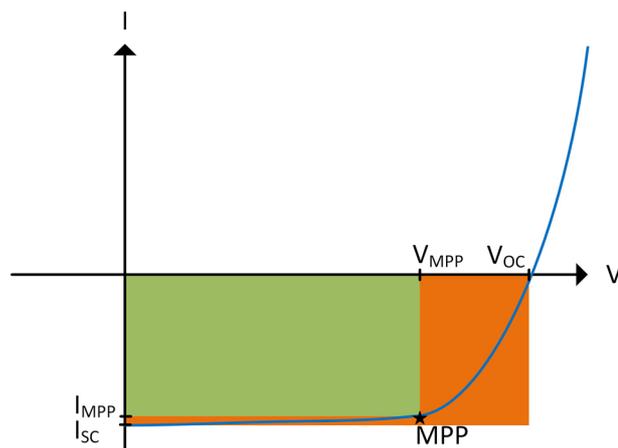


Abbildung 3.12: Schematische Darstellung einer Solarzellenkennlinie zur Verdeutlichung des Füllfaktors, der sich aus dem Verhältnis der grünen zur orangenen Fläche ergibt.

Für klassische Siliziumsolarzellen ist dieser Wert maßgeblich durch die internen Widerstände der Solarzelle bestimmt und liegt typischerweise bei etwa 0,7 bis 0,8.¹²⁷ Wichtig für die Vergleichbarkeit der erhaltenen Ergebnisse ist die Bestimmung dieser Kenngrößen unter Standardbedingungen, wie sie in der ISO-Norm 9845 beschrieben sind.¹²⁸ In der Solarzellentechnik wird hierbei die Bestrahlung der Zellen mit Licht einer Intensität von 1000 W m^{-2} und einer erdähnlichen spektralen Zusammensetzung (entspricht einem Sonnenstand von $48,2^\circ$ ausgehend vom Zenit, bekannt als AM 1.5G Bedingungen) durchgeführt. Die folgende Abbildung zeigt die spektrale Zusammensetzung dieses Lichtes:

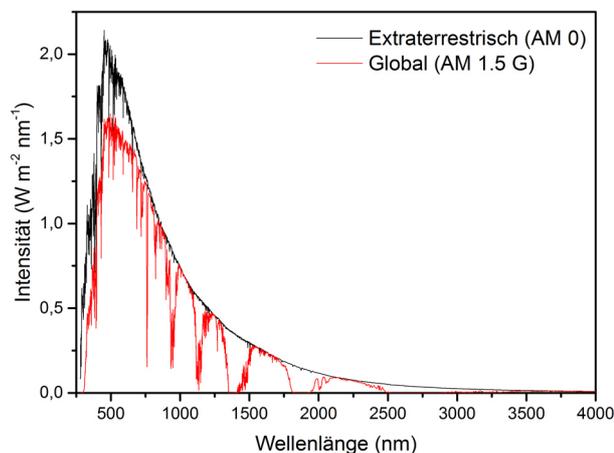


Abbildung 3.13: Darstellung der spektralen Lichtzusammensetzung AM 1.5 Global (rot) und AM 0 (schwarz) gemäß ISO 9845-1.¹²⁸

Die elektrochemische Charakterisierung der in dieser Arbeit hergestellten DSSCs erfolgte unter Verwendung eines Potentiostaten (Keithley 2400 Sourcemeter, Keithley Industries Inc., Vereinigte Staaten von Amerika) im Spannungsbereich zwischen 0 und 1 V bei einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 333 mV s^{-1} . Die Temperatur der untersuchten Zellen wurde parallel zur Messung mit einem unter der Zelle angebrachten Thermoelement verfolgt. Die zuvor eingeführten Kenngrößen der Solarzellen wurden direkt durch die eingesetzte Software (Oriol IV Teststation, Oriol Instruments, Vereinigte Staaten von Amerika) berechnet und ausgegeben. Während der Messung

wurden die Zellen durch einen Solarsimulator (94022A, Class ABA Solar Simulator, 150 W Xe-Lichtquelle, Newport Spectra-Physics GmbH, Deutschland) mit Licht gemäß den oben beschriebenen Bedingungen (AM1.5G Spektrum, 1000 W m⁻² Intensität) bestrahlt.

3.3.6 Untersuchungen zur Langzeitstabilität von Farbstoffsolarzellen

Für eine praktische Anwendung auf Gebäudedächern ist sowohl eine hohe thermische, als auch UV-Beständigkeit der konstruierten DSSCs unabdingbar. Um zeitaufwendige Freilandversuche abzukürzen wurde deshalb mit Hilfe eines SUNTEST CPS+ (Atlas-MTS, Vereinigte Staaten von Amerika) eine beschleunigte Bewitterungssimulation durchgeführt. Hierzu wurden die DSSCs in das SUNTEST CPS+ gelegt und dort über längere definierte Zeiträume (bis zu 460 Stunden) mit Licht der Intensität 750 W m⁻² bestrahlt. Als Lichtquelle diente eine luftgekühlte Xe-Lampe (1500 W), die mit einem IR- und einem Tageslichtfilter versehen war. Während der Bestrahlung wurde die Temperatur der Probenkammer sowohl über einen Schwarzstandard, als auch über eine Temperaturmessung der Abluft überwacht. Die im Experiment auf dem Schwarzstandard gemessene Temperatur lag hierbei bei 75 °C, die Temperatur der Abluft bei etwa 50 °C.

4 Ergebnisse

Im folgenden Kapitel werden zunächst die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit vorgestellt, deren Diskussion dann separat in Kapitel 5 erfolgt. Thematisch findet hierzu eine Aufteilung in die Bereiche „Zinn(IV)-oxidbeschichtungen“, „Farbstoffsensibilisierte Solarzellen“ und „Realisierung eines DSSC-Dachziegelmoduls“ statt, da diese Themenblöcke weitestgehend eigenständig betrachtet werden können und die inhaltlichen Schwerpunkte dieser Arbeit bilden. Experimentelle Arbeiten hierzu wurden teilweise im Rahmen der Bachelor- bzw. Masterarbeiten von SINA BARUTH¹²⁹ und SASCHA WOLTER¹³⁰ durchgeführt.

4.1 Herstellung und Charakterisierung von Zinn(IV)-oxidbeschichtungen

4.1.1 Synthese- und Beschichtungsparameter

Die Qualität der im Verlaufe dieser Arbeit hergestellten Zinn(IV)-oxidbeschichtungen ist stark abhängig von den Parametern der Vorläuferlösungssynthese und des Beschichtungsvorgangs. Gerade die mittels Spray-Pyrolyse erzeugten Filme unterliegen starken Qualitätsschwankungen (bezogen auf deren optische und elektrische Eigenschaften), was eine Identifikation und präzise Kontrolle der relevanten Einflussgrößen zwingend erforderlich machen, um die Reproduzierbarkeit des Beschichtungsverfahrens gewährleisten zu können. Darüber hinaus sind, je nachdem ob die Zerstäubung der Vorläuferlösungen unter Einfluss eines Ultraschallfeldes oder direkt pneumatisch erfolgt, zusätzliche Parameter von Bedeutung. Aus diesem Grund wird in diesem Kapitel zwischen generellen und verfahrensspezifischen Parametern unterschieden. Als entscheidendes Qualitätsmerkmal der Beschichtungen wird der Flächenwiderstand herangezogen, da dessen Größe für die Leistung der später konstruierten Solarzellen maßgeblich ist.

Zu den generellen Parametern gehören Faktoren wie die chemische Zusammensetzung der eingesetzten Vorläuferlösung (Zinnquelle, Konzentrationen), Syntheseparameter sowie Alterung und die Temperatur als wichtiger Pyrolyseparameter. Für die konventionelle Spray-Pyrolyse sind zusätzlich Zerstäubedruck und Sprühdauer relevant. Die Ultraschall-Spray-Pyrolyse wurde unter Verwendung eines vollautomatischen X-Y-Z-Robotersystems mit Ultraschall-Sonotrode durchgeführt, was zusätzlich die Betrachtung der Parameter Volumenstrom der eingesetzten Pumpe, Vorschubgeschwindigkeit der Sonotrode, sowie Frequenz und Intensität des Ultraschallfeldes erforderlich macht. In den folgenden Abschnitten werden diese Ergebnisse aufgeführt, die zugehörigen Diagramme befinden sich, wenn nicht direkt im fortlaufenden Text mit angegeben, im Anhang dieser Arbeit in Abschnitt 8.5.

Da die experimentellen Arbeiten zur spray-pyrolytischen Darstellung von Zinn(IV)-oxidschichten überwiegend auf den Publikationen von KURZ *et al.*⁹ und SMITH *et al.*^{131,132} basieren, war bereits im Vorfeld absehbar, dass Zinn(IV)-chlorid und das zugehörige Pentahydrat für die Spray-Pyrolyse geeignete Vorläuferverbindungen sind. Dennoch wurde der Einfluss der entsprechenden Zinn(IV)-verbindungen auf den Flächenwiderstand der erzeugten Filme nochmals untersucht. Als Lösungsmittel wurde

stets Ethanol eingesetzt. Die Flächenwiderstände der mittels Ultraschall-Spray-Pyrolyse abgeschiedenen Beschichtungen sind in Abbildung 4.1 grafisch dargestellt. Es zeigte sich hierbei, dass vor allem die Verwendung von Zinn(IV)-chlorid Pentahydrat zur Ausbildung besonders leitfähiger Beschichtungen geeignet ist.

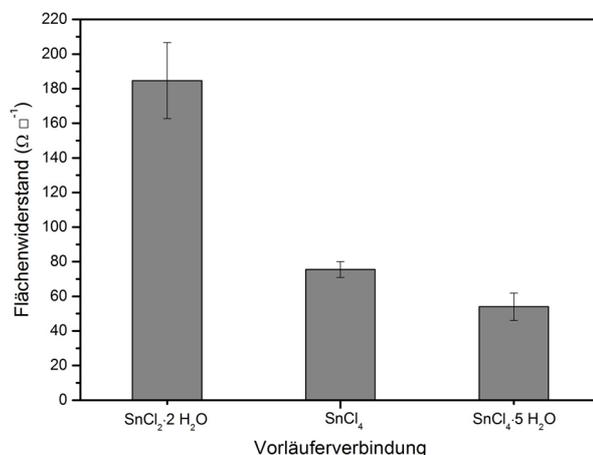


Abbildung 4.1: Abhängigkeit des Flächenwiderstandes von der eingesetzten Vorläuferverbindung. Alle Materialien wurden mittels USP gemäß der im Anhang (Tabelle 8.5) aufgeführten allgemeinen Beschichtungsparameter erzeugt.

Der Unterschied im Flächenwiderstand zwischen den Filmen basierend auf dem Zinn(II)- bzw. Zinn(IV)-Precursor ist hierbei mit einer Differenz von über $100 \Omega \square^{-1}$ sehr deutlich. Die Differenz zwischen Zinn(IV)-chlorid und dem entsprechenden Pentahydrat hingegen ist mit $20 \Omega \square^{-1}$ vergleichsweise gering. Da $\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ zusätzlich einfacher zu handhaben und kostengünstiger ist, wurde es als Ausgangsverbindung für alle weiteren Experimente gewählt.

Neben der Identifikation einer für die Pyrolyse geeigneten Zinnspezies spielt auch die Lösungskonzentration eine Rolle für die Qualität der erzeugten Filme. Die in Abbildung 4.2 dargestellten Messwerte zeigen die Abhängigkeit des Flächenwiderstandes von der Konzentration der eingesetzten Vorläuferlösung für mittels USP hergestellte Beschichtungen. Es zeigt sich, dass unterhalb einer SnCl_4 -Konzentration von $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ die Beschichtungen einen deutlich höheren Flächenwiderstand aufweisen als oberhalb davon. Dieser Sachverhalt konnte auch in einer mittels Spray-Pyrolyse hergestellten Messreihe (siehe Abbildung 8.4) bestätigt werden. Obwohl die Flächenwiderstände mit steigender Konzentration abnehmen, wurde die Konzentration $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ als Standardwert gewählt, da für höhere Konzentrationen mit einer leichten Absenkung des Flächenwiderstandes eine massive Absenkung der optischen Schichtqualität einhergeht. Dieser Effekt ist nicht nur für potentielle Anwendungen ungünstig, sondern er verhindert auch die unter Kapitel 3.3.1 beschriebene optische Schichtdickenbestimmung.

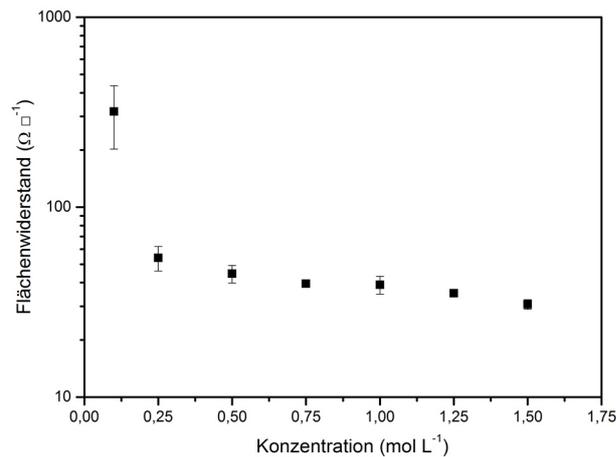


Abbildung 4.2: Abhängigkeit des Flächenwiderstandes von der Zinnkonzentration in der Vorläuferlösung. Alle Materialien wurden mittels USP gemäß der im Anhang (Tabelle 8.5) aufgeführten allgemeinen Beschichtungsparameter erzeugt.

Im Verlauf der experimentellen Arbeiten wurde festgestellt, dass die eingesetzten Vorläuferlösungen nach der Synthese einen Alterungsprozess durchlaufen. Aus diesem Grund wurde eine Vorläuferlösung angefertigt, die im Zeitraum zwischen 0 und 152 Stunden in regelmäßigen Abständen auf ein Glassubstrat aufgetragen wurde. Das Ergebnis dieser doppelt bestimmten Messreihe ist in Abbildung 4.3 grafisch dargestellt. Es zeigt sich, dass die Alterungszeit bis ca. 5 – 6 Stunden einen positiven Einfluss auf den Flächenwiderstand der Beschichtungen hat. Der Messwert für eine Alterungsdauer von 152 Stunden wurde hier aus Gründen der besseren Übersicht nicht dargestellt, ist aber im Rahmen der Abweichung mit dem nach 6 Stunden übereinstimmend. Entsprechend dieser Ergebnisse wurden alle eingesetzten Lösungen für mindestens 6 (in der Regel aber 24) Stunden gealtert.

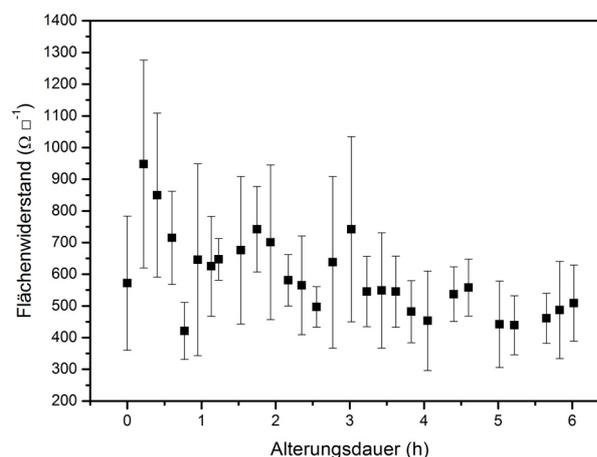


Abbildung 4.3: Abhängigkeit des Flächenwiderstandes von der Alterungsdauer der Vorläuferlösung. Alle Materialien wurden mittels SP gemäß der im Anhang (Tabelle 8.6) aufgeführten allgemeinen Beschichtungsparameter erzeugt.

Einen deutlich stärkeren Einfluss auf den Flächenwiderstand als die Alterungsdauer der Beschichtungslösung hat die Pyrolysetemperatur, bei der die Beschichtung erfolgt. Diese bestimmt nicht nur die Umsetzung des Precursors, sondern hat auch einen großen Einfluss auf die Kristallisation der erzeugten Zinn(IV)-oxidschichten.¹³³ Mittels USP

wurde eine entsprechende Messreihe für den Temperaturbereich zwischen 380 und 490 °C angefertigt und ausgewertet. Wie aus Abbildung 4.4 hervorgeht, liegt der optimale Temperaturbereich für die Beschichtung eines Natron-Kalk-Glas-Substrates bei 450 °C. Temperaturen unterhalb von 380 °C führen zu Beschichtungen mit sehr hohen Flächenwiderständen von über $20 \text{ M}\Omega \square^{-1}$, die vom eingesetzten Vier-Punkt-Messsystem nicht mehr erfasst werden können. Bei Temperaturen unterhalb von 400 °C beginnen die Messwerte außerdem sehr stark zu streuen, was sich in entsprechend großen Standardabweichungen widerspiegelt. Oberhalb von 460 °C steigen die Flächenwiderstände wieder an, weshalb für die Beschichtungsexperimente in der Regel eine Temperatur von 450 °C eingestellt wurde.

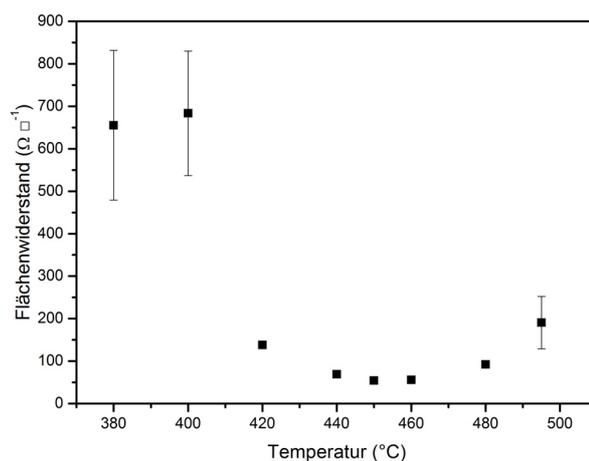


Abbildung 4.4: Abhängigkeit des Flächenwiderstandes von der Temperatur des Substrates. Alle Materialien wurden mittels USP gemäß der im Anhang (Tabelle 8.5) aufgeführten allgemeinen Beschichtungsparameter erzeugt.

Neben diesen generell gültigen Parametern sind, je nachdem welches Beschichtungsverfahren eingesetzt wird, zusätzliche verfahrensspezifische Parameter zu berücksichtigen. Für die Spray-Pyrolyse spielt hier der angelegte Zerstäubendruck des Betriebsgases eine wichtige Rolle. Der entsprechende Zusammenhang ist im Anhang dieser Arbeit in Abbildung 8.5 dargestellt. Aus dieser Abbildung ergibt sich, dass ein Druck von 1 bar für die Spray-Pyrolyse mit dem eingesetzten System optimal ist. Oberhalb und unterhalb dieses Druckes steigt der Flächenwiderstand wieder an, wobei dieser Effekt bei hohen Luftdrücken besonders deutlich wird.

Für die Ultraschall-Spray-Pyrolyse, die unter Verwendung eines vollautomatischen X-Y-Z-Robotersystems durchgeführt wird, ist zusätzlich der Volumenstrom der Vorläuferlösung relevant. Um diesen Einfluss quantitativ zu erfassen wurde der Flächenwiderstand der erzeugten Filme als Funktion des eingestellten Volumenstroms vermessen und in Abbildung 4.5 grafisch dargestellt. Die entsprechenden Messungen zeigen eine starke Abnahme des Flächenwiderstandes im Volumenstrombereich von 0,5 bis $1,5 \text{ mL min}^{-1}$. Ab etwa 2 mL min^{-1} pendelt sich der Flächenwiderstand zwischen 50 bis $70 \Omega \square^{-1}$ ein und bleibt dabei nahezu konstant. Da dieser Wert erst im späteren Verlauf der experimentellen Arbeiten ermittelt wurde, ist als Standard ein Volumenstrom von $2,6 \text{ mL min}^{-1}$ gewählt worden.

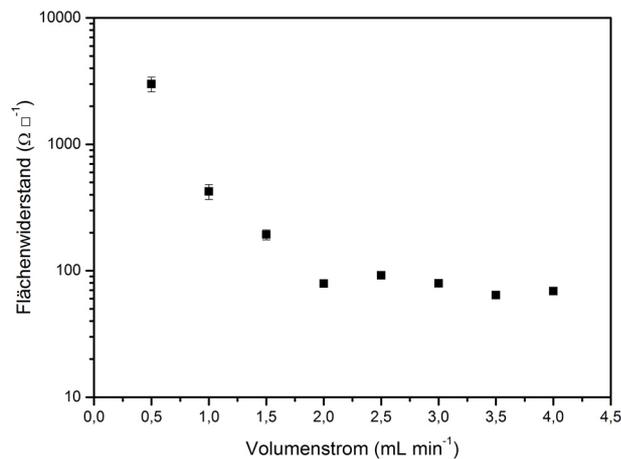


Abbildung 4.5: Abhängigkeit des Flächenwiderstandes vom Volumenstrom der zerstäubten Vorläuferlösung. Alle Materialien wurden mittels USP gemäß der im Anhang (Tabelle 8.5) aufgeführten allgemeinen Beschichtungsparameter erzeugt.

Zusätzlich zum Volumenstrom sind auch die Auslenkung der Sonotrode (also die Distanz zum Substrat) und deren Vorschubgeschwindigkeit relevant. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Abbildung 8.6 und Abbildung 8.7 im Anhang dieser Arbeit dargestellt. Hierbei zeigt sich, dass der Flächenwiderstand mit niedrigerer Entfernung zwischen Sonotrode und Substrat absinkt. Da jedoch bei Auslenkungen größer 50 % die Sonotrode zur Überhitzung neigte, wurde in der Regel als Standardparameter eine Auslenkung von 50 % angewendet. Der Einfluss der Vorschubgeschwindigkeit auf den Flächenwiderstand des Zinn(IV)-oxidfilmes scheint im Rahmen der statistischen Abweichung nicht relevant zu sein, allerdings weisen die Filme eine höhere optische Qualität auf (Homogenität, deutlichere Interferenzmuster), weshalb die maximale Vorschubgeschwindigkeit (100 %) als Standardparameter ausgewählt wurde. Insgesamt handelt es sich jedoch um gerätespezifische Eigenschaften, die jeweils für den einzelnen Versuchsaufbau speziell ermittelt werden müssen.

Gemäß Formel (19) hat die Frequenz des Ultraschallfeldes einen Einfluss auf die Tropfengröße des damit hergestellten Aerosols. Dementsprechend sollte auch in dieser Arbeit der Zusammenhang zwischen Tropfengröße und Flächenwiderstand untersucht werden. Aufgrund nicht vermeidbarer gerätebedingter Frequenzschwankungen im Bereich einiger Kilohertz musste hierauf jedoch verzichtet werden.

Zusammenfassend ergeben sich die folgenden optimalen Synthese- und Beschichtungsparameter für die Herstellung undotierter, elektrisch leitfähiger, Zinn(IV)-oxidschichten:

Tabelle 4.1: Übersicht der generell gültigen und verfahrensspezifischen optimalen Synthese- und Beschichtungsparameter im untersuchten Parameterraum.

Parameter	Wert	Gültigkeit
Zinnquelle	SnCl ₄ ·5 H ₂ O	Generell
Lösungsmittel	Ethanol	Generell
Substrattemperatur	450 °C	Generell
Konzentration der Vorläuferlösung	0,25 mol L ⁻¹	Generell
Alterungsdauer der Vorläuferlösung	min. 6 h	Generell
Zerstäuberdruck	1 bar	SP
Volumenstrom der Vorläuferlösung	2,6 ml min ⁻¹	USP
Ultraschallfeldintensität	30 %	USP
Ultraschallfeldfrequenz	50,3 kHz	USP
Auslenkung des Ultraschallsprühkopfes	50 %	USP
Vorschubgeschwindigkeit des Ultraschallsprühkopfes	100 %	USP

4.1.2 Schichtdicke und spezifischer Widerstand

Die optischen und elektrischen Eigenschaften einer transparent leitfähigen Metalloxidbeschichtung sind direkt abhängig von deren Schichtdicke, eine Eigenschaft, die sich zur Schichtdickenbestimmung selbst nutzen lässt, aber auch um Kenntnisse zur strukturellen Beschaffenheit der Materialien zu gewinnen. Zunächst ist es jedoch notwendig, das Beschichtungsverhalten der eingesetzten Methode genau zu kennen. Sowohl für die SP-, als auch für die USP-Methode wurde aus diesem Grund die aufgetragene Beschichtungsdicke als Funktion der Beschichtungsdauer erfasst und grafisch in Abbildung 4.6 zusammengefasst. Die hier angegebenen Schichtdicken wurden nach dem im Methodenteil dieser Arbeit (Kapitel 3.3.1) beschriebenen optische Verfahren ermittelt, wobei die Transmission aller Beschichtungen mittels UV-vis-Spektroskopie gemessen wurde und aus den hierbei erhaltenen charakteristischen Interferenzmustern die jeweilige Schichtdicke gemäß Formel (21) berechnet wurde. Beide Verfahren weisen hierbei einen linearen Zusammenhang des Materialauftrages mit steigender Beschichtungsdauer auf, die sich jeweils mittels linearer Regression in Beschichtungsrate umrechnen lassen. In der folgenden Tabelle sind diese Beschichtungsrate aufgeführt:

Tabelle 4.2: Beschichtungsrate der eingesetzten Aufsprühmethoden im Vergleich.

Auftragungstechnik	Materialauftrag / nm s ⁻¹
Spray-Pyrolyse	8,390 ± 0,129
Ultraschall-Spray-Pyrolyse	3,590 ± 0,005

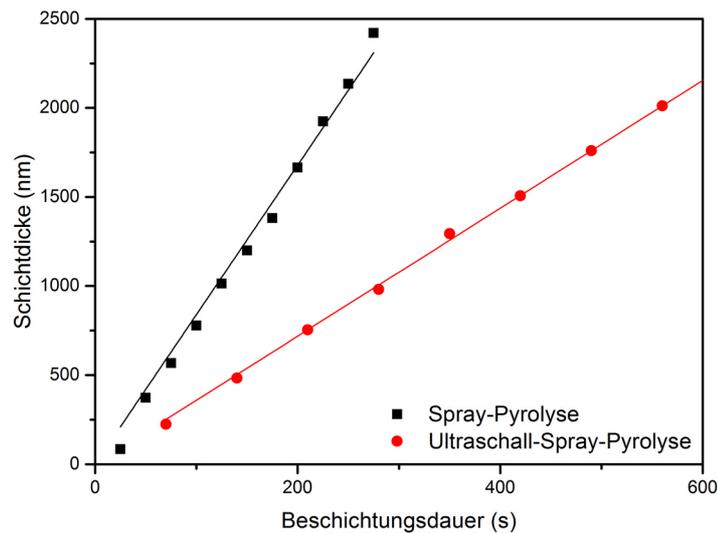


Abbildung 4.6: Schichtdickenwachstum als Funktion der Beschichtungsdauer unter Variation der Auftragungstechnik. Alle Materialien wurden gemäß der im Anhang (Abschnitt 8.4) aufgeführten allgemeinen Beschichtungsparameter erzeugt.

Wie sich zeigt, ist die Auftragungsrate der Spray-Pyrolyse etwa doppelt so hoch wie die der Ultraschall-Spray-Pyrolyse. Diese Ergebnisse beziehen sich allerdings ausschließlich auf die eingesetzten Sprayanlagen und Herstellungsparameter und sind generell nur eingeschränkt allgemein anwendbar. Darüber hinaus wird lediglich die reine Sprühdauer verglichen, die mögliche Wiederaufheizphasen nicht beinhaltet. So sind im Labor beispielsweise die mittels USP hergestellten Schichten deutlich schneller herzustellen, da hier die Abscheidung kontinuierlich erfolgt. Bei der SP-Methode sind aufgrund von Substratabkühlung durch den Trägergasstrom nach 25 s Beschichtungszeit Aufheizphasen von mehreren Minuten notwendig. Die Ergebnisse für die Messung der SP-Schichtdickenreihe sind nachfolgend exemplarisch aufgeführt, die der USP-Reihe befinden sich im Anhang dieser Arbeit (Abschnitt 8.6, Abbildung 8.13).

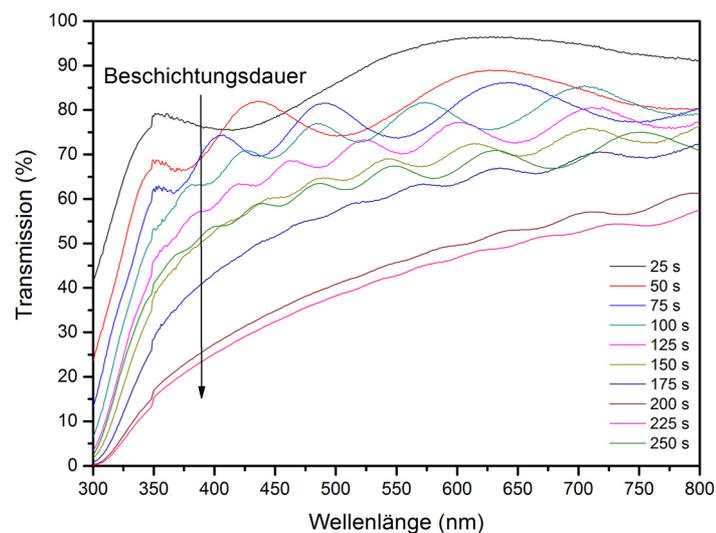


Abbildung 4.7: Transmissionsspektren hergestellter SnO_2 -Beschichtungen in Abhängigkeit von der Beschichtungsdauer. Alle Materialien wurden mittels SP gemäß der im Anhang (Tabelle 8.6) aufgeführten allgemeinen Beschichtungsparameter erzeugt.

Da eine leitfähige Dünnschicht im Prinzip als ein sehr dünner elektrischer Leiter verstanden werden kann, hängt der Flächenwiderstand des Materials von der Schichtdicke (entspricht der Dicke des Leiters) der Dünnschicht ab. Ein entsprechender Zusammenhang zwischen dieser und dem Flächenwiderstand ist in Gleichung (35) im Methodenteil dieser Arbeit beschrieben und legt eine hyperbolische Flächenwiderstandsabnahme mit steigenden Schichtdicken nahe. Die Abnahme des Flächenwiderstandes mit steigender Schichtdicke wurde für die mittels SP und USP hergestellten Filme in Abbildung 4.8 grafisch dargestellt:

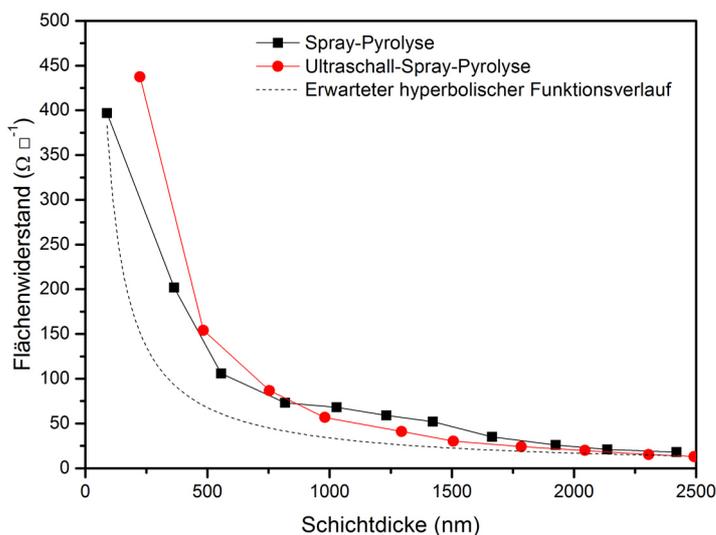


Abbildung 4.8: Entwicklung des Flächenwiderstandes von undotierten Zinn(IV)-oxidschichten als Funktion der Schichtdicke. Alle Materialien wurden gemäß der im Anhang (Abschnitt 8.4) aufgeführten allgemeinen Beschichtungsparameter erzeugt.

Wie sich zeigt, weisen beide Messreihen in etwa den zu erwartenden hyperbolischen Verlauf auf, wobei jedoch die tatsächlich erhaltenen Flächenwiderstände vor allem für Schichtdicken bis ca. 2 μm oberhalb der idealen erwarteten Funktion liegen. Im Diagramm ist diese Funktion für die USP-Reihe exemplarisch als gestrichelte Linie dargestellt. Der Funktionsverlauf lässt sich durch die folgende empirisch hergeleitete Anpassungsfunktion beschreiben:

$$\text{Erwarteter Zusammenhang: } R_{Sq_{\square}} = \frac{\rho}{d} = \rho \cdot d^{-1,000} \quad (38)$$

$$\text{Erhaltener Zusammenhang: } R_{Sq_{\square}} = a \cdot d^{-1,375} \quad (39)$$

Gültigkeit besitzt diese Funktion allerdings nur für die Berechnung des Flächenwiderstandes, weshalb der spezifische Widerstand ρ durch den Faktor a ersetzt wurde, der in diesem Fall den Wert $748516 \text{ } \Omega \text{ nm}^{-1,375}$ einnimmt. Berechnungsgrundlage dieses Zusammenhangs ist die USP-Messreihe, da diese insgesamt für Schichtdicken bis ca. 4,5 μm hergestellt worden ist. Die entsprechende Funktion ist im Anhang dieser Arbeit in Abschnitt 8.5, Abbildung 8.9 dargestellt.

Eine mögliche Erklärung für dieses Phänomen ist die Inkonstanz des spezifischen Widerstandes ρ . Wird dieser Theorie folgend der spezifische Widerstand der Beschichtungen als Funktion der Beschichtungsdicke aufgetragen ergibt sich folgendes Diagramm:

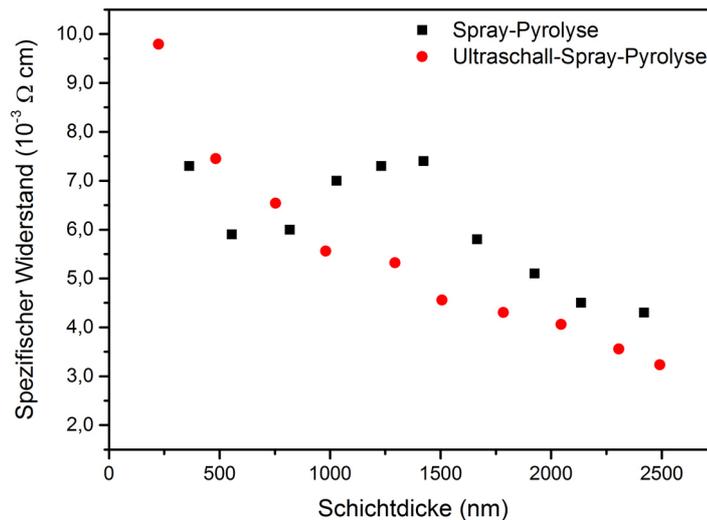


Abbildung 4.9: Entwicklung des spezifischen Widerstandes von undotierten Zinn(IV)-oxidschichten als Funktion der Schichtdicke. Alle Materialien wurden gemäß der im Anhang (Abschnitt 8.4) aufgeführten allgemeinen Beschichtungsparameter erzeugt.

Es zeigt sich, dass der spezifische Widerstand tatsächlich mit steigender Schichtdicke abnimmt. Hierbei weisen sowohl die SP- als auch die USP-Messreihe in etwa einen identischen Funktionsverlauf auf, wobei die USP-Reihe ab ca. 1 μm Schichtdicke etwas niedrigere spezifische Widerstände liefert. Darüber hinaus steigen in der SP-Reihe die spezifischen Widerstände im Bereich zwischen 1000 und 1500 nm Schichtdicke noch einmal deutlich an. Generell liegen die spezifischen Widerstände, je nach Schichtdicke, im Bereich zwischen 3 und 7 $\text{m}\Omega \text{ cm}$.

Auch für diesen Fall lässt sich der Kurvenverlauf durch eine empirische Funktion anpassen und so der spezifische Widerstand als Funktion der Schichtdicke berechnen. Die zugrundeliegende Funktion, hier am Beispiel der mittels USP hergestellten Materialien, lautet:

$$\rho_{\square} = a \cdot d^{-0,43} \quad (40)$$

Der Faktor a nimmt in dieser Funktion den Wert 0,109 $\Omega \text{ nm}$ ein. Die zugehörige Anpassungsfunktion ist im Anhang im Abschnitt 8.5, Abbildung 8.10 grafisch dargestellt. Im Diskussionsteil dieser Arbeit wird später auf die Bedeutung dieser und der unter (39) beschriebenen Anpassungsfunktionen eingegangen und ein wissenschaftlicher Bezug zu konkreten Schichteigenschaften hergeleitet.

4.1.3 Dotanden

Eine weit verbreitete Methode zur Verbesserung der optischen und elektrischen Eigenschaften von transparent leitfähigen Materialien ist die Dotierung.^{28,94} Hierbei werden in der Regel Gitteratome des Metalloxids durch Fremdatome ausgetauscht und dabei die Ladungsträgerdichte oder die Ladungsträgerbeweglichkeit des TCOs verbessert. Besonders geeignet sind hierfür Stoffe, die über ähnliche Atomradien verfügen wie der Gitterbildner, da diese das Kristallgitter nicht unnötig verzerren. Einen entsprechenden Ansatz haben KURZ *et al.*⁹ publiziert und Niob(V), Tantal(V)

und Wolfram(VI) als geeignete Dotanden für Zinnoxid identifiziert, um transparente leitfähige Dünnschichten mittels Tauchbeschichtung zu erzeugen. Für diese Arbeit wurde der Ansatz von KURZ *et al.* übernommen, die Beschichtungen jedoch mittels Spray-Pyrolyse realisiert. Zu Vergleichszwecken wurden zusätzlich mit Antimon(III) und Antimon(V) dotierte Beschichtungen hergestellt, da diese Materialien in der Literatur ausführlich beschrieben und umfassend charakterisiert sind.^{134,135} Die Dotiergrade der jeweiligen Materialien in Molprozent sind in Tabelle 4.3 aufgeführt und wurden basierend auf in der Literatur beschriebenen Erfahrungswerten ausgewählt.⁹

Tabelle 4.3: Übersicht der Dotiergrade in den jeweiligen Vorläuferlösungen.

Dotand	Dotiergrad
Ta ⁵⁺	2 Mol%
Nb ⁵⁺	2 Mol%
Sb ³⁺	5 Mol%
Sb ⁵⁺	5 Mol%
W ⁶⁺	3 Mol%

Wie auch im vorherigen Kapitel für undotiertes Zinn(IV)-oxid, wurde zunächst eine Beschichtungsreihe angefertigt, die den Flächenwiderstand der Schichten als Funktion der Schichtdicke abbildet. Dies ermöglicht die Verfolgung der Flächenwiderstandsentwicklung über einen breiteren Schichtdickenbereich und nicht nur punktuell für eine definierte Schichtdicke. Die Ergebnisse der mittels Spray-Pyrolyse hergestellten Beschichtungen zeigt die folgende Abbildung:

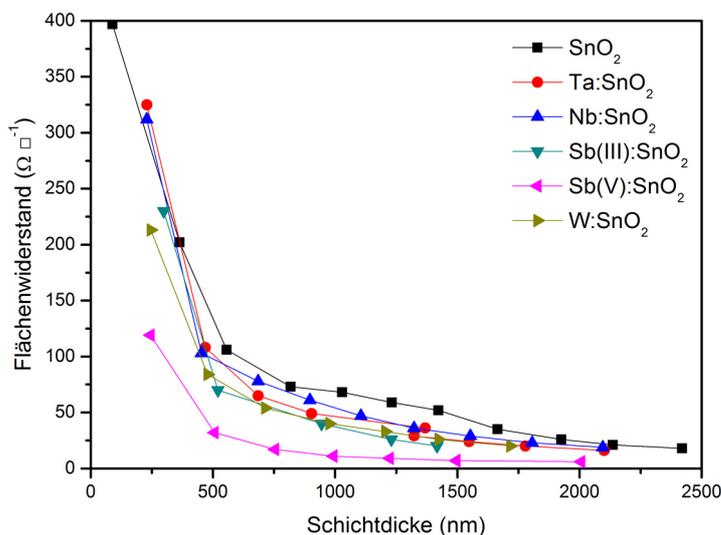


Abbildung 4.10: Flächenwiderstand von (dotierten) SnO₂-Dünnschichten als Funktion der Schichtdicke. Alle Materialien wurden mittels SP gemäß der im Anhang (Abschnitt 8.4) aufgeführten allgemeinen Beschichtungsparameter erzeugt.

Es fällt sofort auf, dass alle Dotanden den Flächenwiderstand im Vergleich zu undotierten Beschichtung über den gesamten, betrachteten Schichtdickenbereich absenken. Wird der Flächenwiderstand bei einer Schichtdicke von 1 μm verglichen, so ergibt sich die folgende Reihenfolge:

Tabelle 4.4: Vergleich des Einflusses einer Dotierung auf den Flächenwiderstand einer SP-Reihe.

Dotand	Flächenwiderstand R_{\square} [$\Omega \square^{-1}$]
Sb ⁵⁺	ca. 11
W ⁶⁺	ca. 37
Sb ³⁺	ca. 38
Ta ⁵⁺	ca. 45
Nb ⁵⁺	ca. 60
Ohne	ca. 70

Wie Erfahrungswerte aus der Literatur nahelegen, ist die Absenkung des Flächenwiderstandes am stärksten ausgeprägt für Antimon(V)-dotierte Beschichtungen^{9,136}, den geringsten Einfluss auf den Flächenwiderstand hat eine Niobdotierung. Das als Dotand vergleichsweise unbekanntes Wolfram(VI) führt bereits zu einer Halbierung des Flächenwiderstandes. Die Ergebnisse einer entsprechenden USP-Messreihe sind im Anhang dieser Arbeit (Abschnitt 8.5, Abbildung 8.11) dargestellt und bestätigen diese Tendenz. Auf die Herstellung von antimonhaltigen Schichten mittels der USP-Methode wurde verzichtet, da das eingesetzte Antimon(V) im Verdacht steht, krebserzeugend zu sein¹³⁷ und bei der Pyrolyse den eingesetzten Roboter irreversibel kontaminiert hätte. Ansonsten sind die Funktionsverläufe aber weitgehend identisch.

Für einen direkten Materialvergleich ist der Flächenwiderstand hergestellter Beschichtungen ungeeignet, da er abhängig von der Schichtdicke des betrachteten Filmes ist. In der Literatur ist es deshalb verbreitet, den spezifischen Widerstand ρ als Vergleichsgröße zu nutzen, der nach Gleichung (35) als das Produkt aus Flächenwiderstand und Schichtdicke beschrieben ist. Die Entwicklung des spezifischen Widerstandes als Funktion der Schichtdicke ist in Abbildung 4.11 dargestellt. Die spezifischen Widerstände folgen hierbei der in Tabelle 4.4 beschriebenen Reihung und sinken dabei zusätzlich mit zunehmender Schichtdicke. Eine Ausnahme bilden hier Antimon(V)-dotierte Materialien, da diese bereits ab ca. 1 μm Schichtdicke einen konstanten spezifischen Widerstand aufweisen. Eine Abnahme des spezifischen Widerstandes mit steigender Schichtdicke wurde auch bei den mittels USP erzeugten Materialien erhalten, allerdings änderte sich hier deren Reihenfolge. Bei den USP-Materialien ist der spezifische Widerstand der mit Wolfram dotierten Filme in etwa vergleichbar mit dem von undotiertem SnO_2 . Die mit Niob und Tantal dotierten Filme liegen deutlich darunter. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Abbildung 8.10 im Anhang dieser Arbeit zusammengefasst.

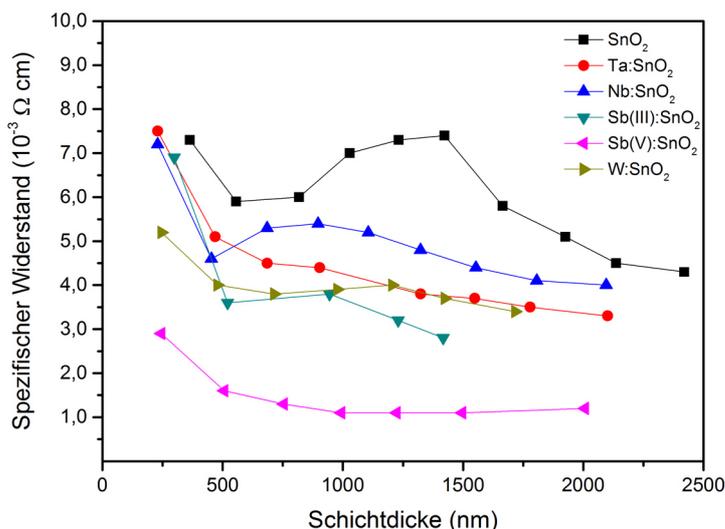


Abbildung 4.11: Spezifische Widerstände von (dotierten) Zinn(IV)oxid-Dünnschichten als Funktion der Schichtdicke. Alle Materialien wurden mittels SP gemäß der im Anhang (Abschnitt 8.4) aufgeführten allgemeinen Beschichtungsparameter erzeugt.

Da die Experimente zur SP chronologisch vor denen der USP durchgeführt wurden und sich hierbei mit Wolfram dotierte Materialien als besonders vielversprechend erwiesen haben, wurde für dieses Material zusätzlich der Flächenwiderstand als Funktion des Dotiergrades untersucht. Die Ergebnisse hierzu sind in Abbildung 4.12 dargestellt und zeigen ein Minimum des Flächenwiderstandes im Bereich zwischen 3 und 4 mol% Wolfram. Im Gegensatz zu antimonhaltigen Verbindungen stehen wolframdotierte Materialien nicht im Verdacht krebserzeugend zu sein und sind deshalb mit Blick auf eine industrielle Verwertbarkeit besonders interessant.

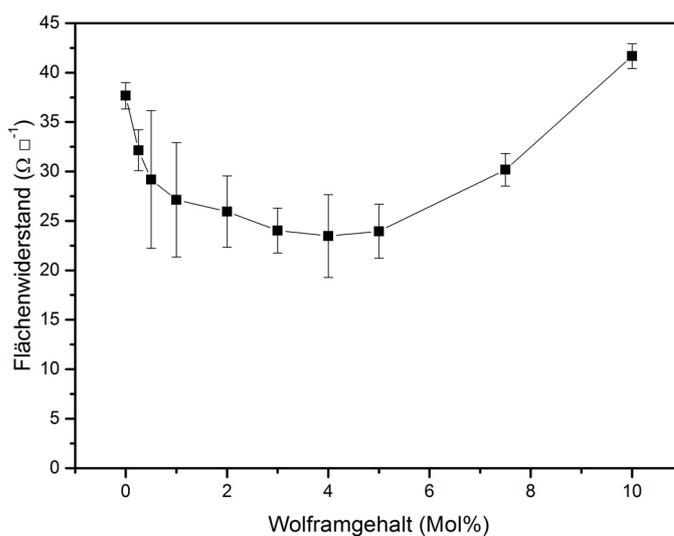


Abbildung 4.12: Darstellung des Flächenwiderstandverlaufes als Funktion des Wolframgehalts in der Vorläuferlösung bei einer erwarteten Schichtdicke von ca. 1 μm . Alle Materialien wurden mittels USP gemäß der im Anhang (Tabelle 8.5) aufgeführten allgemeinen Beschichtungsparameter unter Variation des Wolframgehaltes erzeugt.

4.1.4 Optische Schichteigenschaften

Aus den optischen Eigenschaften einer TCO-Schicht lassen sich ebenfalls eine Vielzahl von Informationen gewinnen. Hierzu gehören neben den wichtigen Transmissionseigenschaften der Beschichtungen auch Informationen zur Schichtdicke (wie es in Kapitel 4.1.2 beschrieben ist) und der optischen Bandlückenenergie des aufgetragenen Materials. Diese Informationen lassen sich mit vergleichsweise geringem Messaufwand mittels UV-vis-NIR-Spektroskopie bestimmen.

Obwohl die Transmissionseigenschaften des Zinn(IV)-oxids für die in dieser Arbeit diskutierten Anwendungen vergleichsweise unbedeutend sind, sollen sie dennoch aufgrund dessen klassischer Verwendung als TCO an dieser Stelle ausgeführt werden. Betrachtet wird hierbei lediglich der sichtbare Wellenlängenbereich des Lichtes im Intervall von 380 bis 800 nm, über den die Transmission durch Integration errechnet wird. Im Schichtdickenbereich zwischen 0 und 2000 nm nimmt hierbei die optische Transmission aller Materialien nahezu linear ab.¹³⁸ Die Abnahme der Transmission ist, von Antimon(III)-dotierten Zinn(IV)-oxid abgesehen, unabhängig vom eingesetzten Dotanden und liegt in der Größenordnung von 2 bis 3 % / 100 nm. Dies entspricht einem Absorptionskoeffizienten von ca. 3856 cm⁻¹. Die Transmission Antimon(III)-dotierter Beschichtungen nimmt mit etwa 4,3 % / 100 nm deutlich schneller ab, entsprechende Beschichtungen weisen daher einen Absorptionskoeffizienten von 11711 cm⁻¹ auf. In Abbildung 4.13 ist dieses Verhalten für die mittels Spray-Pyrolyse hergestellten Schichten dargestellt. Durch Ultraschall-Spray-Pyrolyse hergestellte Schichten zeigen bezogen auf die Dotanden ein ähnliches Verhalten, allerdings ist die Abnahme der Transmission generell ausgeprägter. Die Abnahme der optischen Transmissionen im direkten Vergleich zeigt Tabelle 4.5 in der Übersicht.

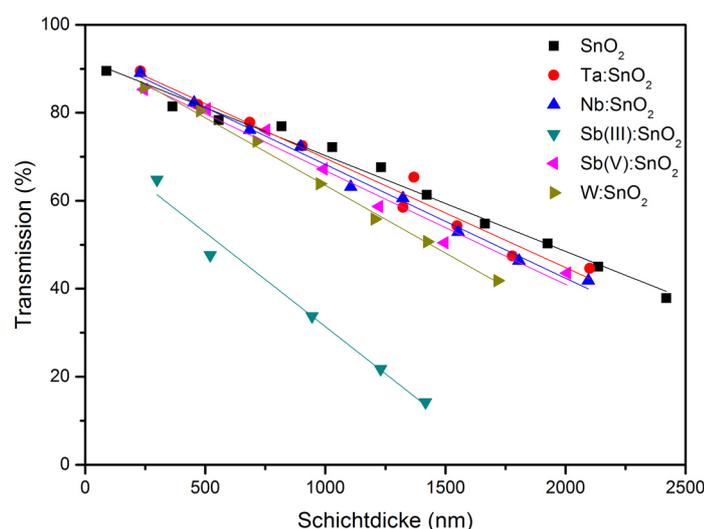


Abbildung 4.13: Abnahme der optischen Transmission hergestellter Zinn(IV)-oxidschichten mit zunehmender Beschichtungsdicke im Wellenlängenbereich von 380 - 800 nm mit den zugehörigen Regressionsgeraden. Die Filme wurden mittels SP gemäß der im Anhang (Abschnitt 8.4) beschriebenen allgemeinen Beschichtungsparameter hergestellt.

Tabelle 4.5: Abnahme der optischen Transmission im Schichtdickenbereich bis 2 μm in Abhängigkeit vom eingesetzten Dotanden pro 100 nm und berechnete Absorptionskoeffizienten für 1 μm Schichtdicke.

Material	Abnahme der optischen Transmission / $\%T \cdot 100 \text{ nm}^{-1}$		Absorptionskoeffizient / cm^{-1}	
	SP	USP	SP	USP
SnO ₂	2,59	3,26	4026	3800
Ta:SnO ₂	3,07	3,74	4539	7324
Nb:SnO ₂	2,18	4,40	3526	6447
Sb(III):SnO ₂	4,28	-	11581	-
Sb(V):SnO ₂	2,59	-	3817	-
W:SnO ₂	2,48	2,46	3614	4359

Aus den zur optischen Schichtdickenbestimmung aufgezeichneten Transmissionsspektren lassen sich neben der Beschichtungsdicke auch Erkenntnisse zur elektronischen Struktur der untersuchten Materialien gewinnen. Besonders verbreitet ist hierbei der TAUC-Plot (beschrieben in Kapitel 3.3.1), der die Bestimmung der optischen Bandlücke von Halbleitermaterialien ermöglicht. Der TAUC-Plot und das zugehörige Transmissionsspektrum eines typischen mittels Spray-Pyrolyse hergestellten Zinn(IV)-oxidfilms ist in Abbildung 4.14 gezeigt, die optischen Bandlückenenergien aller hergestellten Materialien sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst.

Tabelle 4.6: Übersicht der optischen Bandlückenenergien erzeugter Zinn(IV)-oxidmaterialien in Abhängigkeit von Dotanden und Herstellungsverfahren für Schichtdicken von ca. 1 μm .

Material	Bandlückenenergie	
	SP	USP
SnO ₂	3,93 eV	3,94 eV
Ta:SnO ₂	4,12 eV	3,97 eV
Nb:SnO ₂	4,09 eV	3,98 eV
Sb(III):SnO ₂	4,33 eV	-
Sb(V):SnO ₂	4,22 eV	-
W:SnO ₂	4,09 eV	3,96 eV

Hierbei zeigt sich, dass die Bandlückenenergien der Tantal, Wolfram und Niob dotierten Materialien im Bereich von 3,9 bis 4,1 eV ähnlich groß sind, wie die des undotierten Zinn(IV)-oxids. Eine deutliche Aufweitung der optischen Bandlücke zeigen Antimon(III)- und Antimon(V)-dotierte Materialien, die Bandlückenenergien von 4,33 bzw. 4,22 eV aufweisen. Dieses Verhalten ist für hochdotierte Halbleitersysteme typisch und wird in Kapitel 5.1.2 diskutiert.

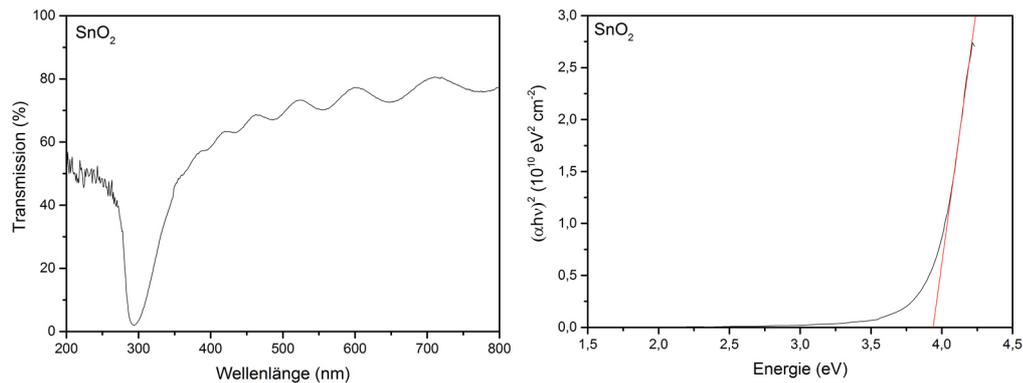


Abbildung 4.14: TAUC-Plot (rechts) berechnet aus dem Transmissionsspektrum (links) eines Zinn(IV)-oxidfilms bei einer Schichtdicke von ca. 1 μm . Dargestellt sind die aufgezeichneten Messwerte (schwarz) und die angelegte Regressionsgerade (rot). Der Film wurde mittels SP gemäß der im Anhang (Abschnitt 8.4) beschriebenen allgemeinen Beschichtungsparameter hergestellt.

Neben der optischen Bandlücke können aus den aufgezeichneten Transmissionsspektren auch Aussagen zu der elektronischen Struktur der untersuchten Schichten abgeleitet werden. Das in Abbildung 4.15 dargestellte Transmissionsspektrum der dotierten Zinn(IV)-oxidmaterialien zeigt beispielsweise deutlich eine reduzierte NIR-Lichttransmission für antimondotierte Materialien, ein deutlicher Hinweis auf höhere Ladungsträgerdichten im Leitungsband des Halbleiters.¹³⁹ Noch deutlicher wird dieser Effekt, wenn die Absorptionskoeffizienten der Materialien bei niedrigen Energien zwischen 0,5 und 1 eV verglichen werden. Hierbei stellt sich heraus, dass sowohl reines als auch mit Tantal, Niob oder Wolfram dotiertes Zinn(IV)-oxid einen nahezu identischen Anstieg des Absorptionskoeffizienten zeigen, sowohl in Bezug auf die Größenordnung, als auch auf den Anstiegspunkt bei 1,0 eV. Der Absorptionskoeffizient der mit Antimon(III) und Antimon(V) dotierten Materialien hingegen steigt deutlich stärker an und geht dabei im Fall des Antimon(V) zusätzlich erst bei höheren Energien in den Interferenzbereich über.

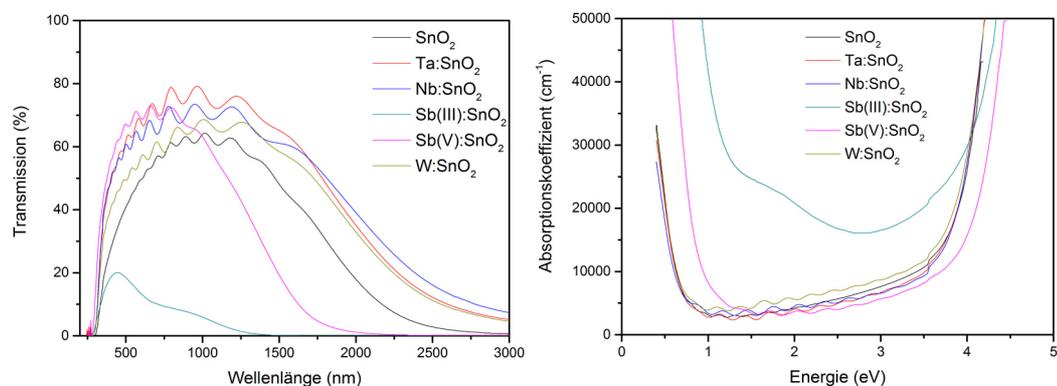


Abbildung 4.15: Transmissions- und Absorptionskoeffizientenspektren dotierter Zinn(IV)-oxidmaterialien. Die Filme wurden mittels SP gemäß der im Anhang (Abschnitt 8.4) beschriebenen allgemeinen Beschichtungsparameter hergestellt, die durchschnittliche Schichtdicke beträgt ca. 1 μm .

4.1.5 Röntgenstrukturanalyse und Texturkoeffizienten

Die Röntgenstrukturanalyse ist eine bewährte Methode zur Aufklärung der strukturellen Eigenschaften von kristallinen Festkörpern. In dieser Arbeit wurde sie vor allem eingesetzt, um die hergestellten Zinn(IV)-oxidfilme auf ihre Phasenzusammensetzung und ihre räumliche Orientierung zu untersuchen. In Abbildung 4.16 und Abbildung 4.17 sind die erhaltenen Ergebnisse für die spray-pyrolytisch bzw. die ultraschall-spray-pyrolytisch hergestellten Materialien zusammengefasst.

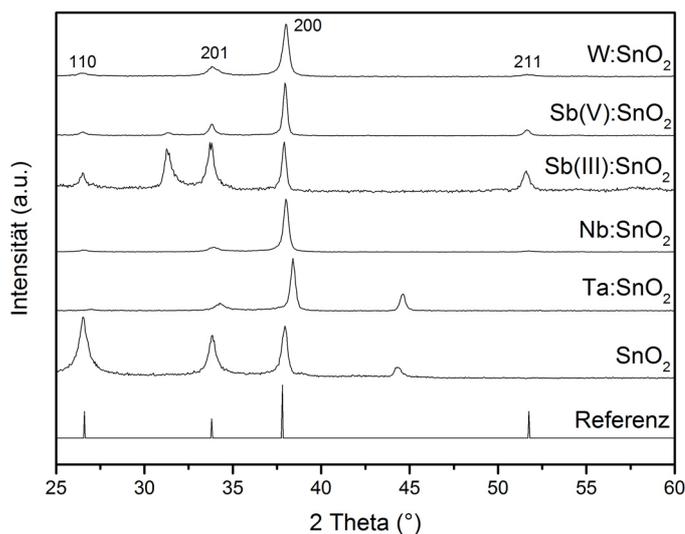


Abbildung 4.16: Röntgendiffraktogramme von undotierten und dotierten Zinn(IV)-oxidschichten. Alle Intensitäten wurden auf die des (200)-Reflexes normiert, die angegebene Referenz beschreibt einen Zinn(IV)-oxidfilm.¹⁴⁰ Die Filme wurden mittels SP unter Variation des Dotanden gemäß der im Anhang (Abschnitt 8.4) beschriebenen allgemeinen Beschichtungsparameter hergestellt.

Die erhaltenen Diffraktogramme bestätigen hierbei für alle spray-pyrolytisch hergestellten Dünnschichten die Anwesenheit einer tetragonalen Zinn(IV)-oxidphase, deren (110), (101) und (200)-Reflexe in allen Materialien zu finden sind. Zusätzlich wird bei mit Wolfram, Antimon(V) und Antimon(III) dotierten Materialien ein Reflex beobachtet, der der (211)-Kristallebene des Zinn(IV)-oxids zugeordnet werden kann¹⁴⁰. Antimon (V) und Antimon(III) dotierte Schichten weisen darüber hinaus einen Reflex bei 31,3° auf, der auf die Gegenwart einer Sb_2O_3 -Mischphase hindeutet.¹⁴¹ Der im Falle des reinen und des Tantal dotierten SnO_2 bei 44,3° auftretende Reflex kann in diesem Zusammenhang keiner bekannten Phase zugeordnet werden, tritt allerdings auch nicht bei den mittels Ultraschall-Spray-Pyrolyse hergestellten Schichten auf. Für diese sind alle erfassten Reflexe eindeutig dem Zinn(IV)-oxid zuzuordnen, etwaig zugesetzte Dotanden bilden keinerlei nachweisbare Mischphasen aus.

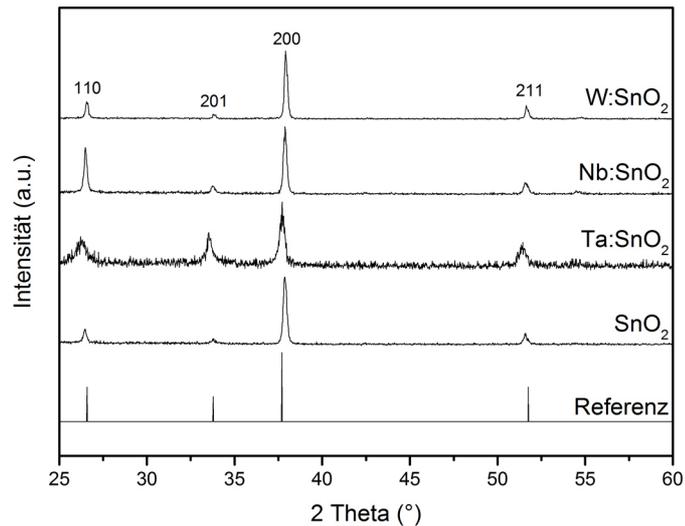


Abbildung 4.17: Röntgendiffraktogramme von undotierten und dotierten Zinn(IV)-oxidschichten. Alle Intensitäten wurden auf die des (200)-Reflex normiert, die angegebene Referenz beschreibt einen Zinn(IV)-oxidfilm.¹⁴⁰ Die Filme wurden mittels USP unter Variation des Dotanden gemäß der im Anhang (Abschnitt 8.4) beschriebenen allgemeinen Beschichtungsparameter hergestellt.

Neben Informationen zur Phasenzusammensetzung liefern die aufgezeichneten Diffraktogramme auch Informationen zur bevorzugten Wachstumsrichtung. Hierbei zeigt sich für alle Materialien, dass die (200)-Netzebene bevorzugt ausgebildet wird. Im experimentellen Verlauf wurde außerdem beobachtet, dass diese Orientierung von der Schichtdicke des aufgetragenen Films abhängig ist. Um diesen Effekt eingehender zu untersuchen, wurden Röntgendiffraktogramme von Zinn(IV)-oxidfilmen mit zunehmender Schichtdicke aufgezeichnet, die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 4.18 zusammengefasst.

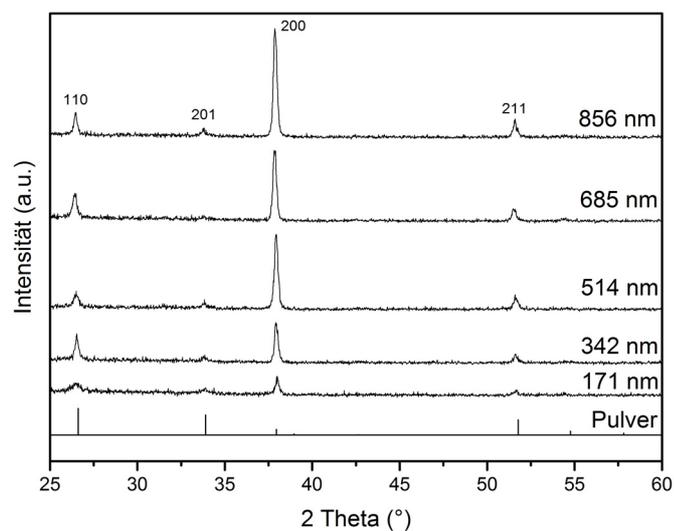


Abbildung 4.18: Röntgendiffraktogramme von undotierten Zinn(IV)-oxidschichten unterschiedlicher Schichtdicke. Die Filme wurden mittels USP unter Variation der Sprühdauer gemäß der im Anhang (Abschnitt 8.4) beschriebenen allgemeinen Beschichtungsparameter hergestellt. Das gezeigte Pulver-Referenzdiffraktogramm ist das des Kassiterits und wurde aus JCPDS #41-1445 entnommen.

Die erhaltenen Diffraktogramme zeigen deutlich, dass sich die untersuchte Zinn(IV)-oxidschicht mit steigender Schichtdicke (und damit auch Beschichtungsdauer) immer stärker (200)-orientiert. Besonders übersichtlich lässt sich dieser Prozess unter Berechnung des in Kapitel 3.3.2 beschriebenen Texturkoeffizienten TC darstellen, wobei die Intensitäten des orientierten Materials mit dem einer vollständig zufällig orientierten Probe verglichen wird (also typischerweise einem Pulver, hier Kassiterit, entnommen aus JCPDS #41-1445).

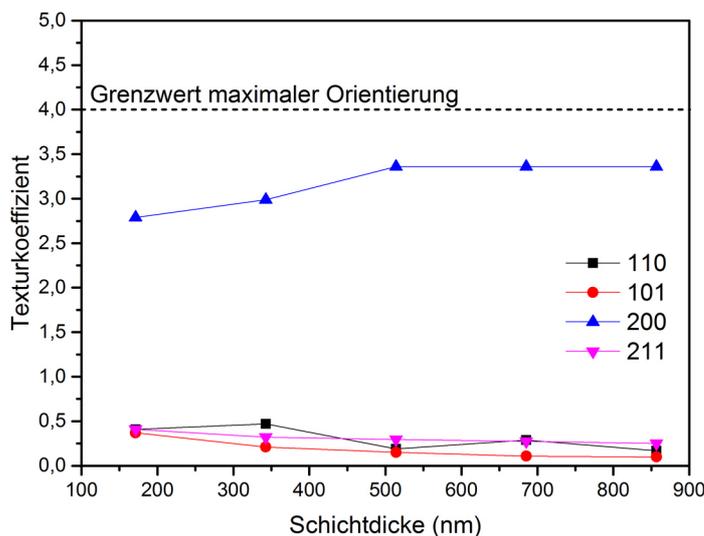


Abbildung 4.19: Entwicklung der Texturkoeffizienten von Zinn(IV)-oxidfilmen für die (110), (101), (200) und (211)-Netzebenen mit zunehmender Beschichtungsdicke. Die Filme wurden mittels USP gemäß der im Anhang (Abschnitt 8.4) beschriebenen allgemeinen Beschichtungsparameter hergestellt.

Es wird hierbei deutlich, dass auch bereits dünne Beschichtungen (ca. 150 nm) mit einem Texturkoeffizienten von 2,79 eine starke (200)-Orientierung aufweisen und die verbleibenden Netzebenen mit einem TC von jeweils etwa 0,4 nur relativ unbedeutend sind. Bis zu einer Schichtdicke von ca. 500 nm nimmt diese Ausprägung noch zu und nähert sich dort für $TC_{(200)} = 3,35$ einem Maximum an. Das bevorzugte (200)-Wachstum erfolgt vor allem zu Lasten der (101)-Netzebene, wobei aber auch die Texturkoeffizienten aller anderen Netzebenen zu steigenden Schichtdicken abnehmen. Diese Ergebnisse sind auch in den im folgenden Kapitel beschriebenen elektronenmikroskopischen Untersuchungen zu erkennen und werden deshalb im Diskussionsteil dieser Arbeit in Kapitel 5 ausführlicher behandelt.

Neben den hier aufgeführten Zinn(IV)-oxidmaterialien wurden außerdem einige kommerzielle Titandioxidmaterialien untersucht, die zur Herstellung von Titandioxid-Photoelektroden der DSSCs eingesetzt wurden. Diese Messungen hatten primär das Ziel, die Primärpartikelgröße der jeweiligen Charge genau zu ermitteln, aber auch die durch den Hersteller angegebene Phasenreinheit zu überprüfen. Die entsprechenden Diffraktogramme sind in Abbildung 4.20 dargestellt. Wie erwartet liegt das von Cristal Global vertriebene Pigment PC10 ausschließlich in der Anatas-Phase vor. Der durch HUNTSMAN Pigments vertriebene Katalysator UV100 weist ebenfalls nur Anatasreflexe auf, wobei diese aufgrund sehr kleiner Partikelgrößen deutlich aufgeweitet sind und überlappen.¹¹⁸ Der durch die Evonik AG vertriebene Photokatalysator P25 ist

typischerweise ein Gemisch aus Anatas und Rutil, was durch die vorliegenden Messergebnisse ebenfalls bestätigt wird.

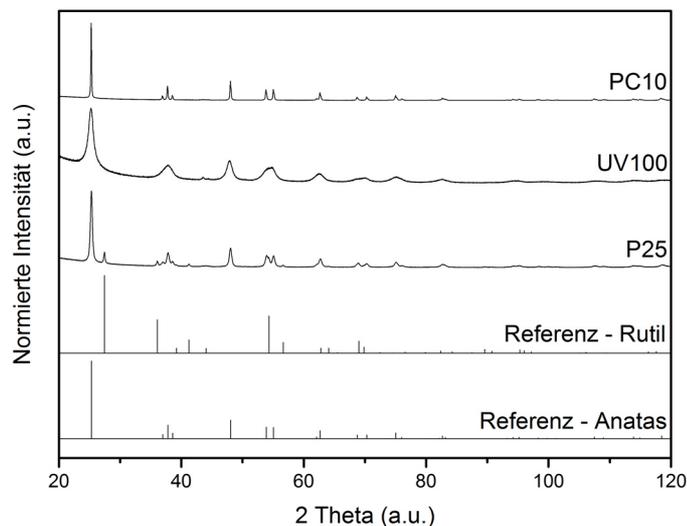


Abbildung 4.20: Röntgenpulverdiffraktogramme von PC10, UV100 und P25, sowie entsprechender Referenzmaterialien. Die Referenzen für Anatas¹⁴² und Rutil¹⁴³ wurden den Arbeiten von CROMER bzw. SWOPE entnommen.

Neben Informationen zur Phasenzusammensetzung können aus den aufgezeichneten Diffraktogrammen Rückschlüsse auf die Primärpartikelgrößen der untersuchten Pulver gezogen werden. Hierzu werden die erhaltenen Reflexe unter Verwendung einer LORENTZ-Funktion angepasst und die Halbwertsbreiten in die SCHERRER-Formel, angegeben in Gleichung (27), eingesetzt. Die errechneten Primärpartikelgrößen sind in Tabelle 4.7 zusammengefasst und entsprechen, von P25 abgesehen, im Rahmen der Fehler den in der Literatur beschriebenen Partikelgrößen. Das flammenpyrolytisch hergestellte P25 hingegen weist zumindest für die Rutilphase deutlich geringere Partikelgrößen auf als angegeben. Diese Beobachtung ist allerdings mit Blick auf die aus der Literatur bekannte große Chargenstreuung des P25 leicht erklärbar.¹⁴⁴

Tabelle 4.7: Primärpartikelgrößen der untersuchten Titandioxidpulver nach SCHERRER.

Material	Primärpartikelgrößen / nm	
	Literatur ¹⁴⁵⁻¹⁴⁷	SCHERRER ¹¹⁸
P25	37 (Anatas)	25,0 ± 1,7 (Anatas)
	90 (Rutil)	31,9 ± 1,2 (Rutil)
UV100	<10	4,3 ± 0,7
PC10	66	46,7 ± 12,5

4.1.6 Elektronenmikroskopische Untersuchungen

Die Rasterelektronenmikroskopie ist ein etabliertes Verfahren zur Erzeugung stark vergrößerter Aufnahmen nanoskaliger Materialien. Im Gegensatz zur konventionellen Lichtmikroskopie wird hierbei das Probenmaterial mit einem Elektronenstrahl abgerastert und die (unter anderem) rückgestreuten Elektronen detektiert. In dieser Arbeit wurde die Rasterelektronenmikroskopie eingesetzt, um die Morphologie und die Schichtdicke der erzeugten Beschichtungen zu ermitteln. Die hierbei eingestellten Parameter (Arbeitsabstand, Beschleunigungsspannung, Detektortyp) sind in Kapitel 3.3.3 aufgeführt. Die im Folgenden gezeigten Aufnahmen wurden jeweils bei unterschiedlichen Vergrößerungen aufgenommen. Aufgeführt sind in dieser Arbeit jedoch nur die Aufnahmen in 2.500x und 25.000x Vergrößerung. Hierdurch sollen sowohl die Oberflächenstruktur in der Übersicht (2.500x), als auch die Morphologie der Kristallite im Detail (25.000x) dargestellt werden.

Wie sich im Verlauf der experimentellen Arbeit gezeigt hat, ist die Schichtdicke eine entscheidende Einflussgröße für die Morphologie der hergestellten Zinn(IV)-oxidschichten. Um dies zu verdeutlichen, wurde unter Verwendung des USP-Verfahrens eine Messreihe angefertigt, in der die Filmmorphologie eines reinen Zinn(IV)-oxidfilms in Abhängigkeit von der Beschichtungsdauer (und damit der Schichtdicke) untersucht wurde. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 4.21 zusammenfassend dargestellt:

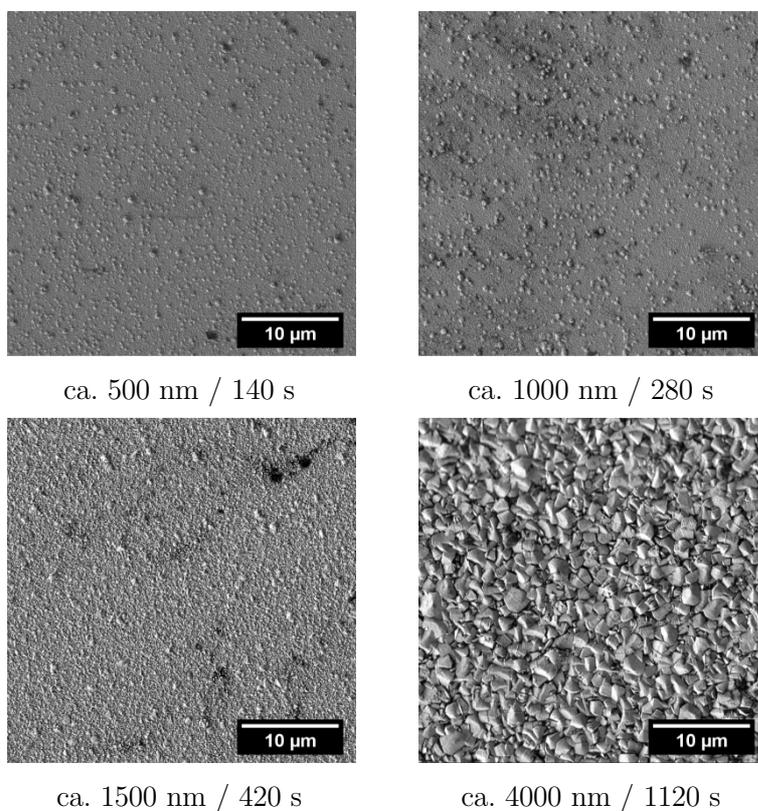


Abbildung 4.21: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von nach dem USP-Verfahren (gemäß Tabelle 8.5) hergestellten Zinn(IV)-oxidschichten unterschiedlicher Schichtdicke und Auftragszeit. Die Aufnahmen zeigen eine Aufsicht der erhaltenen Oberflächen in 2.500x Vergrößerung.

Der Vergleich dieser Aufnahmen zeigt drastische Unterschiede in der Oberflächenstrukturierung. Diese äußern sich beispielsweise in einer immer stärkeren Ausprägung einzelner Kristallite und einer damit einhergehenden Aufrauhung der Oberfläche. Die zuvor statistisch über die gesamte Oberfläche verteilten Erhebungen wachsen bei höheren Schichtdicken in die Schicht ein und sind schließlich in Abbildung 4.21 c) nicht mehr zu erkennen. Noch deutlicher werden diese Unterschiede bei Betrachtung der im Anhang im Abschnitt 8.7 aufgeführten Aufnahmen in 25.000x Vergrößerung. Nach einer Beschichtungszeit von 140 s bzw. 280 s liegt die durchschnittliche Kristallitgröße im Bereich von ca. 40 – 80 nm mit einigen größeren Einheiten von bis zu 400 nm. Ab einer Beschichtungsdauer von 420 s wird eine deutliche Veränderung der Oberflächengestalt sichtbar. Die SnO₂-Kristallite sind hierbei auf eine Größe von etwa 80 – 110 nm gewachsen und die Oberfläche erscheint deutlich kantiger. Bei einer Beschichtungsdauer von 1120 s ist dieser Effekt noch stärker ausgebildet. Die Kristallite weisen nun eine typische Größe von ca. 300 nm auf und überziehen die Substratoberfläche vollständig.

Der Einfluss der eingesetzten Dotanden auf die Schichtmorphologie ist in Abbildung 4.22 dargestellt. Alle Proben zeigen deutlich ausgebildete Kristallite (sind also polykristallin), wobei hier reines SnO₂ sowie mit Niob, Tantal und Wolfram dotiertes SnO₂ zusätzlich eine ähnliche Oberflächentopographie aufweisen. Die antimondotierten Materialien sind dabei offenbar etwas feiner strukturiert und ausgebildete Kristallite sind in diesem Fall deutlicher abgegrenzt. Reines SnO₂, sowie Tantal und Niob dotierte Materialien zeigen außerdem deutlich ausgeprägte dunkle Areale, die auf eine andere Oberflächenbeschaffenheit hindeuten. Die Aufnahmen der mittels Ultraschall-Spray-Pyrolyse hergestellten Filme (siehe Kapitel 8.7, Abbildung 8.19) zeigen ein etwas anderes Bild. In diesem Fall sind die erhaltenen Kristallite generell größer als bei den in Abbildung 4.21 aufgeführten Schichten. Gleichzeitig sind keine deutlich dunkel gefärbten Areale zu beobachten.

Neben der Aufklärung der Oberflächentopographie wurde die Rasterelektronenmikroskopie ebenfalls eingesetzt, um die optisch bestimmte Schichtdicke zu verifizieren und Erkenntnisse zum Wachstum der erzeugten Schichten zu gewinnen. Die hierfür benötigten Querschnittsaufnahmen sind in Abbildung 4.23 dargestellt, wobei diese im unteren Drittel der jeweiligen Abbildungen das Glassubstrat und darüber die Zinn(IV)-oxidschichten darstellen. Abmessungen an drei unterschiedlichen Stellen ergeben eine mittlere Schichtdicke von ca. 920 nm für den undotierten und 704 nm für den wolframdotierten Film. Die Schichtstruktur beider Materialien ist hierbei vergleichbar, hinsichtlich des wolframdotierten Materials sind die Kristallite allerdings etwas deutlicher abgegrenzt.

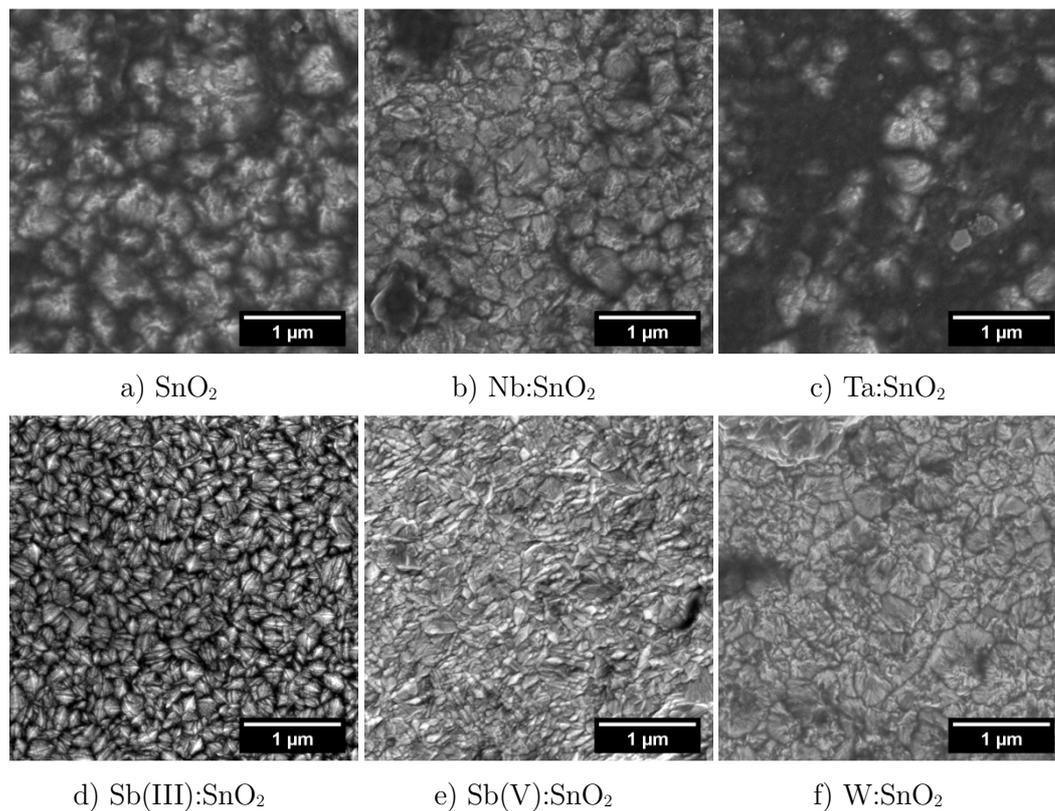
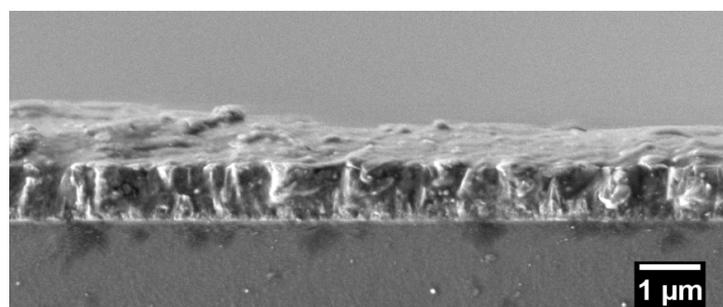
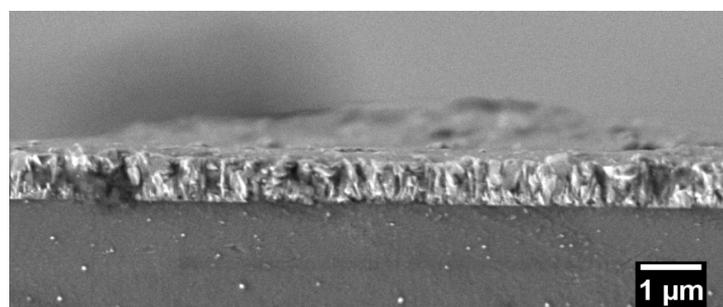


Abbildung 4.22: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen aller durch Spray-Pyrolyse gemäß Tabelle 8.6 hergestellten Materialien. Die Aufnahmen zeigen eine Aufsicht der erhaltenen Oberflächen in 25.000x Vergrößerung.



a) SnO_2



b) W:SnO_2

Abbildung 4.23: Elektronenmikroskopische Querschnittsaufnahme von (a) reinem und (b) mit Wolfram dotierten Zinn(IV)-oxid. Beide Materialien wurden mittels USP gemäß Tabelle 8.5 hergestellt und sind in 10.000x Vergrößerung aufgenommen.

Aus den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse und der Widerstandsmessungen lässt sich ein deutlicher Zusammenhang zwischen Schichtdicke, Kristallinität und spezifischem Materialwiderstand ableiten. Um diesen eingehender zu untersuchen, wurden zusätzlich transmissionselektronenmikroskopische Messungen beauftragt. Diese umfassten Querschnittsaufnahmen, Elektronenbeugungsuntersuchungen und Elementaranalysen mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie und wurden als Auftragsmessung am Institut für Physikalische Chemie der Leibniz Universität Hannover an einem Feldemissionstransmissionselektronenmikroskop (JEOL JEM-2100F) durchgeführt. Da diese Messungen sehr aufwändig und entsprechend teuer sind, wurden sie auf eine undotierte und eine wolframdosierte Zinn(IV)-oxidprobe begrenzt, die beide mittels USP erzeugt worden waren. Die an dieser Stelle nicht gezeigten Ergebnisse sind im Anhang dieser Arbeit in Kapitel 8.7 (Abbildung 8.25 und 8.26) aufgeführt.

Mittels EDXS wurden die Elemente Sauerstoff, Silizium, Zinn und (ausschließlich in der wolframdosierten Probe) Wolfram als Probenbestandteile nachgewiesen. Zusätzlich sind in beide Materialien Kalzium, Magnesium, Aluminium, Natrium, Chlor, Chrom und Eisen als mögliche Verunreinigungen bzw. Glasbestandteile enthalten. Die Messungen wurden an einem Gesamtquerschnitt (also inklusive Substrat) aufgezeichnet. Die STEM-Dunkelfeldaufnahme, die in Abbildung 4.24 (links) dargestellt ist, zeigt säulenartige Kristallite, die auf der Substratoberfläche aufwachsen. Abbildung 4.24 (rechts) zeigt die zugehörigen Netzebenenscharen eines solchen Kristallites.

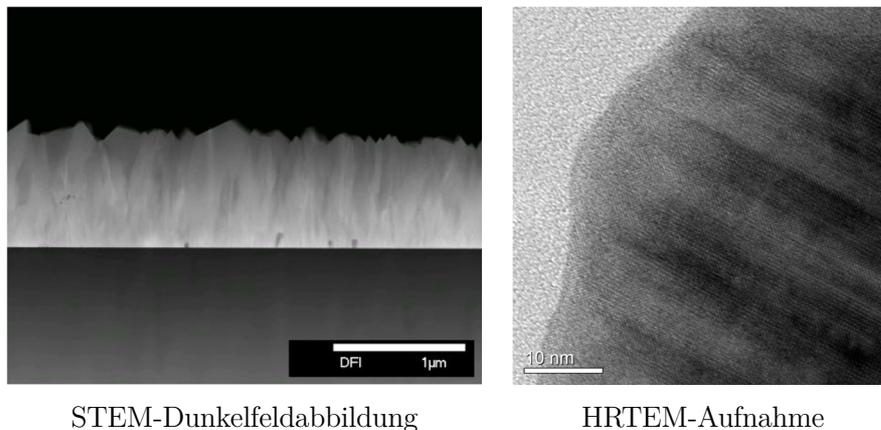


Abbildung 4.24: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen einer wolframdosierten Zinn(IV)-oxidschicht als Dunkelfeldabbildung (links) und als HRTEM-Aufnahme (rechts).

Da die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse eine mit steigender Schichtdicke zunehmende Orientierung des Probenmaterials nahelegen, wurden Elektronenbeugungsuntersuchungen in direkter Substratnähe und auf der Beschichtungs Oberfläche durchgeführt. Die in Abbildung 4.25 zusammengefassten Ergebnisse bestätigen die aus der Röntgenstrukturanalyse abgeleitete Vermutung. Die kreisförmigen Markierungen in den linken TEM-Hellfeldaufnahmen zeigen hierbei den Bereich, an dem das Elektronenbeugungsbild aufgezeichnet wurde. In der Nähe der Substratoberfläche zeigt das Beugungsbild keinerlei signifikante Beugungsmuster, was bedeutet, dass das Zinn(IV)-oxid in Form vieler kleiner statistisch verteilter Kristallite

vorliegt. Mit größerer Entfernung zum Substrat ändert sich dieses Bild und es ergeben sich Beugungsmuster, die sich unter Annahme eines tetragonalen Gitters indizieren lassen. Die Netzebenenabstände der zugehörigen Elementarzelle sind ebenfalls der Abbildung zu entnehmen. Entgegen den Erwartungen ließen sich nicht alle erhaltenen Beugungsbilder eindeutig dem tetragonalen Strukturtyp des SnO_2 zuordnen. Ein Erklärungsansatz für die Beobachtung dieser, eher zum orthorhombischen Strukturtyp des SnO_2 passenden, Beugungsbilder wird im Diskussionsteil ausgeführt. Neben der Art des Strukturtyps zeigten die röntgenstrukturanalytischen Untersuchungen außerdem eine mit ansteigender Schichtdicke zunehmende Probenorientierung. Der Verlauf der hierbei bevorzugt ausgebildeten (200)-Kristallebene wurde mit weiterführenden Elektronenbeugungsuntersuchungen bestimmt und die erhaltenen Beugungsbilder in Abbildung 4.26 dargestellt. Nach Indizierung entlang der [001]-Zonenachse ergibt sich ein paralleler Verlauf der (100)-Ebene in Bezug zum Substrat. Da die (100)-Ebene parallel zur (200)-Ebene verläuft, verläuft auch die Orientierung der (200)-Ebene innerhalb der Schicht parallel zum Substrat.

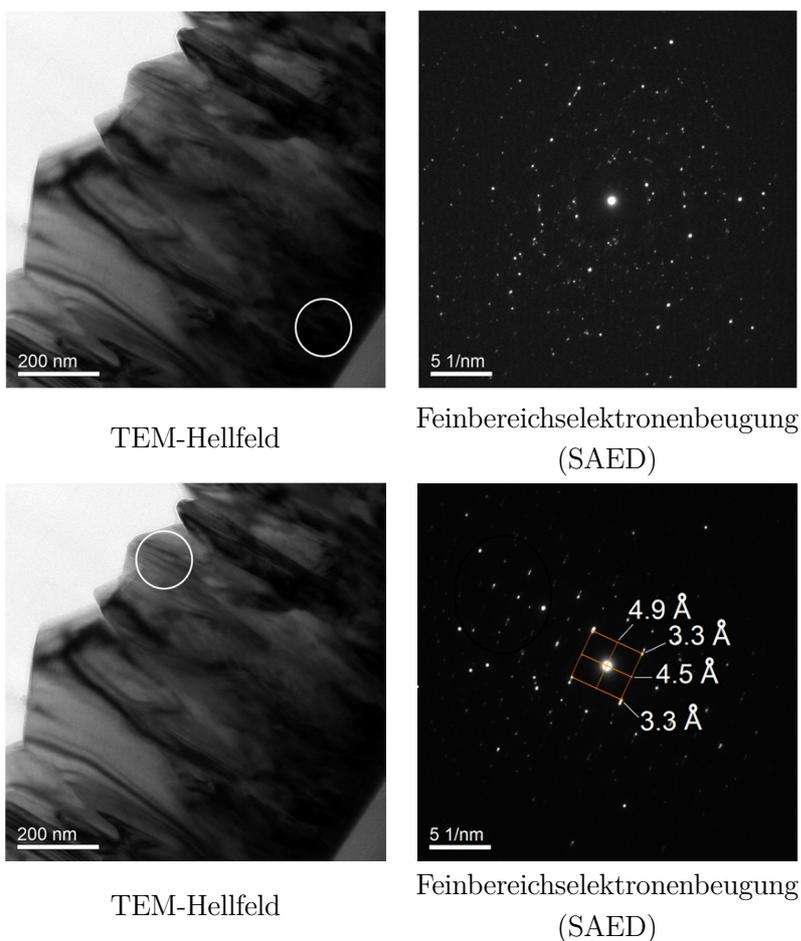
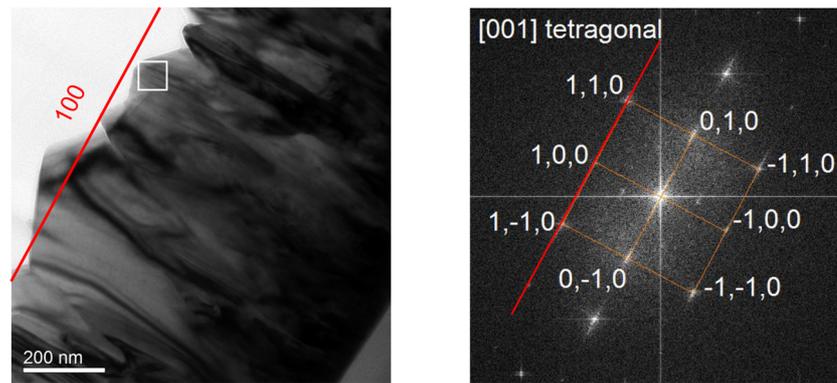


Abbildung 4.25: TEM-Aufnahmen einer wolframdotierten Zinn(IV)-oxidprobe in der Nähe des Substrates (oben) und an der Schichtoberfläche (unten), sowie zugehörige Elektronenbeugungsmuster und Netzebenenabstände.



TEM-Hellfeldaufnahme mit eingezeichnetem Verlauf der (100)-Ebene

FOURIER-transformierte Darstellung, indiziert entlang der (001)-Zonenachse.

Abbildung 4.26: TEM-Hellfeldaufnahme einer wolframdotierten Zinn(IV)-oxidprobe (links) und zugehörige FOURIER-transformierte Darstellung (rechts). Die eingezeichnete rote Linie gibt den Verlauf der (100)-Ebene wieder.

4.2 Herstellung und Charakterisierung von farbstoffsensibilisierten Solarzellen

Das zentrale Problem bei der Konstruktion einer DSSC auf einer Keramik ist die Erzeugung einer elektrischen Leitfähigkeit auf der Substratoberfläche. Das in Abschnitt 4.1 beschriebene Verfahren löst dieses Problem, weshalb in diesem Abschnitt vor allem Untersuchungen zu den DSSC-Komponenten beschrieben werden. Diese umfassen einen Überblick über die Leistungsfähigkeit kommerzieller TiO_2 -Pulver in DSSC-Photoelektroden, den Einfluss einer Blockierschicht auf die Effizienz der Zelle sowie Langzeittests unter Verwendung unterschiedlicher Elektrolytsysteme. Abschließend werden die gewonnenen Erkenntnisse zusammengetragen und ein DSSC-Ziegelprototyp realisiert und charakterisiert.

4.2.1 Verwendbarkeit kommerzieller Titandioxide in DSSC-Photoelektroden

Die umfassende industrielle Anwendung der Farbstoffsolarzelltechnologie erfordert einen sicheren Zugang zu geeigneten Rohstoffen, wie Farbstoffen, Elektrolyten und Trägermaterialien. Da sich Titandioxid in der Vergangenheit als effizientes Substrat zur Farbstoffadsorption bewährt hat, wird es auch zur Herstellung der in dieser Arbeit beschriebenen Solarzellen eingesetzt.⁶ Mit Blick auf eine mögliche industrielle Anwendung wurden für die Herstellung der später eingesetzten Siebdruckpasten (siehe hierzu Kapitel 3.2.2) ausschließlich kommerzielle Titandioxid-Pulver eingesetzt und nicht, wie es in der Literatur^{5,64,76} häufig der Fall ist, selbst hergestellte Titandioxidnanomaterialien.

Zur Herstellung von TiO_2 -Farbstoffadsorptionsschichten wurden die in Tabelle 4.8 beschriebenen Ausgangsstoffe eingesetzt. Abgesehen von Ti-Nanoxide D/SP, das eine kommerzielle Siebdruckpaste ist, handelte es sich bei allen Materialien um Pulver, die gemäß der von ITO *et al.*⁶⁴ beschriebenen Methode zu Siebdruckpasten verarbeitet wurden. Die Herstellung der Photoelektroden erfolgte dann unter Verwendung des in

Kapitel 3.2.2 beschriebenen Siebdruckverfahrens als Mehrschichtsystem, bestehend aus einer nanopartikulären TiO_2 -Absorberschicht und einer grobkörnigeren Reflektorschicht. Letztere hat hierbei die Aufgabe, dass in der Absorberschicht nicht absorbierte Licht in diese zurück zu reflektieren und hierdurch die insgesamt absorbierte Lichtmenge zu erhöhen.

Tabelle 4.8: Übersicht der eingesetzten Titandioxid-Beschichtungsmaterialien^{148,149}

Bezeichnung	Hersteller	Primärpartikelgröße	Modifikation	Verwendung
Aeroxide P25	Evonik	20 nm	80% Anatas 20% Rutil	Absorberschicht
Hombikat UV100	HUNTSMAN Pigments	5-10 nm	100% Anatas	Absorberschicht
PC500	Cristal Global	5-10 nm	100% Anatas	Absorberschicht
PC10	Cristal Global	66 nm	100% Anatas	Reflektorschicht
JMR2	JOHNSON MATTHEY	2000 nm	100% Rutil	Reflektorschicht
Ti-Nanoxide D/SP	Solaronix	15-20 nm	100% Anatas	Absorberschicht

Da die Schichtdicke der aufgedruckten Titandioxidschicht maßgeblich für die adsorbierte Farbstoffmenge ist, wurde im Rahmen von profilometrischen Untersuchungen die aufgetragene Schichtdicke als Funktion der durchgeführten Siebdruckvorgänge untersucht. Hierzu wurde eine P25 basierte Siebdruckpaste eingesetzt (hergestellt nach dem in Tabelle 3.5 beschriebenen Verfahren), die auf ein Natron-Kalk-Glas-Substrat aufgetragen wurde. Die erhaltene Abhängigkeit der Schichtdicke von der Anzahl der Druckvorgänge ist in Abbildung 4.27 dargestellt.

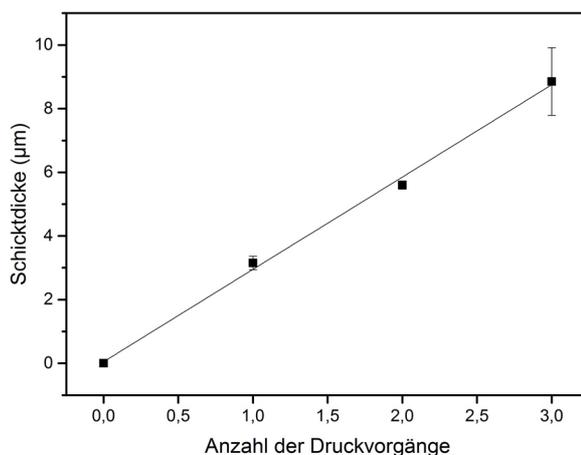


Abbildung 4.27: Schichtdicke als Funktion der Anzahl der Siebdruckvorgänge. Die Beschichtungen wurden durch Siebdruck einer selbst hergestellten P25-Paste auf ein Natron-Kalk-Glassubstrat erzeugt, bei 500 °C kalziniert und im Anschluss profilometrisch vermessen.

Aus der linearen Regression ergibt sich, dass der TiO_2 -Auftrag pro Druckschritt mit $2,9 \mu\text{m} \pm 0,1 \mu\text{m}$ erfolgt und auch bei Mehrfachbedruckung innerhalb des untersuchten Bereiches linear ansteigt.

Zur Ermittlung der optimalen Photoabsorberdicke wurden im Anschluss DSSCs mit variierenden Absorberschichtdicken konstruiert und deren Effizienzen ermittelt (siehe Abbildung 4.28). Hierbei zeigte sich zunächst bis zu einer Schichtdicke von etwa $11,5 \mu\text{m}$ (entspricht vier aufeinander gedruckten Siebdruckschichten) eine Effizienzzunahme und dann eine Abnahme im weiteren Funktionsverlauf. Basierend auf diesen experimentellen Ergebnissen wurden alle weiteren DSSCs dieser Arbeit konstruiert.

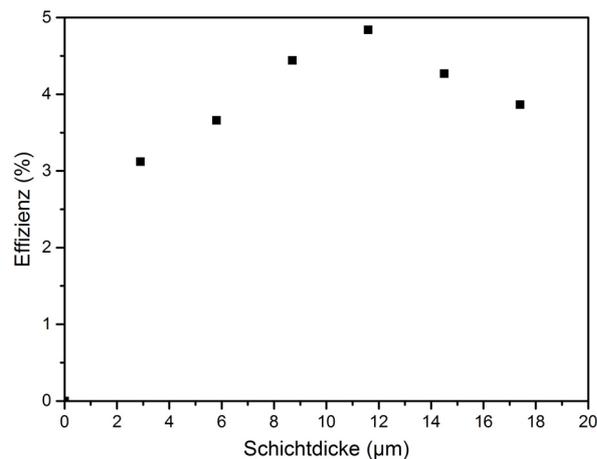


Abbildung 4.28: Solarzelleffizienzen als Funktion der TiO_2 -Adsorberschichtdicke. Alle Beschichtungen setzten sich dabei aus einer Photoabsorberschicht mit variabler Schichtdicke und einer etwa $2,9 \mu\text{m}$ dicken Reflektorschicht aus PC 10 zusammen und wurden gemäß dem in Kapitel 3.2 beschriebenen Verfahren hergestellt. Strom-Spannungs-Kennlinien und Kenngrößen der konstruierten DSSCs sind im Anhang in Abschnitt 8.8 aufgeführt.

Mit Blick auf eine mögliche industrielle Anwendung wurde darüber hinaus ein Vergleich der unterschiedlichen Pastensysteme (siehe Tabelle 4.8) durchgeführt, wozu die Effizienzen der erhaltenen Solarzellen miteinander verglichen wurden. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist Abbildung 4.28 zusammengefasst. Es zeigt sich, dass prinzipiell alle betrachteten Pastensysteme zur Herstellung einer DSSC-Photoelektrode geeignet sind. Solarzellen mit Photoelektroden basierend auf PC500 oder P25 sind dabei mit einer Effizienz um 4 % im Rahmen des Fehlers in etwa gleich leistungsfähig, werden aber von UV100 basierten Schichtsystemen mit 5,3 % Effizienz übertroffen. Die höchste Zelleffizienz von etwa 6 % wurde unter Verwendung der aus dem Fachhandel stammenden Siebdruckpaste Ti-Nanoxide D/SP (SolDSP) erreicht. Die Reflektorschichtmaterialien PC10 und JMR2 ergeben ebenfalls ähnliche Zelleffizienzen und sind im Rahmen der Fehlergrenzen gleichwertig.

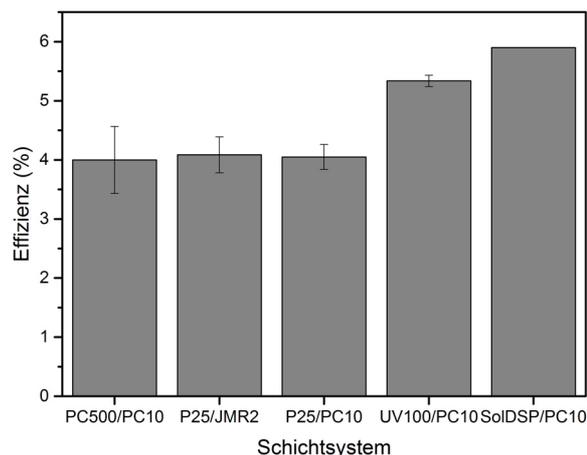


Abbildung 4.29: Übersicht der DSSC-Effizienzen bei Variation des Photoelektrodenschichtsystems. Alle Beschichtungen setzten sich dabei aus einer ca. 11,5 μm dicken Photoabsorberschicht und einer etwa 2,9 μm dicken Reflektorschicht zusammen und wurden gemäß des in Kapitel 3.2 beschriebenen Verfahrens hergestellt. Strom-Spannungs-Kennlinien und Kenngrößen der konstruierten DSSCs sind im Anhang in Abschnitt 8.8 aufgeführt.

4.2.2 TiO_2 – Blockierschichten

Maßgeblich verantwortlich für die Leistung einer Farbstoffinjektionssolarzelle sind die elektrochemischen Reaktionen an deren Arbeitselektrode, Prozesse die nach wie vor nicht vollständig verstanden werden.⁶⁷ Zwischen der TCO-Schicht des Glassubstrates und der porösen Titandioxidschicht müssen hierbei Ladungsträger effizient übertragen werden und es muss gleichzeitig verhindert werden, dass Elektronen aus dem TCO das Mediatorsystem im Elektrolyten reduzieren und dadurch verloren gehen (dies ist einer der in Kapitel 2.2.1 beschriebenen Rekombinationsprozesse). Die Erfahrung aus Arbeiten an Festkörperfarbstoffsolarzellen (bei der organische Lochleiter wie spiro-MeOTAD, anstelle eines Flüssigelektrolyten eingesetzt werden)¹⁵⁰ haben gezeigt, dass sich diese Art der Rekombination durch die Auftragung einer dünnen Titandioxidschicht auf das TCO-Substrat hemmen lässt.¹⁵¹ Klassisch erfolgt die Auftragung durch Hydrolyse einer TiCl_4 -Lösung und anschließendes Eintauchen des TCO-Glassubstrates^{73,152} unter Ausbildung einer ca. 50 – 100 nm⁶⁷ dicken Titandioxidschicht. In dieser Arbeit wurde jedoch unter Abwandlung einer von KAVAN *et al.*⁶⁶ publizierten Vorschrift der Versuch unternommen, eine derartige Schicht mittels Ultraschall-Spray-Pyrolyse aufzutragen. Als Vorläuferverbindung kam hierbei Titandiisopropoxid-bis-acetylacetonat zum Einsatz, das entweder direkt oder zusammen mit NbCl_5 (13 Mol%) als ethanolische Lösung auf das Glassubstrat gesprüht wurde. Die Zugabe von NbCl_5 hat sich für Tauchbeschichtungen als geeignet erwiesen, die Wirksamkeit der Blockierschicht zu erhöhen.⁷⁰

Beim Aufsprühen der Schichten bildeten sich, ähnlich zu den transparent leitfähigen Zinn(IV)-oxidschichten, Interferenzmuster auf der Oberfläche des Glassubstrates aus, welche im Rahmen einer kurzen Messreihe (die im Anhang dieser Arbeit in Abbildung

8.8 dargestellt ist) Rückschlüsse auf die Auftragungsgeschwindigkeit zulassen. Es ergibt sich für die gesprühten Schichtsysteme eine Auftragungsrate von ca. 4 nm s^{-1} , was bedeutet, dass bereits nach einem Sprühintervall von 25 s die gewünschte Schichtdicke von ca. 100 nm erreicht wurde. Zum Vergleich der Leistungsfähigkeit aller Schichtsysteme wurden analog zum in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Verfahren aus allen Materialien Photoelektroden und im Anschluss DSSCs konstruiert. Es zeigte sich, dass niobdotierte Schichtsysteme die elektrisch leitfähige FTO-Schicht sehr schnell passivieren und durch ihren hohen elektrischen Widerstand unbrauchbar machen. Außerdem führten die niobdotierten Zwischenschichten zu einer deutlich verschlechterten Haftung der später aufgetragenen Siebdruckschichten. Die Ergebnisse aus dem Vergleich der Blockierschichtsysteme sind im Folgenden kurz zusammengefasst, Strom-Spannungs-Kennlinien und Kenngrößen der DSSCs befinden sich im Anhang dieser Arbeit.

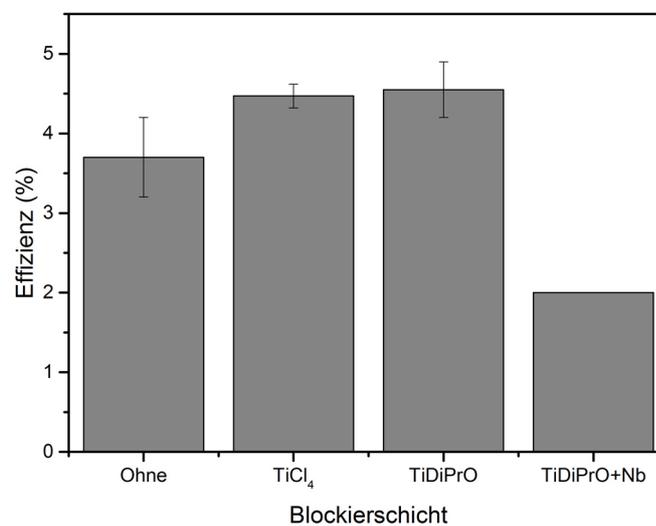


Abbildung 4.30: Vergleich der Leistungsfähigkeit unterschiedlicher Blockierschichtsysteme. Alle Beschichtungen wurden in DSSCs eingesetzt, die entsprechend Kapitel 3.2 konstruiert wurden. Gesprühte Beschichtungen wurden dem in Kapitel 3.2.1 beschriebenen Verfahren folgend erzeugt.

Alle Messwerte wurden durch Doppelbestimmung ermittelt. Bei einer der Zellen, die auf einer TiDiPrO+Nb – Beschichtung konstruiert wurde, löste sich aufgrund des oben beschriebenen Effektes die Siebdruckschicht vollständig ab, sie wurde daher aus der Messreihe entfernt (dieser Wert wurde entsprechend nur einfach bestimmt). Aufgrund schlechter Siebdruckschichthaftung, die zu kleinen Löchern in der Beschichtung führten, zeigt auch die verbleibende Messzelle mit einer Effizienz von nur $\sim 2 \%$ den niedrigsten Wert der Messreihe. Selbst wenn auf die Auftragung einer Blockierschicht vollständig verzichtet wird, werden bereits Effizienzen von $3,7 \pm 0,5 \%$ erreicht. Die Leistung einer durch Hydrolyse von TiCl_4 und durch Aufsprühen einer ethanolischen TiDiPrO-Lösung erzeugten Beschichtung ist unter Berücksichtigung des Messfehlers in etwa gleich. Vor allem aufgrund der kürzeren Auftragsdauer (ca. 25 s) ist die Ultraschall-Spray-Pyrolyse dem nasschemischen Ansatz (etwa 15 min) jedoch überlegen.

4.2.3 Zellebensdauer und Elektrolytssysteme

Seit der erstmaligen Beschreibung der Farbstoffinjektionssolarzelle durch O'REGAN und GRÄTZEL im Jahr 1991⁵ sind erhebliche Anstrengungen in der Forschung unternommen worden, um diese neuartige Technologie vom Labormaßstab in eine industriell anwendbare Form zu überführen, wobei einer großtechnischen Realisierung dabei bis heute konstruktionsbedingte Probleme im Wege stehen.^{93,153,154} Eine zentrale Rolle spielt dabei die Verwendung von Flüssigelektrolyten (in dieser Arbeit auf Basis von Acetonitril), die hohe Ansprüche an das Zellversiegelungsmaterial stellen. Über einen Zeitraum von 20 Jahren muss die Versiegelung dabei nicht nur das Entweichen des Elektrolyten, sondern auch das Eindringen von Luftfeuchtigkeit und Sauerstoff verhindern.⁹³ Diesem Anspruch mussten die in dieser Arbeit beschriebenen Modellzellen zwar noch nicht genügen, trotzdem sollte die eingesetzte Zellversiegelung zumindest für einige Wochen stabil bleiben. Um deren Stabilität zu überprüfen, wurden auf Basis einer selbst hergestellten P25-Paste und einer kommerziellen Paste von Solaronix (SolDSP) zwei einfache Modellzellen gemäß der in Kapitel 3.2 beschriebenen Vorgehensweise konstruiert und deren Effizienzen in regelmäßigen Abständen bestimmt. Zwischen den Messtagen wurden die Zellen im Dunkeln gelagert. Die Zellen wurden nach der Konstruktion mit der thermoplastischen Folie Meltonix 1170-60PF (Solaronix, Schweiz) versiegelt und im Anschluss zusätzlich mit einem 2-Komponenten-Epoxidharzkleber verklebt. Die erhaltenen Zelleffizienzen sind in der folgenden Abbildung in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer dargestellt:

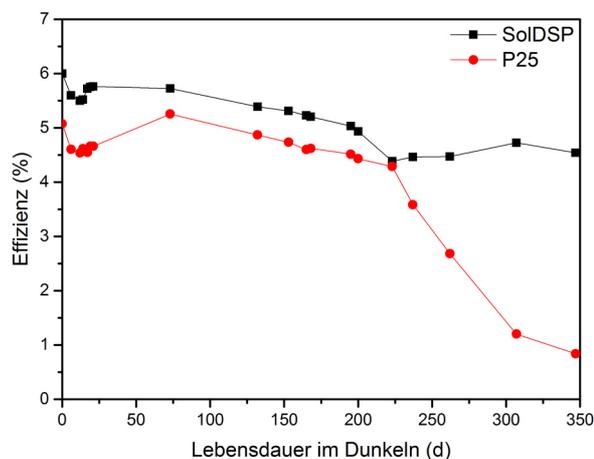


Abbildung 4.31: Vergleich der Zellebensdauer einer P25 und einer SolDSP-basierten DSSC im Dunkeln über einen Zeitraum von 350 Tagen. Die Herstellung der untersuchten Zellen ist in Kapitel 3.2 beschrieben.

Es zeigt sich, dass die Effizienz der SolDSP basierten Zelle im betrachteten Zeitintervall lediglich um einen Prozentpunkt abnimmt. Die P25 basierte Zelle zeigt zunächst eine ähnlich langsame Abnahme der Effizienz, die sich aber nach rund 225 Tagen stark beschleunigt. Kleine Luftbläschen in der Zelle sind ein Indiz dafür, dass die Zellversiegelung zu diesem Zeitpunkt beschädigt worden war, so dass die Elektrolytlösung langsam aus der Zelle entweichen konnte. Trotzdem beweist diese Messung, dass die gewählte Versiegelungstechnik für den Einsatz im Laboralltag geeignet ist, solange die Zellen im Dunkeln gelagert werden.

Bekannt für eine deutlich bessere Langzeitstabilität sind Elektrolytsysteme, die auf festen^{111,155} oder gelartigen^{86,101,156} Komponenten basieren. Vor allem ionische Flüssigkeiten, also bei Raumtemperatur flüssige Salze, haben sich hierbei als vielversprechende Komponenten herausgestellt und sind derzeit Gegenstand intensiver Forschungsarbeiten (siehe hierzu auch Kapitel 2.2).^{99,157} Mit Blick auf eine spätere Anwendbarkeit der in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse wurden deshalb die ionischen Flüssigkeiten 1-Hexyl-3-Methylimidazoliodid (HMII) und 1-Propyl-3-Methylimidazoliodid (PMII) (siehe hierzu Abbildung 3.6) synthetisiert, im Anschluss in DSSCs eingesetzt und mit konventionellen Flüssigelektrolyten in Bezug auf Leistungsfähigkeit und Lebensdauer verglichen. Als Flüssigelektrolyt kam der auf Acetonitril basierende Standardelektrolyt zum Einsatz, dessen Darstellung in Kapitel 3.2.4 beschrieben ist. Unmittelbar nach ihrer Konstruktion ergaben sich für die DSSCs zunächst die folgenden Kenngrößen:

Tabelle 4.9: Kenngrößen der untersuchten DSSCs unmittelbar nach ihrer Konstruktion. Die zugehörigen Strom-Spannungs-Kennlinien sind in Abbildung 8.29 zusammengefasst.

Probe	Elektrolytsystem	V_{oc} / V	I_{sc} / mA	$J_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	$FF / \%$	$\eta / \%$
Flüssig-A	AcCN, I ⁻ /I ₂ /I ₃ ⁻	0,79	7,50	7,50	66,67	3,94
Flüssig-B	AcCN, I ⁻ /I ₂ /I ₃ ⁻	0,80	6,42	6,42	66,84	3,41
Flüssig-C	AcCN, I ⁻ /I ₂ /I ₃ ⁻	0,75	9,06	9,06	55,43	3,79
Flüssig-D	AcCN, I ⁻ /I ₂ /I ₃ ⁻	0,74	8,93	8,93	58,48	3,83
IonFl-A	HMII/I ₂	0,70	2,36	2,36	82,08	1,36
IonFl -B	HMII/I ₂	0,70	2,19	2,19	88,08	1,36
IonFl2-A	PMII/I ₂	0,68	3,40	3,40	82,95	1,92

Die Effizienzen der DSSCs mit konventionellem Flüssigelektrolyten liegen hierbei mit 3 % bis 4 % deutlich über denen der DSSCs, die mit ionischen Flüssigkeiten befüllt sind und nur 1,4 % (HMII) bzw. 1,9 % (PMII) Effizienz liefern. Für die Langzeitmessung wurden danach alle Zellen für zunächst 18 Tage im Dunkeln gelagert, um die generelle Dichtigkeit der Zellversiegelung zu überprüfen. Abgesehen von einer Flüssigelektrolyt-Zelle haben alle Zellen diese Phase ohne größeren Effizienzverlust abgeschlossen. Im Anschluss wurde das System mit einer Lichtintensität von 750 W m^{-2} bei einer Temperatur von 75 °C bestrahlt und täglich die Leistung aller Zellen bestimmt. Hierbei zeigte sich, dass bereits nach einem Tag unter Bestrahlung alle auf konventionellen Flüssigelektrolyten basierenden Zellen aufgrund von Elektrolytverlust defekt waren. Lediglich die Zellen, die Elektrolyten aus ionischen Flüssigkeiten verwendeten, waren zu diesem Zeitpunkt noch funktionsfähig. Nach drei weiteren Tagen Bestrahlung zeigten jedoch auch diese Zellen nur noch eine Effizienz von weniger als 1 %. Die erhaltenen Ergebnisse sind grafisch in Abbildung 4.32 zusammengefasst.

Als Fazit der in diesem Kapitel dargestellten Experimente lässt sich festhalten, dass die verwendete Verkapselung (Thermoplast & Epoxidharzverklebung) zwar prinzipiell dicht ist, aber den erhöhten Ansprüchen durch thermische Belastung, vor allem bei

Verwendung eines flüchtigen Elektrolytsystems, nicht gewachsen ist. Für eine industrielle Verwertbarkeit ist dieses Versiegelungssystem also prinzipiell noch ungeeignet. Eine mögliche Alternative zu diesem System könnten glaslotbasierende Versiegelungen sein, wie sie etwa vom FRAUNHOFER ISE¹⁵⁸ erfolgreich eingesetzt werden. Solange die Versiegelung der Solarzellen nicht vollständig gewährleistet ist, sollte bei einer technischen Realisierung auf ionische Flüssigkeiten als Elektrolytsystem zurückgegriffen werden. Diese führen zwar prinzipiell zu niedrigeren Zelleffizienzen, dieser Nachteil wird aber durch die erhöhte Lebensdauer kompensiert.

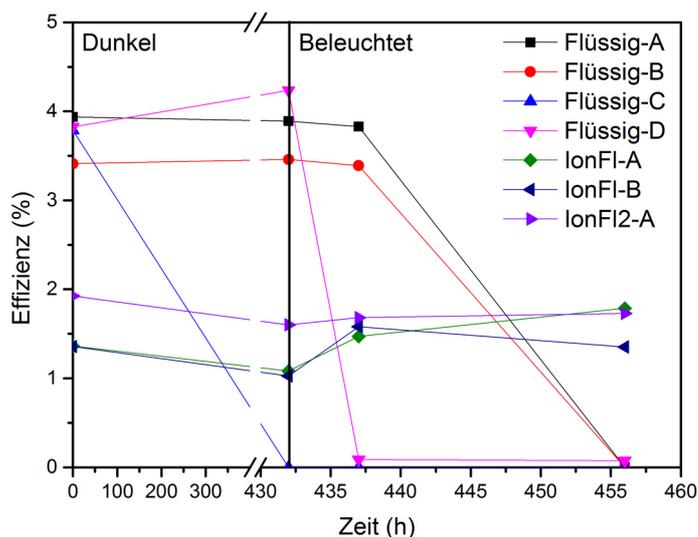


Abbildung 4.32: Effizienz und Lebensdauer von DSSCs mit variablen Elektrolytsystemen im Vergleich. Die Bestrahlung erfolgte bei einer Intensität von 750 W m^{-2} und einer Temperatur von $75 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.3 Realisierung eines DSSC-Dachziegel-Moduls

Alle bisher beschriebenen Arbeiten hatten zum Ziel, einen funktionsfähigen, einfachen Prototypen eines DSSC-Dachziegel-Moduls zu verwirklichen. Das in Kapitel 2.2.3 vorgestellte erste Konzept wurde dabei an die experimentell erhaltenen Ergebnisse angepasst und konnte hierdurch technisch realisiert werden. Das erhaltene System soll in diesem Kapitel kurz vorgestellt werden.

Ein grundlegendes Konzept dieser Arbeit war, dass die Ziegeloberfläche selbst als Elektrode eingesetzt werden sollte, anstatt nur einfach eine DSSC auf deren Oberfläche anzubringen. Dementsprechend war die Erzeugung einer elektrischen Leitfähigkeit auf dem Ziegel ein zentrales Problem, welches aber durch das in Kapitel 3.1 beschriebene Spray-Pyrolyse-Verfahren gelöst werden konnte. Zur Demonstration der Funktionsfähigkeit dieser Beschichtung wurde eine einfache LED-Schaltung konstruiert, in der die Keramik als Vorwiderstand eingesetzt wurde ($R=170\Omega$), dargestellt in der folgenden Abbildung:

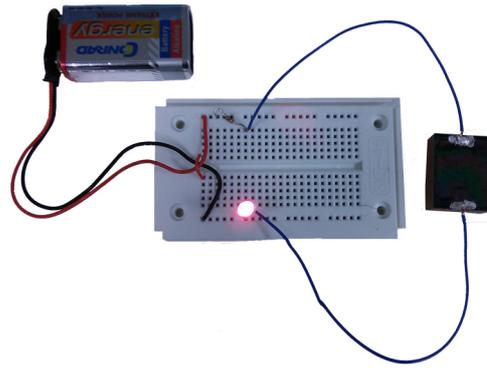


Abbildung 4.33: LED-Demonstrator zur Leitfähigkeit eines mit $W:SnO_2$ beschichteten Dachziegels. Der Ziegel wird in dieser Anordnung als Vorwiderstand der LED eingesetzt.

Auf Basis dieser Ziegelelektrode erfolgte dann die Konstruktion der DSSC, wobei das in Kapitel 2.2.3 beschriebene Konzept weitestgehend eingehalten wurde. Die praktische Realisierung ist in Kapitel 3.2.8 ausführlich beschrieben und soll an dieser Stelle nur kurz ausgeführt werden. Die folgende Abbildung zeigt ein Explosionsschema des konstruierten Prototypen, dessen Fotografie in Abbildung 4.35 dargestellt ist.

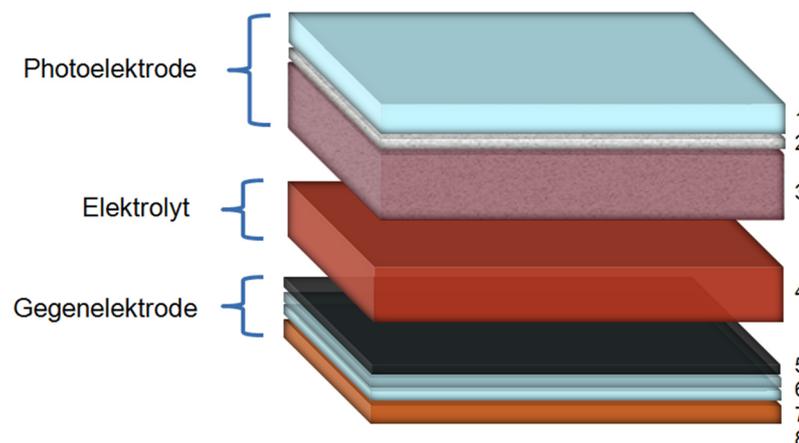


Abbildung 4.34: Explosionsschema des hergestellten DSSC-Dachziegel-Prototypen. Hier sind (1) das FTO-Glassubstrat, (2) die TiO_2 -Blockierschicht, (3) die poröse TiO_2 -Absorberschicht mit adsorbierten Farbstoff, (4) der Elektrolyt, (5) die katalytisch aktive Platinschicht, (6) die elektrisch leitfähige $W:SnO_2$ -Beschichtungen, (7) eine Glasschicht und (8) die Ziegeloberfläche.

Da der Ziegelprototyp zunächst auf Basis möglichst bekannter Elemente konstruiert werden sollte, wurden als Elektronenübertragungskatalysator Platin und als Elektrolyt ein bekannter Standard-Flüssigelektrolyt (siehe Kapitel 3.2.4) eingesetzt. Auch die Photoelektrode besteht im Wesentlichen aus den Komponenten, aus denen auch die konventionellen Glas-DSSCs konstruiert wurden (siehe Kapitel 3.2.2), mit dem einzigen Unterschied, dass das Loch zur Einfüllung des Elektrolyten durch die Photoelektrode gebohrt werden musste, was die Effizienz der Zelle etwas reduziert.

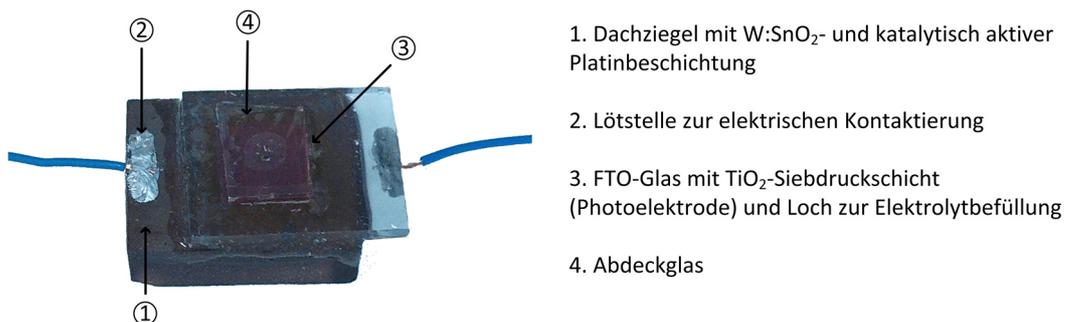


Abbildung 4.35: Fotografie des konstruierten DSSC-Dachziegel-Prototyps. Die Herstellung der Zelle erfolgte gemäß Abschnitt 3.2.8.

Die elektrochemische Charakterisierung des Prototyps erfolgte durch Aufzeichnung der in Abbildung 4.36 gezeigten Strom-Spannungs-Kennlinie. Die aus dieser Kennlinie abgeleiteten Solarzell-Kenngrößen sind in Tabelle 4.10 zusammengefasst. Wie erwartet sind Effizienz, Photostrom und Füllfaktor etwas geringer als bei vergleichbaren DSSCs (verglichen z.B. mit den in Tabelle 8.8 beschriebenen Kenngrößen), was auf die reduzierte Photoelektrodenfläche und höhere interne Widerstände der Ziegelelektrode zurückzuführen ist.

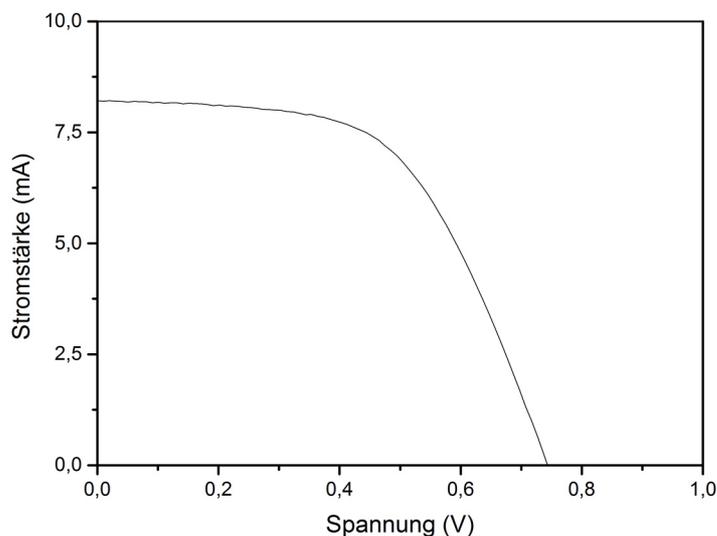


Abbildung 4.36: Strom-Spannungs-Kennlinie des hergestellten DSSC-Dachziegel-Prototypen. Die Herstellung der Zelle erfolgte gemäß Abschnitt 3.2.8, ihre elektrochemische Charakterisierung ist in Abschnitt 3.3.5 beschrieben.

Tabelle 4.10: Kenngrößen des hergestellten DSSC-Prototyps.

V_{OC} / V	I_{SC} / mA	$J_{SC} / mA \text{ cm}^{-2}$	$FF / \%$	$\eta / \%$
0,784	8,238	8,238	57,76	3,73

5 Diskussion

In diesem Kapitel werden die zuvor gewonnenen Erkenntnisse interpretiert und diskutiert. Der Kapitelaufbau orientiert sich dabei an dem des Ergebnisteils und behandelt zunächst in Abschnitt 5.1 die spray-pyrolytische Abscheidung von Zinn(IV)-oxidschichten. In Abschnitt 5.1.1 wird hierzu die große Bedeutung der Beschichtungsparameter für die Schichteigenschaften herausgearbeitet. Im Anschluss werden diese Untersuchungen in Abschnitt 5.1.2 auf dotierte TCO-Filme ausgedehnt. Da das Schichtwachstum eine zentrale Bedeutung für die Leitfähigkeiten der Beschichtungen hat, wird in Abschnitt 5.1.3 ein möglicher Schichtwachstumsmechanismus vorgeschlagen und diskutiert. Zum Abschluss dieses Kapitels werden in Abschnitt 5.2 die DSSC-bezogenen Erkenntnisse zusammengetragen und die Realisierbarkeit eines DSSC-Dachziegels erörtert.

5.1 Zinn(IV)-oxid

5.1.1 Spray-Pyrolyse

Für die Herstellung eines funktionsfähigen DSSC-Dachziegel-Prototyps war es zunächst notwendig, auf dessen Oberfläche eine elektrische Leitfähigkeit zu erzeugen. Als kostengünstiges und einfaches Verfahren wurde in dieser Arbeit die Spray-Pyrolyse eingesetzt, um elektrisch leitfähiges Zinn(IV)-oxid als Substrat für die DSSC zu erhalten. Im Allgemeinen sind die entscheidenden Qualitätsmerkmale einer TCO-Schicht deren spezifischer Widerstand und Transparenz. Da für die hier angedachte Anwendung die Transparenz nicht zwingend notwendig war, ist diese nach dem Widerstand zweitrangig.

Die Herstellung der Zinn(IV)-oxidschichten erfolgte unter Verwendung von ethanolischen Zinnlösungen, wobei als Zinnlieferanten Zinn(II)-chlorid Dihydrat, Zinn(IV)-chlorid und Zinn(IV)-chlorid Pentahydrat eingesetzt wurden. Hierbei wiesen die in Abschnitt 4.1.1 aufgeführten Zinn(IV)-basierten Beschichtungen Flächenwiderstände im Bereich von 60 bis 80 $\Omega \square^{-1}$ auf und lagen damit insgesamt in einer ähnlichen Größenordnung. Deutlich höhere Flächenwiderstände (etwa 100 $\Omega \square^{-1}$) ergaben sich bei Verwendung von Zinn(II)-chlorid als Precursorverbindung. Bei der Pyrolyse wird das Zinn(II)-salz zunächst mit Luftsauerstoff zu Zinn(IV) oxidiert und dann als Zinn(IV)-oxid auf dem Substrat abgeschieden. Entsprechende Beobachtungen sind auch in der Literatur beschrieben, dort wird bei Verwendung von SnCl_2 die Ausbildung einer feiner strukturierten Oberfläche als bei SnCl_4 berichtet.¹⁵⁹ Aufgrund einer höheren Anzahl von Kristallit-Kristallit-Übergängen, die für freie Ladungsträger Hindernisse darstellen, nimmt der Flächenwiderstand dieser Materialien zu. Darüber hinaus bildet Zinn(II)-chlorid in Ethanol Polymere aus, die in Verdacht stehen, sich bei der Pyrolyse nur langsam zu zersetzen und so die Abscheidungsrate zu senken.¹³¹ Die folgende Abbildung zeigt die Strukturformel dieses Polymers:

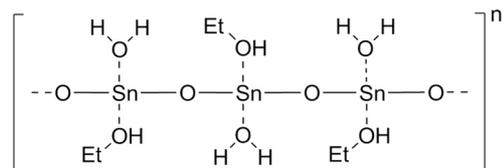


Abbildung 5.1: Mögliche Strukturformel des von Zinn(II)chlorid Dihydrat in Ethanol ausgebildeten Polymers, adaptiert nach SMITH *et al.*¹³¹

Die Verwendung von Zinn(IV)-chlorid führt zur Ausbildung größerer Kristallite, eine Beobachtung, die auch durch eigene rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen bestätigt werden konnte (siehe hierzu Abbildung 4.21).

Neben der Art der Zinnquelle wurde auch deren Konzentration in der Vorläuferlösung variiert. Hierbei war anzunehmen, dass mit steigender Konzentration des Zinn(IV)-chlorides die Abscheidungsrate steigt und damit der Flächenwiderstand sinkt. Diese Erwartungen erfüllten die in Abbildung 4.2 aufgeführten eigenen Ergebnisse nur zum Teil. Bei Konzentrationen $< 0,25 \text{ mol L}^{-1}$ sank der Flächenwiderstand zunächst mit zunehmender Zinnkonzentration in der Lösung von ca. $325 \text{ } \Omega \text{ } \square^{-1}$ auf etwa $50 \text{ } \Omega \text{ } \square^{-1}$. Bei Konzentrationen oberhalb von $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ änderte sich der Flächenwiderstand jedoch nicht mehr signifikant. Eine Erklärung für dieses Verhalten könnte eine mögliche Übersättigung der Atmosphäre in unmittelbarer Substratnähe sein. Dies würde dazu führen, dass das abgeschiedene Material aufgrund eines Precursorüberangebots in der direkten Umgebung nicht schnell genug kristallisieren könnte und sich amorph abscheiden würde. In diesem Fall würde sich auch die Leitfähigkeit der Beschichtung nicht weiter verbessern. Eine Unterstützung für diese These ist auch der optische Eindruck der Filme, da deren Transparenz mit steigender Konzentration merklich abnahm. Auch in der Literatur sind entsprechende Beobachtungen zu finden. MOHOLKAR *et al.* beschreiben beispielsweise ebenfalls, dass zwar die Abscheidungsrate bis zu einer Konzentration von ca. $1,3 \text{ mol L}^{-1}$ weiter zu-, der Flächenwiderstand der Beschichtung jedoch nicht weiter abnimmt. Als Erklärung wird hier ebenfalls eine Übersättigung und zusätzlich eine mögliche Verknappung von Luftsauerstoff im Abscheidungsbereich aufgeführt.¹⁶⁰

Neben der Konzentration des Zinn(IV)-chlorids in der Vorläuferlösung hatte auch deren Alterungsdauer einen Einfluss auf den Flächenwiderstand. In entsprechenden Alterungsuntersuchungen wurde festgestellt, dass Lösungen mit Alterungszeiten oberhalb von 6 Stunden Beschichtungen mit geringeren Flächenwiderständen erzeugten als unmittelbar nach der Synthese aufgesprühte Schichten (siehe hierzu Abbildung 4.3). Mögliche Ursache für diese Beobachtung könnte die Ausbildung der Komplexe $\text{SnCl}_4 \cdot 2 \text{ EtOH}$ bzw. $\text{SnCl}_4 \cdot 4 \text{ EtOH}$ sein, wie sie auch von SMITH *et al.* beschrieben ist.¹³¹ Eventuell findet auch eine teilweise Hydrolyse des Zinn(IV)-chlorids mit im Lösungsmittel (in Spuren) enthaltenem Wasser statt, allerdings ließen sich diese Vermutungen bisher nicht belegen.

Einen besonders starken Einfluss auf den Flächenwiderstand von Zinn(IV)-oxidschichten hat die Abscheidungstemperatur. In dieser Arbeit wurden Filme untersucht, die im Temperaturbereich von $380 \text{ } ^\circ\text{C}$ bis $460 \text{ } ^\circ\text{C}$ abgeschieden wurden

(siehe Abbildung 4.4), wobei sich der Flächenwiderstand um fast eine Größenordnung änderte. Unterhalb von 380 °C waren die Widerstände der erzeugten Filme bereits so hoch ($R > 20\text{M}\Omega \square^{-1}$), dass mit dem eingesetzten Vierpunktmesssystem keine Bestimmung des Flächenwiderstandes mehr erfolgen konnte. Das Minimum des Flächenwiderstandes lag bei etwa 450 °C, bei noch höheren Temperaturen stieg dieser wieder an. Dieses Verhalten wird auch in der Literatur beschrieben und wurde von DUTTA *et al.* mit Hilfe von HALL-Messungen eingehender untersucht.⁹⁵ Die folgende Abbildung zeigt die Entwicklung des spezifischen Widerstandes als Funktion der Abscheidungs-temperatur nach DUTTA *et al.*:

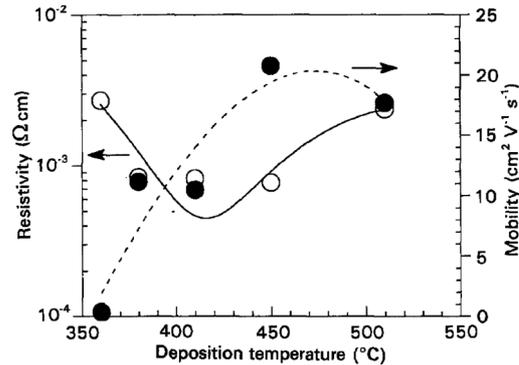


Abbildung 5.2: Entwicklung des spezifischen Widerstandes und der Ladungsträgermobilität als Funktion der Abscheidungs-temperatur nach DUTTA *et al.* am Beispiel eines FTO-Films. Auszug aus DUTTA *et al.*, Copyright CHAPMAN & HALL (1995).⁹⁵

Der selbst gemessene Verlauf des spezifischen Widerstandes entspricht in etwa dem in Abbildung 5.2 gezeigten Verlauf des Flächenwiderstandes. Letzterer durchläuft sein Minimum allerdings bei etwas niedrigeren Temperaturen, was vermutlich durch die indirekte Art der Temperaturmessung bedingt ist (in dieser Arbeit erfolgte die Temperaturmessung direkt auf dem Substrat durch ein Pyranometer, nach DUTTA *et al.* erfolgte sie durch ein Thermoelement im Ofen). Generell ist der spezifische Widerstand eines Materials bestimmt durch die Dichte der Majoritätsladungsträger und deren Mobilität (siehe hierzu Gleichung (2)). Die Ladungsträgermobilität nimmt nach DUTTA *et al.* bis zu einer Temperatur von ca. 450 °C stetig zu.⁹⁵ Begründet ist dies im verbesserten Schichtwachstum und der Ausbildung größerer Kristallite bei Temperaturen >410 °C. Unterhalb von 410 °C erfolgt die Materialabscheidung überwiegend in amorpher Form.⁹⁵ Die Ladungsträgerkonzentration in SnO_2 wird maßgeblich durch die intrinsische Sauerstofffehlstellenkonzentration bzw. die Konzentration eines extrinsischen Dotanden bestimmt. Bei Temperaturen oberhalb von 500 °C nimmt die Fehlstellenkonzentration aufgrund einer besseren und nahezu stöchiometrischen Abscheidung des SnO_2 dramatisch ab, was auch mit einem Absinken des spezifischen Widerstandes einhergeht.^{95,161} Als Konsequenz wird der in Abbildung 5.2 dargestellte Verlauf für den spezifischen Widerstand erhalten, der sich (unter Annahme einer konstanten Schichtdicke) auch auf die in dieser Arbeit erhaltenen Flächenwiderstände (siehe Abbildung 4.4) übertragen lässt.

Prinzipiell verhält sich eine TCO-Dünnschicht wie ein dünner elektrischer Leiter, dessen elektrischer Widerstand vor allem durch die Leiterdicke bestimmt ist. Aus

mathematischer Sicht ist gemäß Gleichung (35) zu erwarten, dass die Abnahme des Flächenwiderstandes als Funktion der Schichtdicke einem hyperbolischen Verlauf folgt. Entsprechende Untersuchungen wurden auch in dieser Arbeit an undotierten SnO₂-Schichten durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 4.8 zusammengefasst. Es zeigte sich, dass der Flächenwiderstand etwas langsamer absank, als es nach dem in Gleichung (41) angegebenen mathematischen Zusammenhang zu erwarten wäre:

$$\text{Erwarteter Zusammenhang:} \quad R_{Sq_{\square}} = \frac{\rho}{d} = \rho \cdot d^{-1,000} \quad (41)$$

Wird der tatsächliche Funktionsverlauf unter Verwendung einer empirischen Funktion angepasst, ergibt sich die folgende Beziehung:

$$\text{Empirischer Zusammenhang:} \quad R_{Sq_{\square}} = 748516 \, \Omega \, \text{nm}^{1,375} \cdot d^{-1,375} \quad (42)$$

Die logische Schlussfolgerung aus dieser Beobachtung ist, dass der spezifische Widerstand (der typischerweise eine Materialkonstante ist) nicht konstant ist und sich mit steigender Schichtdicke verändert. Wird der spezifische Widerstand als Funktion der Schichtdicke aufgetragen, bestätigt sich diese Theorie. Die entsprechenden Messungen sind in Abbildung 4.9 dargestellt und zeigen, dass der spezifische Widerstand mit zunehmender Schichtdicke deutlich absinkt. Die folgende Gleichung zeigt die zugehörige Anpassungsfunktion:

$$\rho = 0,109 \, \Omega \, \text{nm}^{1,43} \cdot d^{-0,43} \quad (43)$$

Die möglichen Einflussgrößen auf den spezifischen Widerstand sind Gleichung (2) zur Folge die Ladungsträgerbeweglichkeit und die Ladungsträgerdichte des Materials. Eine Änderung der Ladungsträgerdichte ist mit steigender Schichtdicke unwahrscheinlich, da sich die chemische Zusammensetzung des Materials nicht ändern sollte. Folglich muss eine erhöhte Ladungsträgerbeweglichkeit die Ursache für das Absinken des spezifischen Widerstandes sein. Gemäß Gleichung (44) ist die Ladungsträgerbeweglichkeit μ in Halbleitern (neben der konstanten Ladung des Elektrons e) abhängig von der Relaxationszeit τ und der effektiven Ladungsträgermasse m^* .

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*} \quad (44)$$

Die Relaxationszeit, die die durchschnittliche Zeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Streueignissen beschreibt, wird durch unterschiedliche Faktoren beeinflusst. Einen besonders großen Einfluss haben Defekte in der Kristallstruktur des TCOs, wie beispielsweise Korngrenzen. Diese bilden in ihrer unmittelbaren Umgebung eine Raumladungszone aus, deren elektrisches Feld auf die Ladungsträger des TCOs einwirkt und hierdurch in ihrer Bewegung behindert. Ähnlich verhält es sich bei Dotierungen mit ionisierten Fremdatomen, die ein elektrostatisches Feld ausbilden, welches ebenfalls mit bewegten Ladungsträgern wechselwirkt. Zusätzlich sei noch die Streuung an Phononen (Gitterschwingungen) erwähnt, die ebenfalls eine Änderung des elektrischen Feldes innerhalb des Kristalls bewirken.³¹ INGRAM *et al.* haben darüber hinaus eine strukturelle Einflussgröße identifiziert. Demnach erfolgt der Ladungstransport in n-Halbleitern vor allem durch unbesetzte s-Orbitale von

benachbarten Kationen. Dies führt dazu, dass vor allem Materialien mit oktaedrisch koordinierten Kationen (wie CdO, In₂O₃ und SnO₂), die ecken- und kantenverknüpfte Strukturen ausbilden, gute Leitfähigkeiten aufweisen. Dotierungen mit Fremdatomen und Defekte im Kristallgitter führen zu einer Aufweitung dieser Strukturen und behindern dadurch eine optimale Überlappung der s-Orbitale und damit die elektrischen Leitfähigkeit.^{162,163}

Diese Effekte wirken sich insgesamt negativ auf die Ladungsträgerbeweglichkeit innerhalb eines Halbleiters aus, wobei bei den in dieser Arbeit hergestellten Materialien vor allem die Schichtqualität und die damit einhergehende Defektdichte die zentrale Rolle einnehmen sollte. Um diese Theorie zu überprüfen wurden umfangreiche röntgenstrukturanalytische und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt, deren Ergebnisse in Abschnitt 5.1.3 eingehender diskutiert werden.

5.1.2 Dotierung

Die Dotierung von Halbleitern ist ein in der Dünnschichttechnologie weit verbreitetes Verfahren, um Materialien mit spezifischen elektrischen Eigenschaften zu erzeugen. In der Regel stehen diese Eigenschaften in direktem Zusammenhang mit der elektronischen Struktur des hergestellten Materials und lassen sich je nach Dotiergrad einstellen. Die Wahl der möglichen Dotanden ist hierbei beschränkt, denn sie müssen nicht nur eine geeignete elektrische Struktur aufweisen, sondern sollten auch über ähnliche Ionenradien wie der Gitterbildner verfügen, um dessen Kristallstruktur nicht unnötig zu verzerren. In dieser Arbeit kamen als etablierte Dotanden die Ionen Antimon(III) und Antimon(V) zum Einsatz, die die Positionen des Zinn(IV)-ions im Gitternetz des Zinn(IV)-oxids einnehmen. Angelehnt an eine Arbeit von KURZ *et al.* wurden zusätzlich einige weniger bekannte Dotanden, wie Niob(V), Tantal(V) und Wolfram(VI) untersucht.⁹ Die folgende Tabelle zeigt eine Übersicht der Ionenradien aller untersuchten Dotanden:

Tabelle 5.1: Übersicht über die effektiven Ionenradien der untersuchten Dotanden und des Zinn(IV)-ions.^{9,164}

Ion	Oxidationsstufe	Ionenradius / pm
Sn	IV	69
Sb	IV	76
	V	60
Ta	V	64
Nb	V	64
W	VI	60

Gegenüber den letztgenannten Dotanden hat Antimon den Nachteil, dass es bereits umfassend erforscht ist und damit nur noch wenig Verbesserungspotential für Weiterentwicklungen bietet. Darüber hinaus steht es im Verdacht kanzerogen zu sein und ist damit für technische Anwendungen nur eingeschränkt einsetzbar. Die unbekannteren Dotanden Tantal, Niob und Wolfram sind dahingehend unbedenklich und weniger umfassend erforscht.⁹

Im Experiment zeigen alle der hier beschriebenen Dotanden einen positiven Einfluss auf den Flächenwiderstand sowie auf den spezifischen Widerstand der erzeugten Dünnschichten (siehe hierzu Abschnitt 4.1.3). Die mit Antimon(V) dotierten Materialien liefern die Beschichtungen mit den niedrigsten Flächenwiderständen. Dies war zu erwarten, da Antimon(V) dafür bekannt ist, beim Einbringen in das Zinn(IV)-oxidgitter zusätzliche Leitungsbandelektronen bereitzustellen und so die Ladungsträgerdichte des Materials zu erhöhen.¹³⁵ Dies gilt allerdings nur für Dotiergrade bis 3 %. Bei höherem Antimonanteil kommt es durch Reduktion zur Ausbildung von signifikanten Mengen Antimon (III), das wiederum durch Ausbildung von Trapzuständen die Leitungsfähigkeit des Materials herabsetzt. Dieses Gleichgewicht ist auch dafür verantwortlich, dass in dieser Arbeit hergestellte mit Antimon(III) dotierte Beschichtungen vergleichsweise niedrige Widerstände aufweisen. Obwohl in diesem Fall Antimon(III) als Dotand eingesetzt wurde, liegt ein Gleichgewicht zwischen Antimon(III) und Antimon(V) vor, wobei der geringe Antimon(V)-Anteil bereits ausreicht, um die Ladungsträgerdichte des Materials deutlich zu erhöhen.^{9,135} Beschichtungen, die mit Tantal(V), Niob(V) oder Wolfram(VI) dotiert sind, weisen etwas höhere, aber zueinander ähnliche Flächenwiderstände mit ansteigenden Schichtdicken auf. KURZ *et al.* erklären dies damit, dass diese Dotanden nicht, wie es beim Antimon(V) der Fall ist, die Ladungsträgerkonzentration des Halbleiters erhöhen, sondern die Ladungsträgerbeweglichkeit des Materials verbessern.⁹ Entsprechende, im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte, spektroskopische Untersuchungen unterstützen diese Annahme.

Wird zusätzlich die Schichtdicke der hergestellten Filme in die Überlegungen einbezogen, lässt sich der spezifische Materialwiderstand als Funktion der Schichtdicke berechnen (siehe hierzu Abbildung 4.11). Die hierbei erhaltenen Widerstände folgen der zuvor beschriebenen Reihung der Flächenwiderstände und liegen dabei in der Größenordnung von $10^{-3} \Omega \text{ cm}$. Zusätzlich ist zu beobachten, dass alle betrachteten spezifischen Widerstände mit ansteigender Schichtdicke absinken. Dies ist möglicherweise eine Folge von erhöhten Ladungsträgermobilitäten, wie sie auch von KIM *et al.* beschrieben werden. Hier wird angenommen, dass mit ansteigender Schichtdicke die zunächst kleinen Kristallite wachsen und dadurch die Dichte von Korngrenzen im Material abnimmt. Da Korngrenzen den Ladungstransport in der Schicht behindern, steigt als Konsequenz die Ladungsträgermobilität.¹⁶⁵ Um diese Vermutung zu belegen, wurden im Rahmen dieser Arbeit umfangreiche transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt, die in Abschnitt 4.1.6 zusammengefasst und in Abschnitt 5.1.3 diskutiert werden.

Neben den elektrischen Eigenschaften sind für TCOs vor allem die optischen Eigenschaften ein wichtiges Qualitätsmerkmal. In Abhängigkeit von der Schichtdicke wurde deshalb für alle hergestellten Materialien die optische Transmission bestimmt und in Abschnitt 4.1.4 zusammengefasst. Für alle Materialien zeigte sich hierbei ein linearer Zusammenhang zwischen der Transmissionsabnahme und der Schichtdicke der hergestellten Filme, wobei lediglich eine Antimon(III)-dotierung zu einer signifikanten Veränderung des Transmissionsverhaltens führte. Abgesehen von Antimon(III) lag die Transmissionsabnahme (im Wellenlängenbereich von 380 bis 800 nm) für alle Dotanden

bei etwa 2 bis 3 % pro 100 nm Schichtdicke. Die Transmission Antimon(III)-dotierter Filme sank allerdings mit über 4 % pro 100 nm Beschichtung deutlich stärker. Zusätzlich zeigt sich bei Betrachtung der Filme, sowohl spektroskopisch (siehe Abbildung 4.15), als auch mit dem bloßen Auge, neben der reduzierten Transparenz eine deutliche bläulich-graue Färbung. Wie bereits zu Beginn dieses Abschnitts erwähnt, bildet sich bei Dotierung mit Antimon(III) durch Oxidation gleichzeitig in geringen Mengen auch Antimon(V).⁹ Zwischen Antimon(III) und Antimon(V) ist die Übertragung von Elektronen möglich, wobei die optische Absorption dieses Ladungsträgerüberganges die Schwarzfärbung des Materials begründet. Dieser Effekt ist unter anderem auch zu beobachten, wenn ein Gemisch von Antimon(III)-chlorid und Antimon(V)-chlorid in Salzsäure betrachtet wird. Die entsprechende Lösung ist aufgrund des erwähnten Elektronentransfers tiefschwarz gefärbt.¹⁶⁶

Aus den durchgeführten Transmissionsmessungen lassen sich zusätzlich Erkenntnisse zur elektronischen Struktur der hergestellten Materialien gewinnen. Hierzu wird der TAUC-Plot auf das Transmissionsspektrum des Materials angewendet und so die Berechnung der optischen Materialbandlücke ermöglicht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden in Tabelle 4.6 zusammengefasst und stimmen gut mit publizierten Bandlückenenergien überein. So liegt die Bandlücke für undotiertes Zinn(IV)-oxid nach ELLMER *et al.* bei etwa 3,6 eV (bei 300 K), die hier experimentell bestimmte Bandlücke ist mit 3,9 eV etwas größer. Diese Beobachtung lässt sich jedoch mit einer erhöhten Sauerstofffehlstellenkonzentration (und damit Ladungsträgerdichte) des betrachteten Materials erklären.¹⁰ Dieses, als BURSTEIN-MOSS-Effekt bekannte Phänomen tritt in dotierten Halbleitersystemen dann auf, wenn die unteren Leitungsbandniveaus durch freie Ladungsträger besetzt sind. Gleichzeitig ist es ein Beweis für eine erhöhte Ladungsträgerdichte (siehe hierzu Abschnitt 2.1.2 und Abbildung 5.3).^{37,38} Die Bandlückenenergien der mit Tantal, Niob und Wolfram dotierten Filme sind verglichen mit undotiertem Zinn(IV)-oxid ähnlich groß und liegen im Bereich von 4 bis 4,1 eV. Bei Dotierung mit Antimon(III) und Antimon(V) wird die optische Bandlücke des Zinn(IV)-oxids deutlich aufgeweitet, hierbei werden Bandlückenenergien von 4,33 eV bzw. 4,22 eV gemessen. In Abbildung 5.3 ist eine schematische Darstellung der elektronischen Strukturen von undotiertem und Antimon(V)-dotiertem Zinn(IV)-oxid gezeigt.

Die freien Ladungsträger eines dotierten Halbleitersystems lassen sich auch als freies Elektronengas (bzw. Plasma) beschreiben, das unter Bestrahlung mit Licht einer bestimmten Frequenz oszilliert. Die Frequenz ω_P dieser Oszillation ist unter anderem abhängig von der Ladungsträgerdichte des untersuchten Materials und ist gemäß Gleichung (45) wie folgt definiert:

$$\omega_P = \sqrt{\frac{n_e e^2}{\varepsilon_0 m_e}} \quad (45)$$

Hier ist n_e die Elektronendichte, e die Elementarladung des Elektrons, ε_0 die elektrische Feldkonstante und m_e die Elektronenmasse. Spektroskopisch äußert sich dieses Verhalten als Strahlungsreflexion im nahen Infrarotbereich des Lichtes, wobei sich die Reflexionskante mit steigender Ladungsträgerdichte zunehmend in den sichtbaren

Wellenlängenbereich verschiebt.^{23,36,139} Die in Abbildung 4.15 dargestellten Transmissionsspektren zeigen dieses Verhalten. Vor allem die Reflexionskanten der mit Antimon(V) und Antimon(III) dotierten Materialien sind deutlich in den sichtbaren Bereich verschoben, wobei die Transmission der Antimon(III)-haltigen Filme hier bereits generell sehr niedrig ist. Noch deutlicher sichtbar wird dieser Effekt bei Betrachtung des Materialabsorptionskoeffizienten als Funktion der eingestrahlt Lichtenergie (siehe Abbildung 4.15). In dieser Darstellung äußert sich das Einsetzen der Plasmareflexion als starker Anstieg des Absorptionskoeffizienten bei niedrigen Lichtenergien. Hierbei zeigen sowohl undotiertes, als auch Niob-, Tantal- und Wolfram-dotiertes Zinn(IV)-oxid einen nahezu identischen Anstieg, was bedeutet, dass auch die Ladungsträgerdichte in diesen Materialien annähernd gleich ist. Antimon(III)- und Antimon(V)-dotierte Filme zeigen, wie es bereits die aufgeweitete Bandlücke dieser Materialien vermuten lässt, einen Anstieg des Absorptionskoeffizienten bei höheren Energien. Die Annahme einer erhöhten Ladungsträgerdichte in den antimondotierten Materialien ist damit bestätigt.

Damit unterstützen die Ergebnisse dieser Arbeit die Theorie von KURZ *et al.*, wonach lediglich eine Dotierung mit Antimon(III) bzw. Antimon(V) die Dichte der freien Ladungsträger beeinflusst.⁹ Da aber bei allen dotierten Materialien der spezifische Widerstand gegenüber undotiertem Zinn(IV)-oxid abgesenkt ist, muss in diesen Fällen zwangsläufig eine bessere Ladungsträgerbeweglichkeit vorliegen. Da diese stark mit den strukturellen Materialeigenschaften verknüpft ist, wurden im Rahmen dieser Arbeit umfangreiche röntgenstrukturanalytische und elektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt, deren Ergebnisse im folgenden Abschnitt diskutiert werden.

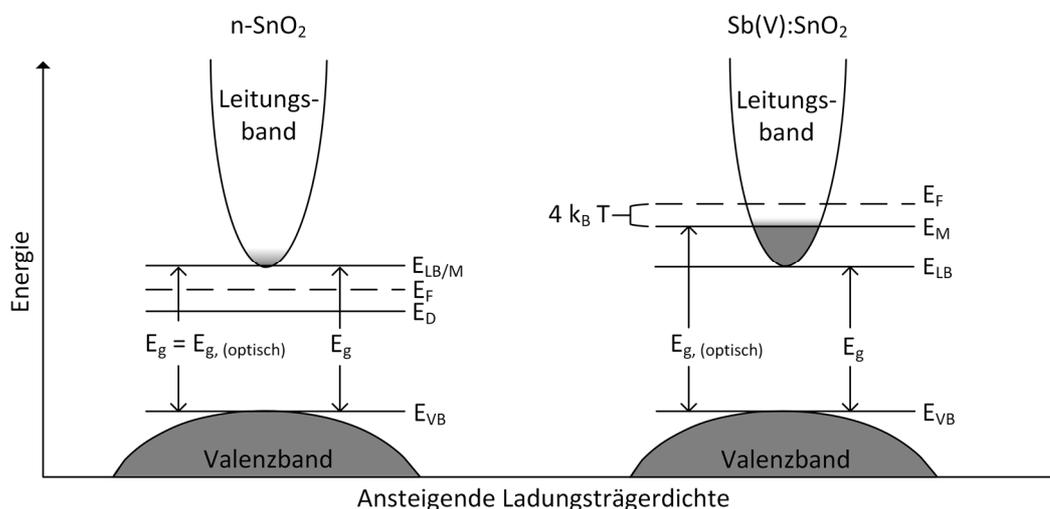


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung der elektronischen Strukturen von undotiertem Zinn(IV)-oxid (links) und von antimondotiertem Zinn(IV)-oxid (rechts) mit Vergrößerung der optischen Bandlücke durch den BURSTEIN-MOSS-Effekt. Hierbei ist E_{LB} das Energieniveau des Leitungsbandes, E_{VB} das Energieniveau des Valenzbandes, E_F das FERMINiveau, E_g die Bandlückenenergie, k_B die BOLTZMANN-Konstante, E_D das Defektniveau von Sauerstofffehlstellen und E_M das niedrigste unbesetzte Energieniveau.

5.1.3 Phasenanalyse und Beschichtungswachstum

Die bis zu diesem Abschnitt diskutierten Ergebnisse legen nahe, dass es im Laufe der Dünnschichtabscheidung zu Veränderungen in der Kristallstruktur und damit einhergehend in der Beweglichkeit von Ladungsträgern innerhalb des Zinn(IV)-oxids kommt. Um diese Vermutung zu überprüfen, wurden zunächst röntgenstrukturanalytische Untersuchungen an allen hergestellten Materialien durchgeführt. Hierbei zeigte sich, dass das abgeschiedene Zinn(IV)-oxid ausschließlich im tetragonalen Rutilstrukturtyp kristallisiert ist. Die Dotierung mit Antimon(III) (sowie ggf. auch mit Antimon(V)) führt zusätzlich zur Ausbildung einer Sb_2O_3 -Mischphase, wobei tantal-, niob- und wolframdotierte Materialien keine Reflexe aufweisen, die entsprechenden Mischphasen zuzuordnen sind (siehe hierzu Abbildung 4.16 und Abbildung 4.17).¹⁴¹ Zusätzlich waren alle erhaltenen Materialien stark (200)-orientiert, wobei diese Orientierung abhängig von der Schichtdicke des Materials ist (siehe Abbildung 4.18). Unter Berechnung des Materialtexturkoeffizienten lässt sich diese Entwicklung sehr gut grafisch darstellen (siehe Abbildung 4.19) und es wird deutlich, dass die Orientierung bis zu einer Schichtdicke von ca. 500 nm zunimmt und in erster Linie zu Lasten der (101)-Kristallebene erfolgt. Das Phänomen eines gerichteten Wachstums bei spray-pyrolytisch abgeschiedenen Zinn(IV)-oxidschichten ist auch in der Literatur beschrieben, wobei die Art der erhaltenen Orientierung abhängig von unterschiedlichen Faktoren ist.¹⁶⁷⁻¹⁶⁹ Eine zentrale Rolle spielt die zinnhaltige Verbindung, die bei der Pyrolyse zersetzt wird. Die Verwendung von Zinn(IV)-chlorid führt in der Regel immer zur Ausbildung von (200)-orientierten Filmen.^{131,168,170} Wird allerdings Zinn(II)-chlorid als Vorläuferverbindung eingesetzt, so bilden sich Filme mit bevorzugter (110)-Orientierung. THANGARAJU *et al.* führen dieses Verhalten auf die Ausbildung des in Abbildung 5.1 dargestellten Zinn(II)-Polymers zurück.¹⁶⁸ Die Bildung dieses Polymers wurde auch von SMITH *et al.* als entscheidender Faktor beschrieben, da es die Geschwindigkeit der Schichtbildung verringert und hierdurch die Materialorientierung beeinflusst.¹³¹ Auch die Temperatur bei der Abscheidung und die Eduktkonzentration sind von Bedeutung für die später erhaltene Orientierung, da die Temperatur die Abscheidungsrate und die Kristallinität des Materials beeinflusst und die Vorläuferkonzentration die Sättigung in der Pyrolysezone bestimmt.¹⁶⁷ Der Einfluss der SnCl_4 -Sättigung wurde unter anderem von FUJIMOTO *et al.* untersucht, die auf einem Glassubstrat in Abhängigkeit von der Entfernung zur Sprühdüse an verschiedenen Stellen unterschiedliche Materialorientierungen nachgewiesen haben. Dies wurde darauf zurückgeführt, dass in Bereichen mit einer hohen SnCl_4 -Sättigung (also in der Nähe der Sprühdüse) bevorzugt Material mit (200)-Orientierung gebildet wird, am Rand des Substrates jedoch eine (002)-Orientierung als bevorzugte Wachstumsrichtung überwiegt.¹⁷¹ Anlehnend an die Arbeiten von FUJIMOTO *et al.* beschreiben MURAKAMI *et al.* den Mechanismus des orientierten Schichtwachstums mit den folgenden drei Schritten: Zunächst erfolgt während der Pyrolyse eine unorientierte Keimbildung auf dem Glassubstrat (Abbildung 5.4, a)), die im weiteren Beschichtungsverlauf zu orientierten Kristalliten in der Größe von 30 bis 60 nm heranwachsen (Abbildung 5.4, b)) und schließlich zu säulenartigen, senkrecht zum Substrat orientierten Kolumnen zusammenwachsen (Abbildung 5.4, c)).¹⁶⁹

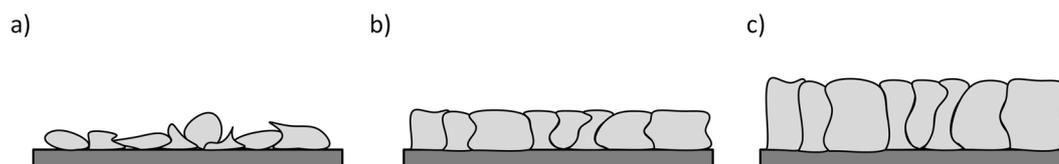


Abbildung 5.4: Schematische Darstellung des Schichtwachstums einer spray-pyrolytisch abgeschiedenen Zinn(IV)-oxidschicht mit a) Keimbildung, b) orientiertem Keimwachstum und c) kolumnarem Schichtwachstum.¹⁶⁹

Der von MURAKAMI *et al.* vorgeschlagene Mechanismus stimmt mit den in dieser Arbeit gemachten Beobachtungen überein. Die im Folgenden diskutierten Ergebnisse elektronenmikroskopischer Untersuchungen werden verdeutlichen, wieso dies der Fall ist.

Wird der Flächenwiderstand einer TCO-Beschichtung als Funktion ihrer Schichtdicke gemessen, so ist generell eine Abnahme des Messwertes mit zunehmender Schichtdicke zu erwarten.¹⁷² Dieser Zusammenhang folgt dabei einem hyperbolischen Funktionsverlauf, der in Gleichung (35) beschrieben ist. Bei entsprechenden Messungen im Rahmen dieser Arbeit war der beobachtete Verlauf allerdings weniger stark ausgeprägt (siehe Abschnitt 5.1.1), was nahelegt, dass sich der spezifische Widerstand des Materials mit der Schichtdicke verändert. Der spezifische Widerstand eines Materials ist wiederum maßgeblich mit der Ladungsträgerbeweglichkeit und deshalb mit der Art und Dichte möglicher Defekte verknüpft. Aus diesem Grund wurde zunächst rasterelektronenmikroskopisch untersucht, wie sich die Beschichtungsmorphologie mit steigender Schichtdicke verändert. Hierbei zeigten dünnere Zinn(IV)-oxidfilme (500 nm) zunächst eine Vielzahl relativ kleiner Kristallite (in der Größenordnung von ca. 40 nm), die mit steigender Beschichtungszeit deutlich wuchsen und bei Schichtdicken von ca. 4 μm bereits eine Größe von etwa 300 nm aufwiesen. Bei geringeren Schichtdicken waren zusätzlich kleine Erhebungen zu erkennen, die vermutlich bei der Pyrolyse statistisch verteilt auf dem Substrat abgeschieden wurden. Diese Erhebungen wuchsen zu großen Schichtdicken völlig in die Beschichtung mit ein. Prinzipiell ist für eine spray-pyrolytische Beschichtung auch eine partikuläre Materialabscheidung denkbar (siehe Abbildung 3.1). Die durchgeführten Untersuchungen belegen aber eindeutig eine Keimbildung mit anschließendem Wachstum und bestätigen damit den von MURAKAMI *et al.* vorgeschlagenen Mechanismus.¹⁶⁹ Typischerweise erfolgt dabei das Schichtwachstum in Kolumnen, also unter Ausbildung von säulenförmigen Kristalliten, die senkrecht zum Substrat in die Höhe wachsen. In der in Abbildung 4.23 b) dargestellten rasterelektronenmikroskopischen Querschnittsaufnahme lassen sich diese Kolumnen erahnen, in der transmissionselektronenmikroskopischen Dunkelfeldaufnahme in Abbildung 5.6 sind sie deutlich zu erkennen.

Neben der Schichtdicke scheinen auch die eingesetzten Dotanden einen Einfluss auf die Oberflächenmorphologie zu haben. Die Ergebnisse der entsprechenden Untersuchungen sind in Abbildung 4.22 (Spray-Pyrolyse) bzw. Abbildung 8.18 (Ultraschall-Spray-Pyrolyse) zusammengefasst. Diese Ergebnisse legen nahe, dass es bei einer Dotierung mit Antimon zur Ausbildung von etwas kleineren und feiner abgegrenzten Kristalliten

kommt, als es ohne Dotand der Fall ist. Eine mögliche Ursache für dieses Verhalten könnte die Anreicherung von Antimon an den Kristallitgrenzflächen während des Schichtwachstums sein. Entsprechende Untersuchungen wurden von MCGINLEY *et al.* durchgeführt, indem sie partikuläres Sb:SnO₂ herstellten und dabei eine Anreicherung von Sb(III) an der Partikelgrenzfläche feststellten.¹⁷³ Der entsprechende Mechanismus des Schichtwachstums in Anwesenheit von Antimon ist in der folgenden Abbildung dargestellt, wohingegen Abbildung 5.4 die Schichtbildung in Abwesenheit von Antimon zeigt.

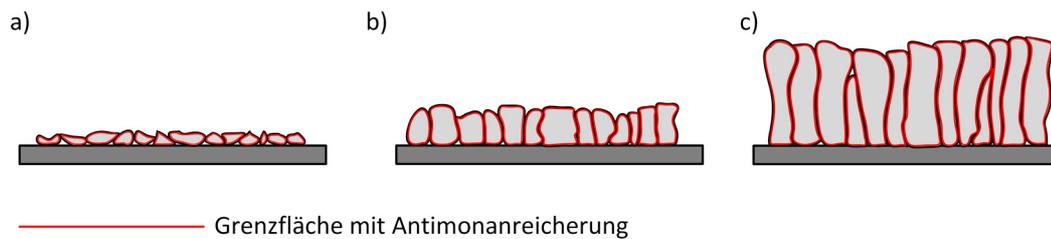


Abbildung 5.5: Schematische Darstellung des Schichtwachstums einer spray-pyrolytisch abgeschiedenen Zinn(IV)-oxidschicht in Gegenwart von Antimon mit a) Keimbildung, b) orientiertem Keimwachstum und c) kolumnarem Schichtwachstum.

Diese Grenzflächenanreicherung führt gemäß KURZ *et al.* auch zu einem gehinderten Kristallwachstum und damit schließlich zur Ausbildung von feiner strukturierten Beschichtungen. Dies erklärt auch, weshalb antimondotierte Zinn(IV)-oxidschichten häufig niedrigere Ladungsträgerbeweglichkeiten aufweisen, als es für undotiertes Zinn(IV)-oxid der Fall ist. Die feinere Strukturierung führt zu einer erhöhten Konzentration an Korngrenzen in der Schicht, die wiederum durch Ausbildung von Verarmungszonen freie Ladungsträger in ihrer Beweglichkeit behindern.⁹ Die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse bestätigen die Schlussfolgerungen von MCGINLEY und KURZ. Eine Dotierung mit Niob, Tantal oder Wolfram führt lediglich zu kleineren Veränderungen in der Oberflächenmorphologie. Hierbei sollte jedoch generell berücksichtigt werden, dass die Schichtdicke der Proben nicht exakt identisch ist, sondern im Bereich einiger 100 nm schwanken kann. Da die Oberflächentopographie der Beschichtungen stark mit der Schichtdicke zusammenhängt (siehe Abbildung 4.21), könnten kleine Unterschiede in der Oberflächenstrukturierung möglicherweise auch auf unterschiedliche Schichtdicken zurückzuführen sein.

Besonders umfassende Erkenntnisse zu Zusammensetzung und Struktur von Dünnschichten lassen sich aus transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen ableiten. In dieser Arbeit wurden entsprechende Untersuchungen an zwei mittels USP abgeschiedenen Proben (undotiert und wolframdotiert) durchgeführt, die erhaltenen Ergebnisse sind in Abschnitt 4.1.6 dargestellt. Informationen zur Probenzusammensetzung liefern dabei Untersuchungen mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDXS). In beiden Proben konnten so die Schichtkomponenten (Sauerstoff, Zinn), typische Bestandteile des mit vermessenen Substrates Natron-Kalk-Glas (Natrium, Calcium, Silizium)¹¹ und die Anwesenheit von möglichen Verunreinigungen (Aluminium, Magnesium, Chlor, Chrom, Eisen) nachgewiesen

werden. In der wolframdotierten Schicht konnte außerdem die Anwesenheit von Wolfram bestätigt werden, was belegt, dass das eingesetzte Wolfram auch tatsächlich in die Beschichtung eingebaut wurde. Die aufgeführten Verunreinigungen waren vermutlich nicht Bestandteil der Beschichtung, sondern befanden sich im Glas. Eine Ausnahme bildet hier das Chlor, das möglicherweise in Chloridform in der Schicht vorliegt und aus einer unvollständigen Pyrolyse des Zinn(IV)-chlorids stammen könnte.

Um das Schichtwachstum der hergestellten Beschichtungen aufzuklären, wurden transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen angefertigt. Sowohl der nicht dotierte, als auch der mit Wolfram dotierte Film zeigen in der STEM-Dunkelfeldabbildung deutlich die Ausbildung einer säulenartigen Schichtstruktur. Die folgende Abbildung zeigt beide Schichtsysteme im Vergleich.

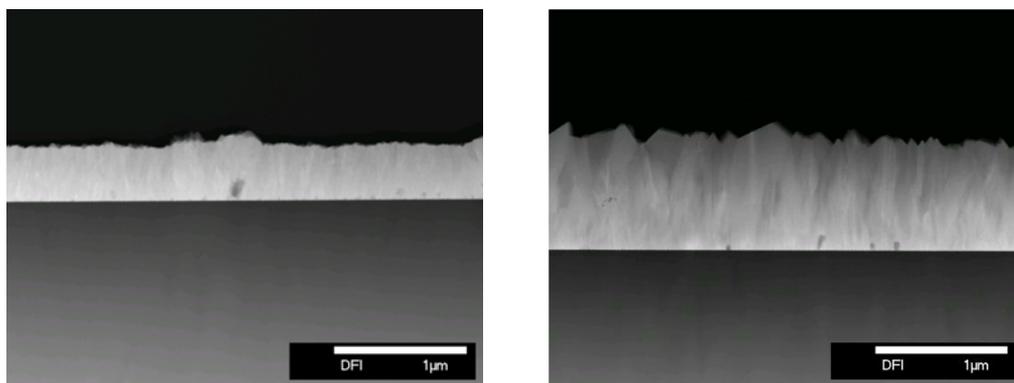


Abbildung 5.6: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen einer undotierten (links) und wolframdotierten Zinn(IV)-oxidschicht (rechts) als Dunkelfeldabbildung. Die Filme wurden mittels USP gemäß der im Anhang (Abschnitt 8.4) beschriebenen allgemeinen Beschichtungsparameter hergestellt.

Gemäß dem von MURAKAMI *et al.* beschriebenen Mechanismus zum Wachstum von Zinn(IV)-oxidschichten auf Glas, erfolgt direkt auf dem Substrat zunächst eine (ungerichtete) Keimbildung und erst im Anschluss ein gerichtetes Wachstum der Schicht.¹⁶⁹ Als Konsequenz müsste die Zinn(IV)-oxidschicht in unmittelbarer Substratnähe noch vergleichsweise schwach orientiert sein. Um diese These zu prüfen, wurden Elektronenbeugungsuntersuchungen in unmittelbarer Nähe vom Substrat sowie an der Schichtoberfläche durchgeführt. Die erhaltenen Elektronenbeugungsbilder sind für den undotierten Film in Abbildung 8.22 und für den wolframdotierten Film in Abbildung 4.25 zusammengefasst und bestätigten die beschriebene Vermutung. Die erhaltenen Beugungsbilder zeigen in direkter Nähe zum Substrat keine klaren Beugungsmuster, der untersuchte Schichtbereich ist also nicht orientiert. Mit steigender Schichtdicke und damit einhergehender steigender Entfernung zum Substrat ändert sich dieses Bild. In diesem Bereich sind deutliche Beugungsmuster zu beobachten, der untersuchte Schichtbereich ist also orientiert. Die folgende Abbildung zeigt eine schematische Darstellung der Schichtstruktur und der erhaltenen Beugungsmuster:

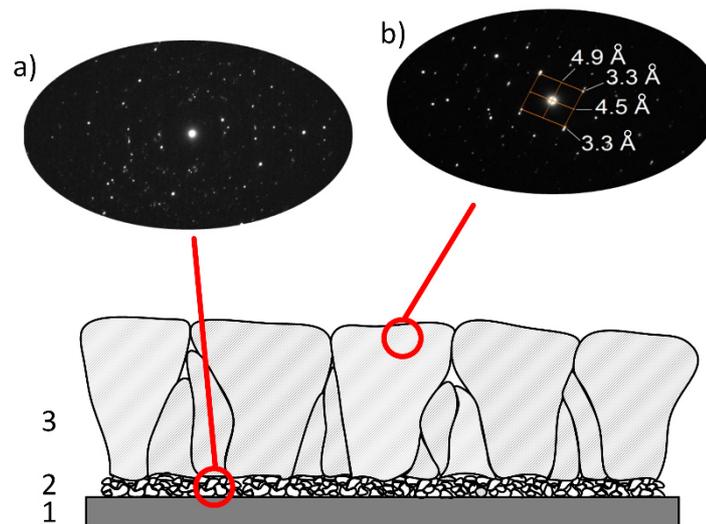


Abbildung 5.7: Schematische Darstellung einer Zinn(IV)-oxidschicht auf einem Glassubstrat und der resultierenden Elektronenbeugungsbilder bei Messung an den rot umrandeten Bereichen. Hierbei sind (1) das Glassubstrat, (2) der Keimbildungsbereich und (3) die kolumnaren Kristallite der Schicht. Die Elektronenbeugungsbilder entsprechen (a) denen einer nicht orientierten Probe im Keimbildungsbereich und (b) einer orientierten Probe an der Oberfläche eines kolumnaren Kristallits.

Ähnlich wie bei der Röntgenstrukturanalyse lassen sich aus Elektronenbeugungsuntersuchungen Informationen zu Struktur und Aufbau der Elementarzelle des untersuchten Materials gewinnen. Gemäß der in Abschnitt 4.1.5 vorgestellten Ergebnisse sind alle untersuchten Proben eindeutig in der typischen, tetragonalen Rutilstruktur kristallisiert. Die durchgeführten Elektronenbeugungsuntersuchungen sollten dieses Ergebnis bestätigen, jedoch konnten die erhaltenen Beugungsbilder nicht vollständig der tetragonalen Zinn(IV)-oxidstruktur zugeordnet werden. Die erhaltenen Netzebenenabstände entsprachen eher dem orthorhombischen Strukturtyp des Zinn(IV)-oxids und konnten in beiden Proben nachgewiesen werden. Die aufgezeichneten Elektronenbeugungsbilder inklusive der berechneten Netzebenenabstände für undotiertes Zinn(IV)-oxid sind in Abbildung 8.22 dargestellt, für wolframdotiertes Zinn(IV)-oxid sind sie Abbildung 4.25 (tetragonal) bzw. Abbildung 8.24 (orthorhombisch) zu entnehmen. Die Beobachtung von orthorhombischem Zinn(IV)-oxid scheint auf den ersten Blick verwunderlich, denn typischerweise ist die orthorhombische Phase eine Hochdruckmodifikation, die bei Raumtemperatur erst oberhalb von 140 kbar auftreten sollte. Die Phasenumwandlungsgrenze von tetragonalem SnO_2 in orthorhombisches SnO_2 wird gemäß SUIITO *et al.* durch folgende Beziehung beschrieben:¹⁸

$$p \text{ (kbar)} = 140 + 0,022T \text{ (}^\circ\text{C)} \quad (46)$$

Die Bildung von orthorhombischem Zinn(IV)-oxid wäre bei der in dieser Arbeit verwendeten Abscheidungstemperatur von 460 °C also erst bei einem Druck von 150,12 kbar zu erwarten gewesen. Trotzdem sind auch in der Literatur viele Beispiele bekannt, bei denen orthorhombisches Zinn(IV)-oxid (in Reinform oder als Mischung mit tetragonalem Zinn(IV)-oxid) bei Raumdruck oder sogar darunter erhalten wurde. Dies betrifft Nanostrukturen wie Nanopartikel^{174,175}, Nanoröhren¹³ und Nanodrähte¹⁹, aber

auch Pulver²⁰ und Dünnschichten^{176,177}. Eine schematische Darstellung beider Kristallstrukturen ist in der folgenden Abbildung gezeigt:

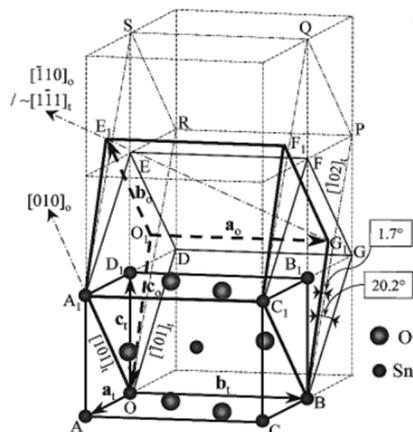


Abbildung 5.8: Schematische Darstellung der tetragonalen und orthorhombischen Struktur des Zinn(IV)-oxids. Hier beschreiben a_t , b_t und c_t die Basisvektoren der tetragonalen und a_o , b_o und c_o die Basisvektoren der orthorhombischen Modifikation. Auszug aus DAI *et al.*, Copyright American Chemical Society (2002).¹³

Erklärt wird das Auftreten dieser Modifikation durch verschiedene Ansätze. PRODAN *et al.* berichten in diesem Zusammenhang von Gitterspannungen in Dünnschichten, die möglicherweise die Bildung von orthorhombischem Zinn(IV)-oxid begünstigen¹⁷⁸, FAN *et al.* konnten diese Theorie jedoch durch eigene Experimente nicht erhärten.¹⁷⁶ Mittlerweile wird angenommen, dass der entscheidende Faktor die Sauerstoffkonzentration in der Umgebung ist, bei der die Kristallbildung erfolgt. In diversen Arbeiten wird berichtet, dass in einer sauerstoffarmen Umgebung die Bildung der orthorhombischen Modifikation des Zinn(IV)-oxids begünstigt^{13,21,176} und in sauerstoffreicher Umgebung unterdrückt ist.¹⁷⁵ Zusätzlich berichten FAN *et al.* auch von einem Einfluss der Abscheidungstemperatur und der Schichtdicke. Demnach ist in Gegenwart von Sauerstoff die orthorhombische Phase in Dünnschichten nur bei Temperaturen im Bereich von 300 °C bis ca. 900 °C stabil und erst ab Schichtdicken von ca. 500 nm zu beobachten. Außerhalb dieses Parameterbereichs ist die orthorhombische Phase in Dünnschichten gemäß FAN *et al.* nicht nachzuweisen.¹⁷⁶ Auch für diese Effekte ist letztlich die Sauerstoffkonzentration die entscheidende Größe, da bei dicken Filmen (>500 nm) gegenüber dünnen Schichten die Diffusion von Sauerstoff in die Schicht erschwert ist. Diese Beobachtungen und Schlussfolgerungen lassen sich auf die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse übertragen, denn die hergestellten Filme weisen die nötigen Schichtdicken auf und wurden im entsprechenden Temperaturbereich abgeschieden. Darüber hinaus ist ebenfalls wahrscheinlich, dass bei der Abscheidung ein Sauerstoffmangel in der unmittelbaren Substratnähe vorliegt, da Sauerstoff bei der Pyrolyse in größeren Mengen verbraucht wird. Dies verdeutlicht, wie es zur Ausbildung von orthorhombischem Zinn(IV)-oxid gekommen sein könnte, es bleibt aber nach wie vor offen, wieso die entsprechenden Reflexe nicht in den röntgenstrukturanalytischen Untersuchungen zu beobachten waren. Vermutlich ist dies damit zu erklären, dass im TEM nur ein sehr kleiner lokaler Ausschnitt untersucht wird, das XRD aber einen vergleichsweise großen Probenbereich erfasst und das

erhaltene Diffraktogramm der Summe der Strukturinformationen des untersuchten Bereiches entspricht. In diesem Fall würden die Reflexe der orthorhombischen Modifikation relativ zu den sehr viel intensiveren Signalen der tetragonalen Phase unterdrückt. Generell bleibt festzuhalten, dass die untersuchten Filme überwiegend aus tetragonalem Zinn(IV)-oxid bestehen, aber zusätzlich auch in geringen Mengen orthorhombisches Zinn(IV)-oxid gebildet wurde, das nur im TEM und nicht im XRD zu beobachten war.

Das zweite Ziel der transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen war es, die Orientierung der (200)-Kristallebene innerhalb des Filmes zu bestimmen, da mit steigender Schichtdicke alle Filme eine deutliche (200)-Orientierung entwickeln (siehe hierzu Abbildung 4.18). Nach Aufzeichnung einer TEM-Hellfeldaufnahme, FOURIER-Transformation und Indizierung entlang der [001]-Zonenachse, konnte der Verlauf der (100)-Netzebene bestimmt werden. Bezogen auf das Substrat verläuft diese Ebene parallel, was bedeutet, dass auch die (200)-Netzebene parallel zum Substrat verlaufen muss, da (100) parallel zu (200) verläuft. Die bevorzugte Ausbildung von (200)-Netzebenen bei Verwendung von Zinn(IV)-chlorid ist aus der Literatur bekannt, Untersuchungen zur räumlichen Orientierung der (200)-Ebene bestätigen dabei die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse.^{168,179} Mit dieser Erkenntnis lässt sich nun der in Abbildung 4.19 gezeigte Zusammenhang der zunehmenden Probenorientierung erklären, der im Prinzip als eine Aufeinanderstapelung der (200)-Netzebene zu verstehen ist. Da die anderen Gitternetzebenen im Vergleich zur (200)-Ebene langsamer wachsen, führt dies in der röntgenstrukturanalytischen Untersuchung zu einer relativen Intensitätszunahme des (200)-Reflexes.

Der Mechanismus der Schichtbildung lässt sich damit wie folgt zusammenfassen: Zu Beginn der Pyrolyse erfolgt zunächst die Keimbildung in direkter Substratnähe. Die transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen (siehe Abbildung 5.7) belegen hierbei, dass diese zunächst über keine bevorzugte Orientierung verfügen. Mit steigender Schichtdicke erfolgt eine Orientierung und ein bevorzugtes Ausbilden der (200)-Netzebene (siehe Abbildung 4.19), was sowohl durch Elektronenbeugungsuntersuchungen als auch durch Röntgenstrukturanalyse belegt werden konnte.

5.2 Farbstoff sensibilisierte Solarzellen auf keramischen Oberflächen

Der thematische Schwerpunkt dieser Arbeit ist die Übertragung des Farbstoffsolarzellprinzips auf die Oberfläche einer elektrisch leitfähigen Keramik. Das zentrale Problem der elektrisch leitfähigen Ziegeloberfläche wurde durch das im vorhergehenden Abschnitt diskutierte Spray-Pyrolyse-Verfahren gelöst, so dass in diesem Abschnitt nun die technische Realisierung der eigentlichen Solarzelle diskutiert werden kann. Im Allgemeinen setzt sich eine Farbstoffsolarzelle aus den drei Komponenten Photoelektrode, Gegenelektrode und Elektrolyt zusammen. Bei der Anwendung auf einer keramischen Oberfläche werden an die gewählten Materialien besondere Ansprüche in Bezug auf z.B. Lebensdauer, Dichtigkeit und Temperaturbeständigkeit gestellt. Das in Abschnitt 2.2.3 vorgestellte Konzept sieht

dabei vor, dass die Photoelektrode auf einem FTO-Glassubstrat konstruiert wird und die Ziegeloberfläche als Gegenelektrode fungiert. Prinzipiell könnte diese Anordnung auch umgedreht werden, dies hätte jedoch den Nachteil, dass in die Solarzelle eingestrahktes Licht zunächst die Gegenelektrode und den Elektrolyten (die beide Licht absorbieren) passieren müsste. Die hieraus resultierenden Effizienzverluste sind durch direkte Konstruktion der Photoelektrode auf das Glassubstrat vermeidbar.

Das zentrale Element der Photoelektrode ist die Photoabsorberschicht, die aus einem porösen Metalloxid und einem darauf adsorbierten Farbstoff besteht (siehe hierzu Abschnitt 2.2.2). In dieser Arbeit wurde als Metalloxid ausschließlich das in der Literatur in diesem Zusammenhang am häufigsten beschriebene Titandioxid verwendet⁶, das mittels eines von ITO *et al.* beschriebenen Verfahrens in eine Siebdruckpaste überführt wurde.⁶⁴ Die eingesetzten Pulver sind kommerziell verfügbar und in Tabelle 4.8 aufgeführt. Um den Materialauftrag während des Siebdruckes verfolgen zu können, wurde er zunächst profilometrisch als Funktion der Anzahl der Siebdruckvorgänge ermittelt (siehe Abbildung 4.27). Hierbei zeigte sich, dass der Materialauftrag linear mit der Anzahl der Druckvorgänge ansteigt und bei $2,9 \mu\text{m} \pm 0,1 \mu\text{m}$ TiO_2 pro Druck liegt. Die anschließende Bestimmung der optimalen Photoabsorberschichtdicke (durch Auftragung der Solarzelleneffizienz als Funktion der Schichtdicke, siehe Abbildung 4.28) hat ein Optimum der Effizienz bei einer Schichtdicke von $11,5 \mu\text{m}$ ergeben. Diese Ergebnisse decken sich in etwa mit den in der Literatur erwähnten Größen. ITO *et al.* beschreiben beispielsweise für eine P25-basierte Siebdruckpaste einen Materialauftrag von ca. $2,6 \mu\text{m}$ TiO_2 pro Druck.⁶⁴ Das von ITO *et al.* bestimmte Optimum der Schichtdicke ist mit $12\text{-}14 \mu\text{m}$ angegeben und liegt damit ebenfalls im Bereich der hier erhaltenen Werte.⁷³ Der in Abbildung 4.28 dargestellte Funktionsverlauf legt nahe, dass mindestens zwei Faktoren auf die Effizienz einwirken, die sich mit steigender Schichtdicke unterschiedlich entwickeln. In Tabelle 5.2 sind für einen direkten Vergleich die Leerlaufspannung V_{OC} , der Kurzschlussstrom I_{SC} , sowie die Effizienz η der hergestellten DSSCs als Funktion der Photoabsorberschichtdicke dargestellt.

Tabelle 5.2: Entwicklung der Leerlaufspannung V_{OC} , des Kurzschlussstromes I_{SC} und der Effizienz η mit zunehmender Photoabsorberschichtdicke.

Schichtdicke	V_{OC} / V	I_{SC} / mA	$\eta / \%$
$2,9 \mu\text{m}$	0,83	5,44	3,12
$5,8 \mu\text{m}$	0,78	7,56	3,66
$8,7 \mu\text{m}$	0,79	8,61	4,44
$11,6 \mu\text{m}$	0,77	9,49	4,84
$14,5 \mu\text{m}$	0,75	9,13	4,27
$17,4 \mu\text{m}$	0,75	9,31	3,87

Es zeigt sich, dass V_{OC} mit zunehmender Schichtdicke sinkt und I_{SC} bis zu einer Schichtdicke von knapp $12 \mu\text{m}$ ansteigt. Um dieses Verhalten erklären zu können, müssen die physikalischen Prozesse, die innerhalb der DSSC ablaufen, näher betrachtet werden. Zu deren Verdeutlichung wurden die relevanten Schritte in Abbildung 5.9

zusammengefasst. Die anfängliche Zunahme des Kurzschlussstroms ist eine direkte Folge der höheren Lichtausbeute der Elektrode, verursacht durch die dickere Photoabsorberschicht. Durch die größere Materialmenge besitzt die Photoabsorberschicht mehr mögliche Adsorptionsplätze für den eingesetzten Farbstoff, der als Konsequenz mehr Licht absorbieren kann. Mit weiter ansteigender Schichtdicke treten aber Rekombinationsprozesse in den Vordergrund. Vor allem die Rückübertragung von zuvor in das Leitungsband des TiO_2 injizierten Elektronen auf das im Elektrolyt enthaltene I_3^- reduziert die Elektronenausbeute (und damit den Photostrom) deutlich. Hinzu kommt, dass die Elektronen mit steigender Schichtdicke immer längere Strecken innerhalb der porösen TiO_2 -Elektrode zurücklegen müssen, was den Serienwiderstand der Elektrode erhöht. Als Konsequenz sinkt der Füllfaktor (siehe hierzu Tabelle 8.7) und damit die Effizienz der Zelle. Im Gegensatz zum Kurzschlussstrom sinkt die Leerlaufspannung kontinuierlich mit Zunahme der Schichtdicke, ein Effekt der ebenfalls auf Rekombinationsprozesse zurückzuführen ist. Zusätzlich kommt es zu immer deutlicheren Massentransportlimitierungen, die den Transport des Mediators innerhalb der porösen TiO_2 -Schicht und somit die Regeneration des eingesetzten Farbstoffes behindern.¹⁸⁰

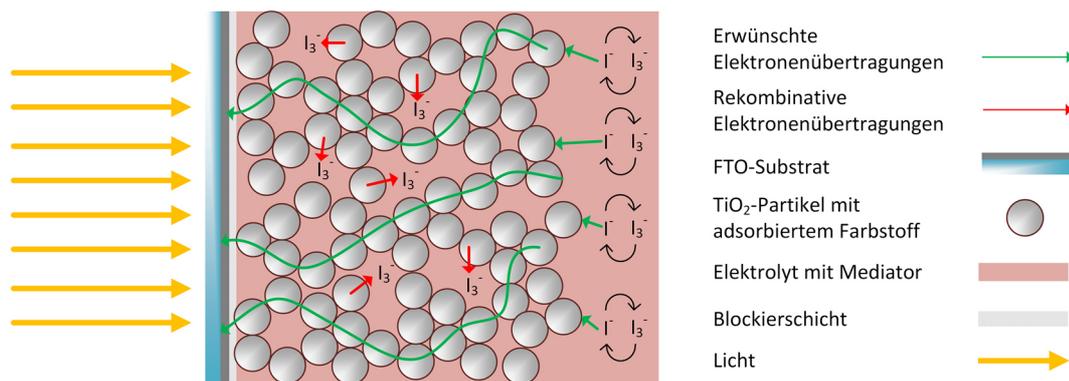


Abbildung 5.9: Schematische Darstellung ausgewählter Elektronenübertragungsprozesse an der Photoelektrode einer typischen DSSC.

Neben der Dicke der porösen TiO_2 -Schicht spielt auch die Art der eingesetzten Nanopartikel eine große Rolle. Hierzu wurden, mit Blick auf die spätere Anwendung, kommerziell erhältliche Pulver in Siebdruckpasten überführt, aufgedruckt und daraus schließlich DSSCs konstruiert. Die Ergebnisse zu diesen Messungen sind in Abbildung 4.29 dargestellt und zeigen Effizienzen im Bereich von 4 % bei Verwendung von PC500 oder P25, bzw. 5,5 % bei Verwendung von UV100. Als Referenzmaterial wurde eine kommerzielle Paste (SolDSP) eingesetzt, wobei daraus konstruierte Zellen Effizienzen im Bereich von 6 % lieferten. Die Variation des ebenfalls getesteten Reflektorschichtmaterials brachte keine nennenswerte Änderung der Zelleffizienz mit sich. Um zu verstehen, worin sich die unterschiedliche Leistungsfähigkeit der untersuchten Materialien begründet, müssen die relevanten optischen und elektronischen Prozesse in der DSSC-Photoelektrode betrachtet werden. Vorteilhaft auf den Ladungstransport wirkt sich beispielsweise eine hohe Kristallinität aus, da entsprechende Materialien nur eine geringe Defektdichte aufweisen. Gleichzeitig ist allerdings auch eine große Porosität und damit häufig einhergehende große Materialoberfläche vorteilhaft, um die Adsorption des eingesetzten Farbstoffes und

damit die Absorption des eingestrahnten Lichtes zu erhöhen.^{6,181} Zur besseren Übersicht wurden in der folgenden Tabelle die wichtigsten Materialeigenschaften der eingesetzten Pulver aufgeführt.

Tabelle 5.3: Primärpartikelgrößen und BET-Oberflächen der zur Photoelektrodenherstellung eingesetzten TiO₂-Pulver.

Material	Modifikation	Primärpartikelgröße	BET-Oberfläche
P25 ¹⁴⁸	80% Anatas 20% Rutil	20 nm	50 m ² g ⁻¹
UV100 ¹⁴⁶	100% Anatas	5-10 nm	>300 m ² g ⁻¹
PC500 ¹⁴⁸	100% Anatas	5-10 nm	340 m ² g ⁻¹

Unter Berücksichtigung der oben beschriebenen Prozesse lassen sich die erhaltenen Werte interpretieren. Die höchsten Effizienzen lieferten Zellen, die auf der UV100-Paste basierten. Dieses Material ist mesoporös, besteht aus reinem Anatas und verfügt mit mehr als 300 m² g⁻¹ über eine sehr große BET-Oberfläche für die Farbstoffadsorption. Sehr ähnlich verhält es sich mit PC500, das mit 340 m² g⁻¹ ebenfalls eine sehr große Oberfläche besitzt, aus reinem Anatas besteht und porös ist. Die mit 4 % statt 5,5 % deutlich niedrigeren Zelleffizienzen der PC500-basierten Zellen lassen sich mit der geringeren Kristallinität des Materials erklären. Im Gegensatz zu UV100 durchläuft PC500 bei der Herstellung keinen Kalzinationsschritt, bei dem sich normalerweise die Kristallinität des Materials noch einmal deutlich verbessert.¹⁴⁸ Ebenfalls lediglich 4 % Effizienz liefern P25-basierte Zellen, da P25 eine deutlich kleinere Oberfläche und nahezu keine Porosität aufweist und darüber hinaus einen geringen Rutilanteil enthält. Für die Verwendung in der DSSC ist jedoch generell reines Anatas vorteilhaft, da es über eine höher positionierte Leitungsbandkante verfügt. Hierdurch können anatasbasierte DSSCs prinzipiell etwas höhere Leerlaufspannung liefern.⁶

Die Unterdrückung von Rekombinationsprozessen hat auch die Auftragung einer Blockierschicht zum Ziel, die in Abschnitt 4.2.2 beschrieben wird. Generell treten an der Photoelektrode der DSSC zwei unterschiedliche Rekombinationsmechanismen auf, bei der zuvor injizierte Elektronen auf das I₃⁻ des Mediatorsystems zurückübertragen werden. Entscheidend für die Rekombinationswahrscheinlichkeit ist dabei die Geschwindigkeit, mit der die jeweiligen konkurrierenden Prozesse ablaufen. Die im vorherigen Abschnitt erwähnte direkte Rückübertragung von zuvor in TiO₂-Partikel injizierte Elektronen ist mit 10⁻² s beispielsweise nur eine Größenordnung langsamer, als der erwünschte Ladungstransport zur FTO-Elektrode mit etwa 10⁻³ s.⁶ Die Rückübertragung von Elektronen aus der FTO-Schicht des eingesetzten Glases auf das I₃⁻-Ion ist ein zweiter möglicher Rekombinationsprozess.⁶⁷ Die exakten mechanistischen Abläufe sind noch nicht umfassend geklärt, es wird aber angenommen, dass die Rekombination an der FTO/Elektrolytgrenzfläche der vorherrschende Rekombinationsprozess an der Photoelektrode ist.⁶⁸

Um den direkten Kontakt zwischen FTO-Schicht und Elektrolyt zu verhindern und gleichzeitig die Adhäsion des später aufgedruckten TiO₂-Films zu verbessern, wird das eingesetzte FTO-Substrat zunächst mit einer dichten TiO₂-Blockierschicht überzogen,

die entweder aus der Hydrolyse von TiCl_4 in einem Sol-Gel-Prozess gewonnen^{64,68} oder spray-pyrolytisch⁶⁶ abgeschieden wird. Die in dieser Arbeit durchgeführten und in Abbildung 4.30 zusammengefassten Untersuchungen hatten dabei zum Ziel, die unterschiedlichen Verfahren miteinander zu vergleichen. Außerdem ist für Blockierschichten, die mittels Tauchbeschichtung hergestellt worden sind, bekannt, dass die Zugabe von Niob die Leistungsfähigkeit der Beschichtung verbessern kann.⁷⁰ Deshalb wurden zusätzlich spray-pyrolytisch abgeschiedene, niobhaltige Blockierschichten hergestellt und untersucht.

Hierbei zeigte sich, dass die Effizienz von DSSCs ohne Sperrschicht mit $3,7 \pm 0,5 \%$ in etwa einen Prozentpunkt niedriger ist, als die von konventionellen Zellen. Letztere verfügen in der Regel über eine, aus der Hydrolyse von TiCl_4 stammende, Blockierschicht (siehe hierzu Abschnitt 3.2.1). Die erhaltene Zelleffizienz bei Verwendung einer aus ethanolischer Titandiisopropoxid-bis-acetylacetonat-Lösung (TiDiPrO) stammenden Sperrschicht war vergleichbar mit der von durch Hydrolyse hergestellten Sperrschichten. Die von PAULA *et al.* beobachtete Erhöhung der Leistungsfähigkeit der Blockierschicht bei Zugabe von Niob, konnte hier also nicht bestätigt werden.⁷⁰ Eine entsprechende DSSC hatte lediglich eine Effizienz von $\sim 2 \%$, zusätzlich haftete die aufgedruckte Titandioxidpaste nur sehr schlecht auf den erzeugten Blockierschichten. Hierdurch wies die Elektrode zum Teil kleine unbeschichtete Bereiche auf. Die gemittelten Kenngrößen aller zu diesen Untersuchungen konstruierten DSSCs sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle 5.4: Gemittelte Kenngrößen der untersuchten DSSCs bei Betrachtung unterschiedlicher Blockierschichtsysteme.

Blockierschicht	Auftragungsart	V_{OC} / V	I_{SC} / mA	$FF / \%$	$\eta / \%$
Ohne	-	$0,75 \pm 0,00$	$8,59 \pm 1,07$	$57,29 \pm 0,52$	$3,71 \pm 0,49$
TiO_2	Hydrolyse	$0,75 \pm 0,00$	$10,20 \pm 0,12$	$58,83 \pm 0,21$	$4,49 \pm 0,10$
TiO_2	Spray-Pyrolyse	$0,74 \pm 0,01$	$9,96 \pm 0,81$	$61,42 \pm 0,30$	$4,54 \pm 0,36$
Nb: TiO_2	Spray-Pyrolyse	0,74	5,62	46,85	1,95

Es zeigt sich hier, dass die Leerlaufspannung V_{OC} für alle Zellen nahezu gleich groß ist. Da V_{OC} direkt von an der Photoelektrode ablaufenden Rekombinationsprozessen beeinflusst wird, lässt sich aus den erhaltenen Ergebnissen zunächst schließen, dass es durch die Auftragung einer Sperrschicht zu keiner nennenswerten Änderung des Rekombinationsverhaltens kommt.¹⁸⁰ Dieses Ergebnis ist jedoch in Frage zu stellen, da es weder den zuvor gemachten Annahmen noch den in der Literatur beschriebenen Beobachtungen entspricht. Verschiedene Autoren berichten in diesem Zusammenhang von einer Zunahme von V_{OC} beim Aufbringen einer Sperrschicht.^{68,70,73,182} Es liegt also die Vermutung nahe, dass die in dieser Arbeit hergestellten Beschichtungen nicht dicht genug waren, um den Kontakt zwischen dem Elektrolytsystem und dem FTO-Substrat effektiv zu unterdrücken. Die zugehörigen elektronischen Prozesse sind in Abbildung 5.10 am Beispiel von Photoelektroden ohne, mit einer idealen und mit einer realen Blockierschicht dargestellt.

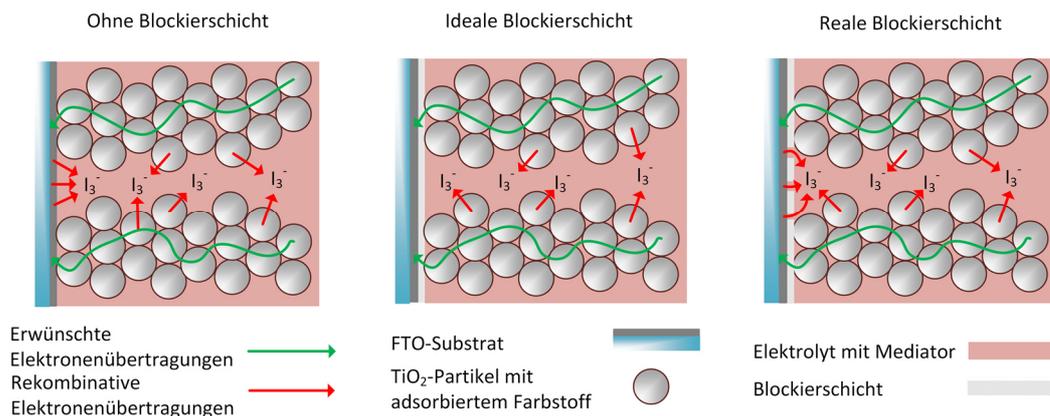


Abbildung 5.10: Schematische Darstellung der an der Photoelektrode ablaufenden Elektronentransportprozesse ohne Blockierschicht (links), an einer idealen Blockierschicht (Mitte) und an einer realen Elektrode (rechts).

Bei Verwendung einer idealen Blockierschicht wird die Rückübertragung von Elektronen aus der TCO-Schicht (einer der Hauptrekombinationsmechanismen) auf das Triiodidanion im Elektrolyten effektiv unterdrückt. Da eine reale Blockierschicht nicht vollständig dicht ist, ist dies bei den hergestellten Elektroden nicht der Fall. Ein anderes Bild zeigt sich beim Vergleich der erhaltenen Kurzschlussströme I_{SC} . Hier ist für die mit TiO₂-Blockierschichten versehenen DSSCs eine deutliche Zunahme zu beobachten. Dieser Effekt könnte auf eine bessere Haftung der gedruckten TiO₂-Schicht auf dem vorbehandelten Glassubstrat zurückzuführen sein. ITO *et al.* berichten in diesem Zusammenhang von einer verbesserten Schichthaftung (der gedruckten porösen TiO₂-Schicht) und einer dadurch bedingten verbesserten Elektronenübertragung nach Aufbringen der Blockierschicht.⁷³ Gleichzeitig würde dies die Zunahme des Füllfaktors FF erklären, der direkt durch die internen Widerstände der Zelle beeinflusst wird. Erfolgt die Übertragung der Elektronen aus der Photoelektrode in das FTO-Substrat einfacher, sinkt der interne Widerstand der Zelle und der Füllfaktor nimmt zu. Analog verhält es sich bei der niobhaltigen Sperrschicht. Diese hatte schon bei der Herstellung Löcher in der Siebdruckschicht gezeigt (die Haftung der Schicht war also schlecht) und der elektrische Widerstand der Schicht war deutlich höher als bei vergleichbaren Sperrschichten. Dementsprechend gering sind der erhaltene Füllfaktor, der Photostrom und die Zelleffizienz. Diese Untersuchungen machen deutlich, dass sich prinzipiell durch Hydrolyse oder durch Spray-Pyrolyse abgeschiedene Blockierschichten gut für die Verwendung in der DSSC eignen, eine Niobdotierung sich aber nach aktuellem Wissensstand nachteilig auswirkt. Auch wenn die Leistung der mittels Spray-Pyrolyse aufgetragenen Beschichtungen nicht signifikant höher ist als die durch Hydrolyse von TiCl₄ aufgetragene Beschichtung, so ist sie dennoch aufgrund der deutlich niedrigeren Auftragszeit (25 s anstelle von 15 min) für eine industrielle Anwendung praktikabler.

Das größte Problem für die industrielle Realisierung der DSSC-Technologie ist nach wie vor die Lebensdauer der eingesetzten DSSCs.^{154,183} Vor allem mit der Verwendung von flüchtigen Flüssigelektrolyten gehen große Ansprüche an die Zellversiegelung einher. Diese hat dabei nicht nur die Aufgabe, das Entweichen des Elektrolyten sondern auch das Eindringen von Wasser und Sauerstoff zu verhindern. In dieser Arbeit wurden

diverse Experimente zur Langzeitstabilität der hergestellten DSSCs durchgeführt und die erhaltenen Ergebnisse in Abschnitt 4.2.3 vorgestellt. Hierfür wurden zunächst zwei Zellen (eine P25-basierte und eine SolDSP-basierte) konstruiert und über etwa ein Jahr im Dunkeln gelagert. Zwischendurch wurde die Effizienz überprüft und bei der SolDSP-basierten Zellen eine Abnahme von einem Prozentpunkt Effizienz innerhalb eines Jahres beobachtet. Die P25-Zelle folgt diesem Trend bis zum Tag 225, an dem scheinbar ein Ereignis die Versiegelung beschädigte, so dass die Zelle danach deutlich schneller an Effizienz verlor. Luftblasen in der Zelle zeigten an, dass diese Effizienzabnahme mit dem Entweichen des Elektrolyten einherging. Diese Beobachtungen bestätigen die auch in der Literatur beschriebenen Schlussfolgerungen. HINSCH *et al.* beschreiben beispielsweise, dass die zur Zellversiegelung häufig eingesetzten thermoplastischen Folien (wie z.B. Surlyn[®] und Bynel[®]) sich zwar gut verarbeiten lassen, jedoch eine nicht unerhebliche Permeabilität gegen den Elektrolyten sowie gegen Wasser und Sauerstoff aufweisen.¹⁸³ Diese Permeabilität ist vermutlich auch der Grund für die kontinuierliche Effizienzabnahme der untersuchten Testzellen im Dunkeln.

Da Solarzellen in der realen Anwendung auf dem Dach erheblichen Temperaturschwankungen und einer langjährigen Bestrahlung mit Licht standhalten müssen, wurde an zusätzlichen DSSCs ein Test zur beschleunigten Zellalterung bei einer Bestrahlungsintensität von 750 W m^{-2} und einer Temperatur von 75 °C durchgeführt. Hierbei kamen zusätzlich zu den konventionellen, auf Acetonitril basierenden Elektrolytsystemen, auch ionische Flüssigkeiten (HMII und PMII, siehe hierzu Abbildung 3.6) als Elektrolyten zum Einsatz. Diese bei Raumtemperatur flüssigen Salze sind aufgrund ihres geringen Dampfdruckes vielversprechende Alternativen zu konventionellen Flüssigelektrolyten und Gegenstand intensiver Forschungsbemühungen.^{99,157} Einige typische Vertreter der ionischen Flüssigkeiten sind in der folgenden Abbildung dargestellt:

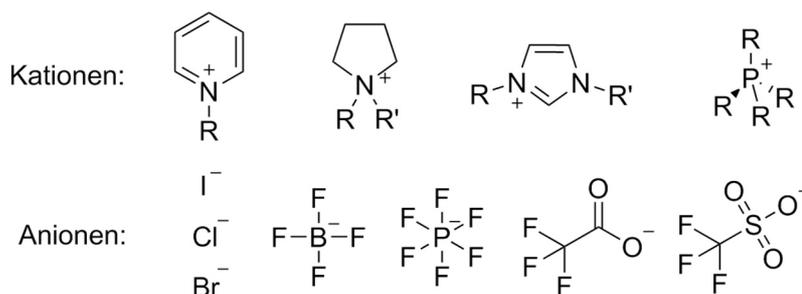


Abbildung 5.11: Strukturformeln typischer Kationen und Anionen ionischer Flüssigkeiten.⁷

Die Ergebnisse der Untersuchungen zur beschleunigten Zellalterung sind in Abbildung 4.32 dargestellt und lassen folgende zentrale Schlussfolgerungen zu: Zum einen sind die hier untersuchten DSSCs bei Einsatz eines Flüssigelektrolyten deutlich leistungsfähiger (die erhaltenen Effizienzen werden in etwa verdoppelt) als die eingesetzten ionischen Flüssigkeiten und zum anderen sind die verwendeten thermoplastischen Zellversiegelungsmaterialien, zumindest im Dunkeln, im untersuchten Zeitraum ausreichend dicht. Unter Bestrahlung mit Licht und bei erhöhter Temperatur ändert sich dieses Bild deutlich. Alle untersuchten DSSCs mit Flüssigelektrolyten waren unter diesen Bedingungen innerhalb von 24 Stunden nicht mehr funktionsfähig. Dies ist darin

begründet, dass die thermoplastischen Zellversiegelungen sehr empfindlich auf Druck reagieren. Da ein Flüssigelektrolyt einen anderen thermischen Ausdehnungskoeffizienten besitzt, als die Zelle, die ihn umschließt, ist bei Verwendung konventioneller Elektrolyten ein Druckaufbau bei erhöhten Temperaturen jedoch nicht vermeidbar. Eine Lösung für dieses Problem könnten in der Zukunft möglicherweise Versiegelungen aus niedrigschmelzenden Glasfritten sein.^{154,158} Langlebiger als die mit einem Flüssigelektrolyten versehenen Zellen waren DSSCs, die ionische Flüssigkeiten als Elektrolyten enthielten. Hier war nach 24 Stunden unter Bestrahlung noch keine signifikante Abnahme der Zelleffizienz zu beobachten. Nach weiteren 72 Stunden Bestrahlung waren jedoch auch diese Zellen aufgrund von Austrocknung, nicht mehr funktionsfähig.

Zentrales Thema dieser Arbeit ist die Übertragung des Funktionsprinzipes einer DSSC auf die Oberfläche eines Dachziegels. Hierzu wurde zunächst ein theoretisches Konzept (siehe Abschnitt 2.2.3) entwickelt und dieses anschließend durch Konstruktion eines einfachen Prototyps auf seine Realisierbarkeit überprüft. Der Funktionsprototyp wurde charakterisiert und die erhaltenen Ergebnisse wurden in Abschnitt 4.3 zusammengeführt. Hierzu wurde die Ziegeloberfläche zunächst mit einer elektrisch leitfähigen Zinn(IV)-oxidschicht versehen und später, analog zu glasbasierten DSSCs, mit Platin beschichtet (die Ziegelelektrode wurde also als Gegenelektrode eingesetzt). Als Photoelektrode diente eine konventionelle, im Siebdruckverfahren bedruckte, Glaselektrode. Der Prototyp ist in Abbildung 4.35 und dessen Strom-Spannungskennlinie in Abbildung 4.36 gezeigt. Mit einer Effizienz von 3,73 % war dieser bereits unerwartet leistungsfähig, auch wenn die Effizienz (von ca. 5 %) gewöhnlicher DSSCs aus dieser Arbeit nicht erreicht werden konnte. Die Erklärung hierfür liefern die Kenngrößen der DSSC, die in Tabelle 4.10 aufgeführt sind. Bei Vergleich dieser Kenngrößen mit denen glasbasierter DSSCs fallen zwei Tatsachen auf: Zum einen ist die Leerlaufspannung nahezu unverändert und zum anderen ist der Kurzschlussstrom etwas kleiner. Wie zuvor beschrieben, hängt die Größe der Leerlaufspannung vor allem von der Position des Fermi-niveaus im TiO_2 , vom Redoxpotential des Mediators und von ablaufenden Rekombinationsprozessen ab. Da Aufbau und Zusammensetzung von Photoelektrode und Elektrolyt im Prototyp identisch mit dem in den glasbasierten DSSCs sind, ist keine Änderung von V_{OC} zu beobachten. Für die Verringerung des Kurzschlussstroms gibt es zwei mögliche Erklärungen. Zum einen befindet sich das Loch zur Elektrolytbefüllung im Gegensatz zu den anderen DSSCs in der Photo- und nicht in der Gegenelektrode, wodurch die photoaktive Fläche reduziert wird. Der andere Grund ist die Ziegeloberfläche selbst, die den elektrischen Strom deutlich schlechter leitet (mit einem Flächenwiderstand von ca. $40 \Omega \square^{-1}$ anstelle von $7 \Omega \square^{-1}$) als das TCO-Glassubstrat. Zudem deutet der niedrigere Füllfaktor (58 % statt ca. 65 %) darauf hin, dass der Serienwiderstand der DSSC gestiegen ist.

5.3 Wirtschaftliche Aspekte des vorgestellten Konzeptes

Die hier vorgestellten Kenngrößen des DSSC-Ziegel-Prototypen machen klar, dass das in Abschnitt 2.2.3 vorgestellte Konzept zwar prinzipiell funktioniert, aber noch umfangreiche Weiterentwicklungen nötig sind, um es industriell verwertbar zu machen.

Vor allem hinsichtlich der Lebensdauer, aber auch bezüglich der Zelleffizienz besteht noch erhebliches Verbesserungspotential. Um die unterschiedlichen Solarzellentechnologien untereinander vergleichen zu können, hat FONASCH den folgenden Gütefaktor definiert:

$$A = \frac{\text{Wirkungsgrad} \cdot \text{Lebensdauer}}{\text{Kosten}} \quad (47)$$

Dieser Faktor A berücksichtigt neben dem Wirkungsgrad auch die realen Kosten (d.h. Herstellung, Wartung und Installation) und er macht deutlich, dass die Lebensdauer der Zelle ebenso wichtig ist wie deren Leistung.¹⁸⁴

Für die Kommerzialisierung einer Solarzellentechnologie wird eine Effizienz von ca. 10 % unter Laborbedingungen als Voraussetzung angesehen.⁴ Die DSSC-Technologie erfüllt diesen Anspruch mit einem bestätigten Wirkungsgrad von derzeit 11,9 % theoretisch, trotzdem gibt es noch Verbesserungspotential.¹⁸⁵ HAMANN *et al.* schreiben hierzu, dass mit DSSCs prinzipiell Effizienzen von über 16 % erreicht werden könnten, allerdings müssten hierzu mindestens zwei der drei DSSC-Hauptkomponenten (TiO₂, Mediator, Farbstoff) angepasst werden.¹⁸⁶ Da die Leerlaufspannung der Zelle maßgeblich durch den eingesetzten Redoxelektrolyten bestimmt wird, limitiert die Verwendung von I/I₃⁻ als Mediator bisher eine weitere Effizienzsteigerung. Bei Betrachtung von Abbildung 2.11 werden diese Zusammenhänge deutlich. In einer idealen Farbstoffsolarzelle weist der Farbstoff einen möglichst großen Absorptionskoeffizienten über einen möglichst weiten Bereich des solaren Spektrums auf. Gleichzeitig muss für eine effiziente Elektroneninjektion die Potentiallage des Farbstoff-LUMOs negativer sein, als die Potentiallage des TiO₂-Leitungsbandes. Um die Leerlaufspannung der Zelle zu maximieren darf das Potential des Redoxelektrolyten darüber hinaus nur leicht negativer sein, als das des Farbstoff-HOMOs. In der konventionellen DSSC mit I/I₃-Redoxelektrolyt ist vor allem die Potentiallage des Redoxsystem nicht ideal, in diesem Fall werden etwa 0,8 V potentielle Leerlaufspannung bei der Elektronenübertragung vom Redoxsystem auf das HOMO des Farbstoffes vergeudet. Mit den neuesten Entwicklungen zu Cobalt(II)/Cobalt(III)-Redoxelektrolyten konnten diese Limitierungen zum Teil überwunden und so unter Laborbedingungen Effizienzen von 12,3 % erreicht werden. Dies war nur möglich, weil mit dem neuen Mediatorsystem gleichzeitig auch ein neuartiger Porphyrinfarbstoff mit passenden Potentiallagen zum Einsatz kam.⁸⁴ Das größte derzeit noch verbleibende Problem bei der kommerziellen Nutzung der DSSC-Technologie ist also nicht der zu niedrige Wirkungsgrad, sondern die zu niedrige Zellebensdauer.

Für Anwendungen an Gebäuden sollten DSSC-Module eine Lebensdauer von über 25 Jahren aufweisen, um aufwändige Wartungsarbeiten zu minimieren. Um die Lebensdauer von Solarzellen zu testen, gibt es etablierte Standardverfahren (z.B. das IEC 61646 aus den USA), wobei typische Testparameter Temperaturwechsel im Bereich von -40 bis +90 °C und Luftfeuchtigkeiten von 85 % für 1000 h vorsehen. Diese Testbedingungen stellen die Verkapselung der DSSC bei Verwendung von Flüssigelektrolyten vor große Herausforderungen und können von etablierten Materialien nicht ohne weiteres bewältigt werden. Einen möglichen Ausweg liefern hier Versiegelungen aus Glasfritten, wobei diese bei Temperaturen um 600 °C prozessiert

werden, was den Farbstoff in der Nähe der Versiegelung zerstört.^{4,153} Diese Probleme vervielfachen sich, wenn anstelle kleiner Testzellen Module konstruiert werden sollen. Diese müssen nicht nur ebenfalls hermetisch versiegelt werden, sondern besitzen auch Leiterbahnen, um den erzeugten Strom aus dem Modul abzuführen. In der Photovoltaik werden hierzu normalerweise Kupfer, Aluminium und Silber verwendet, allerdings korrodieren diese Materialien in Gegenwart des I/I₃-Elektrolyten. Trotz dieser Widrigkeiten gibt es optimistische Berichte aus der Modulentwicklung. PETERSSON *et al.*, haben z.B. Module konstruiert die nach 2200 Stunden Bestrahlung (entspricht 3 Jahren im Feldversuch) bei 50 °C und einer Intensität von 1000 W m⁻² noch 5 % (statt 5,3 %) Effizienz aufwiesen (dies entspricht einer Effizienzabnahme von ca. 5 % über den Testzeitraum).¹⁸⁷ Besonders leistungsfähige Teilmodule wurden z.B. von Sony hergestellt, die auf einer Fläche von 17 cm² Wirkungsgrade von 9,9 % erreichen konnten.¹⁸⁸

Sofern die Probleme der Langzeitstabilität und des Scale-up gelöst werden können, müssen weitergehend nur noch die Kosten und die Materialverfügbarkeit betrachtet werden. Die errechneten durchschnittlichen Kosten eines DSSC-Moduls pro Quadratmeter unter Annahme einer jährlichen Produktion von 100.000 m² Modulfläche zeigt die folgende Grafik:

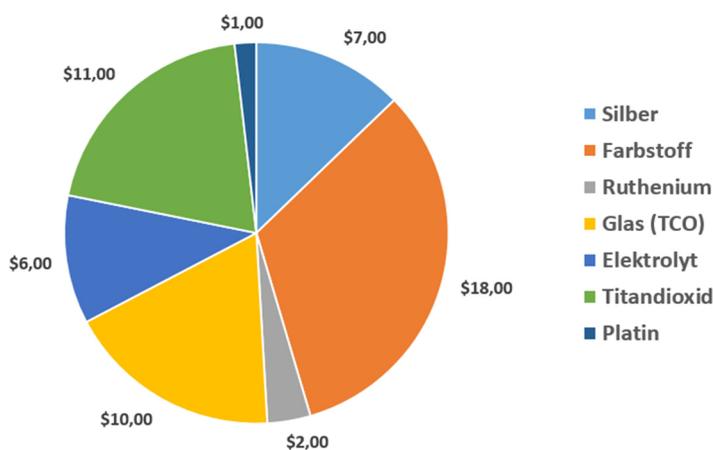


Abbildung 5.12: Erwartete Materialkosten unterschiedlicher DSSC-Komponenten in \$ m⁻² unter Annahme einer jährlichen Produktion von 100.000 m².⁴

Es fällt auf, dass der organische Anteil des eingesetzte Farbstoffes aufgrund seiner recht aufwändigen Synthese mit 18 \$ m⁻² der größte Kostenfaktor ist. Auch das verwendete TiO₂ ist mit 11 \$ m⁻² relativ teuer, wobei dies ebenfalls nicht auf dessen Rohstoffpreis zurückzuführen ist, sondern auf eine kostenintensive Hydrothermalsynthese der notwendigen nanokristallinen Partikel. Der Einsatz von flammenpyrolytischen Verfahren würde diese Kosten senken, allerdings wäre das erhaltene Material nicht so leistungsfähig. Das zwingend benötigte TCO-Glassubstrat ist mit 10 \$ m⁻² (unter der Annahme das nur eine Elektrode aus Glas besteht) ebenfalls ein großer Kostenfaktor, der aber unvermeidbar ist. Der Einsatz von Flüssigelektrolyten ist mit 6 \$ m⁻² vergleichsweise günstig, allerdings könnte die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten (die deutlich teurer sind als konventionelle Elektrolyten), diesen Posten deutlich verteuern. Die relativ wertvollen Metalle Silber (für Leiterbahnen, 7 \$ m⁻²), Platin (als

Katalysator, 1 \$ m⁻²) und Ruthenium (als Farbstoffbestandteil, 2 \$ m⁻²) haben aufgrund der sehr kleinen eingesetzten Mengen (ca. 0,1 g m⁻² Ruthenium und 0,02 g m⁻² Platin) kostentechnisch kaum ein Gewicht. Unter Annahme einer Moduleffizienz von 7 % und unter Berücksichtigung von Installationskosten ergeben sich so Gesamtkosten von 2 bis 4 \$ W_P, ein Wert der in derselben Größenordnung wie der von kristallinen Siliziummodulen liegt, aber noch großes Potenzial für Kostensenkungen beinhaltet.⁴

Werden die hier diskutierten Inhalte nun auf den DSSC-Ziegelprototypen übertragen, lassen sich die folgenden Schlussfolgerungen treffen: Zum einen ist die Effizienz der erzeugten Ziegelzelle noch zu niedrig, ein Problem das sich vermutlich vergleichsweise einfach lösen lässt. Das größte Problem einer technischen Realisierung liegt sicherlich in der Lebensdauer; denn auf der rauen Ziegeloberfläche haften konventionelle thermoplastische Folien nur sehr schlecht und zu Versiegelungen, die auf Glasfritten basieren liegen noch keinerlei Erkenntnisse in diesem Zusammenhang vor. Damit ist es wahrscheinlich zweckdienlicher als Rückkontakt ein planes Substrat (wie dünne Metallfolien oder Gläser) einzusetzen, auch wenn dies mit Mehrkosten verbunden ist. Die damit einhergehende Kostensteigerung von ca. 20 % wiegt der zu erwartende Gewinn an Lebensdauer vermutlich deutlich auf. Generell ist zu überlegen, ob die DSSC-Technologie nicht durch modernere und leistungsfähigere Konzepte zu ersetzen ist. Während der Entstehung dieser Arbeit haben sich beispielsweise Perovskitsolarzellen in kurzer Zeit rasant weiterentwickelt und liefern heute bereits Wirkungsgrade von 21 %.^{185,189} Die Perovskitsolarzellen sind den DSSCs in vielerlei Hinsicht sehr ähnlich, so werden beispielsweise auch in diesen neuartigen Zellen dünne Blockierschichten aus TiO₂ eingesetzt, um Rekombinationsreaktionen an der Photoelektrode zu unterdrücken. Darüber hinaus werden oft TiO₂-Schichten als Trägermaterial für den später hinzugefügten Absorber eingesetzt und die Stabilität und Versiegelung der Zellen bzw. Module spielt bei Perovskitzellen ebenfalls eine zentrale Rolle, um ein Entweichen von toxischem Blei und ein Eindringen von Luft und Wasser in die Zelle zu verhindern.¹⁹⁰ Prinzipiell sind also einige der in dieser Arbeit erworbenen Erkenntnisse, insbesondere jene zur Herstellung von elektrischer Leitfähigkeit auf Ziegeloberflächen, auch auf diese neuartige Technologie übertragbar.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es zu ermitteln, ob das Funktionsprinzip der Farbstoffsolarzelle auf die Oberfläche eines Dachziegels übertragen werden kann. Dies sollte mit Hinblick auf eine industrielle Realisierbarkeit erfolgen, weshalb in erster Linie kommerziell erhältliche Materialien verwendet werden sollten. Bedingt durch die zu erwartende verbesserte Prozessierbarkeit war eine Voraussetzung, dass die DSSC dabei die Ziegeloberfläche selbst als Elektrode nutzt und nicht nur auf ihr befestigt wird. Diese Aufgabenstellung hatte zwei zentrale Probleme zur Folge. Zum einen die Erzeugung von elektrischer Leitfähigkeit auf der Oberfläche des Ziegels und zum anderen die Erprobung konventioneller DSSC-Komponenten, die Konstruktion entsprechender DSSCs und die Bestimmung der Langzeitstabilität. Beide Themenbereiche wurden deshalb separat voneinander bearbeitet und die gewonnen Erkenntnisse abschließend zu einem funktionsfähigen Funktionsprototyp zusammengefügt.

Die elektrisch leitfähige Ziegeloberfläche wurde durch Auftragung einer Zinn(IV)-oxidbeschichtung realisiert. Zinn(IV)-oxid gehört zur Stoffklasse der TCOs, also den transparent leitfähigen Metalloxiden und ist damit optisch transparent bei gleichzeitiger elektrischer Leitfähigkeit. Zusätzlich ist es ungiftig und durch den Spray-Pyrolyse-Prozess einfach abzuschneiden. Bei der Spray-Pyrolyse, die auch in dieser Arbeit zum Einsatz kam, wird eine Vorläuferverbindung in einem Lösungsmittelsystem gelöst und beides dann über der erhitzten Substratoberfläche zersetzt. In dieser Arbeit erfolgte die Abscheidung zunächst auf Glas, wobei die experimentellen Parameter Precursorverbindung, Konzentration und Temperatur variiert wurden. Als Qualitätsmerkmal diente in erster Linie der Flächenwiderstand der erzeugten Beschichtungen, aber auch die optischen Schichteigenschaften wurden erfasst.

Als Vorläuferverbindungen wurden Lösungen von $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, SnCl_4 und $\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ in EtOH untersucht und es wurden Beschichtungen mit Flächenwiderständen von $80 \Omega \square^{-1}$ für die Zinn(IV)-haltigen Vorläuferverbindungen erhalten und ca. $180 \Omega \square^{-1}$ bei Verwendung von Zinn(II)-chlorid. Als wahrscheinliche Ursache für diesen Unterschied wurde die Ausbildung eines stabilen Polymers ermittelt, das sich negativ auf die Abscheidungsrate auswirkt.¹³¹ In den folgenden Experimenten (in denen ausschließlich $\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ als Zinn(IV)-quelle eingesetzt wurde) wurde dann die optimale Konzentration der Vorläuferlösung bestimmt. Hierbei zeigte sich, dass die Verwendung von Lösungen mit Konzentrationen $>0,25 \text{ mol L}^{-1}$ zu keiner weiteren Verbesserung des erhaltenen Flächenwiderstandes führen. Dies ist auf eine Übersättigung der Atmosphäre durch die Vorläuferverbindung im Abscheidungsbereich zurückzuführen.¹⁶⁰ Bei der Spray-Pyrolyse ist auch die Abscheidungstemperatur für die Qualität der erzeugten Beschichtungen von großer Bedeutung. Im Rahmen von entsprechenden Experimenten wurde die Abscheidungstemperatur variiert und festgestellt, dass der Flächenwiderstand der Beschichtungen ein Minimum bei ca. $450 \text{ }^\circ\text{C}$ durchläuft. Bei Temperaturen unterhalb von $390 \text{ }^\circ\text{C}$ sind die Beschichtungen nicht leitfähig, da die Materialabscheidung überwiegend amorph erfolgt. Bei Temperaturen über $500 \text{ }^\circ\text{C}$ steigt der Flächenwiderstand wieder deutlich an, da in

diesem Bereich die Abscheidung des Zinn(IV)-oxids nahezu stöchiometrisch ist. Damit einhergehend sinkt auch die Sauerstofffehlstellendichte innerhalb der Beschichtung, was als Konsequenz die Ladungsträgerdichte und damit die elektrische Leitfähigkeit des Zinn(IV)-oxids reduziert.^{95,161}

Zur besseren Vergleichbarkeit der elektrischen Schichteigenschaften ist es von Vorteil, den spezifischen Widerstand des Materials, der sich aus der Multiplikation der Schichtdicke und des Flächenwiderstandes ergibt, zu berechnen. In dieser Arbeit wurden hierzu Filme mit unterschiedlichen Schichtdicken hergestellt und deren spezifischer Widerstand als Funktion der Schichtdicke untersucht. Hierbei zeigte sich, dass der spezifische Widerstand mit zunehmender Schichtdicke sinkt und nicht, wie erwartet, konstant bleibt. Diese Beobachtung lässt die Schlussfolgerung zu, dass sich entweder die Ladungsträgerdichte oder die Ladungsträgerbeweglichkeit während der Abscheidung ändern muss. In umfangreichen elektronenmikroskopischen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass für diesen Effekt die zunehmende Kristallinität (und damit einhergehend eine zunehmende Ladungsträgerbeweglichkeit) des Probenmaterials verantwortlich ist.

Um die Leitfähigkeit der hergestellten TCO-Filme weiter zu verbessern, wurden diese mit Antimon(III), Antimon(V), Niob(V), Tantal(V) und Wolfram(VI) dotiert. Hierbei hatten alle untersuchten Dotanden einen positiven Einfluss auf den spezifischen Materialwiderstand, wobei eine Dotierung mit dem aus der Literatur bekannten Antimon(V) die deutlichste Widerstandsabsenkung ergab. Die spezifischen Widerstände der hergestellten Dünnschichten liegen im Bereich von 1 bis $8 \cdot 10^{-3} \Omega \text{ cm}$, sie sind damit etwas weniger leitfähig als kommerzielle ITO-Filme, die typischerweise einen spezifischen Widerstand im Bereich von $10^{-4} \Omega \text{ cm}$ aufweisen. Der spezifische Widerstand eines Halbleiters wird prinzipiell durch die Faktoren Ladungsträgerbeweglichkeit und Ladungsträgerdichte beeinflusst. Um zu unterscheiden, welche Größe bei den untersuchten Dotanden diese Verbesserung bewirkt hat, wurden die hergestellten Filme mittels UV-vis-Absorptionsspektroskopie untersucht.

Hierbei zeigten die mit Niob, Tantal, Antimon(V) und Wolfram dotierten Materialien eine Abnahme der optischen Transparenz von etwa 2 bis 3 % pro 100 nm Beschichtungsdicke. Antimon(III)-dotierte Filme zeigten eine deutlich steilere Transparenzabnahme von über 4 % pro 100 nm Film. Dafür verantwortlich ist ein Elektronenübertragungsprozess von Antimon(III) auf ebenfalls im Verlauf der Abscheidung gebildetes Antimon(V).¹⁶⁶ Die durch Anwendung der Methode von TAUC³⁹ aus den Transmissionsspektren gewonnen optischen Materialbandlücken ergaben für nicht antimonhaltige Schichten Bandlückenenergien von ca. 4 eV. Bei antimonhaltigen Filmen konnte eine deutliche Aufweitung der Bandlücken (Sb(III): 4,33 eV, Sb(V): 4,22 eV) beobachtet werden, ein als BURSTEIN-MOSS-Effekt bekanntes Phänomen, das auf einer Zunahme der Ladungsträgerdichte beruht.³⁷ Diese Ergebnisse legen nahe, dass eine Dotierung mit Niob(V), Tantal(V) und Wolfram(VI) keinen Einfluss auf die Ladungsträgerdichte des Zinn(IV)-oxids hat und es lediglich bei Verwendung von Antimon(III) und Antimon(V) zur Ausbildung zusätzlicher Ladungsträger kommt.

Dies bedeutet im Umkehrschluss, dass die mit Niob(V), Tantal(V) und Wolfram(VI) dotierten Materialien über eine höhere Ladungsträgerbeweglichkeit verfügen müssen. Da diese maßgeblich durch die Kristallinität des Materials bestimmt ist, wurden die hergestellten Filme umfassend strukturanalytisch untersucht. Die Röntgenstrukturanalyse ergab hierbei, dass alle Filme als tetragonales Zinn(IV)-oxid im Rutilstrukturtyp abgeschieden wurden. Darüber hinaus bilden sie mit zunehmender Schichtdicke eine deutliche (200)-Orientierung aus. Raster- und Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen zeigten, dass die Schichtbildung zunächst über eine Keimbildung mit anschließender Orientierung und kolumnarem Schichtwachstum abläuft.¹⁶⁹ Auch im Rahmen von Elektronenbeugungsexperimenten konnte dieser Mechanismus bestätigt werden. Zusätzlich wurde dabei festgestellt, dass die (200)-Netzebenen eine parallele Orientierung in Bezug zum eingesetzten Glassubstrat aufweist. Unerwartet wurde hierbei auch die Anwesenheit einer möglicherweise orthorhombischen Zinn(IV)-oxidphase festgestellt. Diese ist eigentlich eine Hochdruckmodifikation, sie ist in der Literatur jedoch auch für bei Raumdruck abgeschiedene Zinn(IV)-oxidschichten beschrieben.¹⁷⁸ Als Begründung für deren Bildung werden hier Sauerstoffarmut bei der Abscheidung und Verspannungen beim Schichtwachstum angeführt.¹⁷⁶

Der zweite thematische Schwerpunkt dieser Arbeit war die Konstruktion und Testung von Farbstoffsolarzellen auf Basis kommerzieller Materialien. Hierbei erfolgten alle materialbezogenen Untersuchungen zunächst an reinen Glaszellen und erst später wurden die gewonnenen Erkenntnisse auf einen DSSC-Dachziegel-Prototypen übertragen. Bei der Konstruktion von DSSCs ist es zunächst nötig, eine nanokristalline TiO_2 -Beschichtung auf ein leitfähiges Substrat abzuschneiden, auf welcher der später zugegebene Farbstoff adsorbieren kann. Häufig wird hierzu das Siebdruckverfahren eingesetzt, bei dem eine Paste durch ein Sieb auf das Glassubstrat gerakelt wird. Für diese Arbeit wurden verschiedene Siebdruckpasten u.a. aus den kommerziellen TiO_2 -Pulvern P25 und UV100 hergestellt, mittels Siebdrucks aufgetragen und DSSCs aus den erhaltenen Photoelektroden konstruiert. Ein Vergleich der Zellwirkungsgrade untereinander und mit einer auf eine kommerzielle Siebdruckpaste (SolDSP) basierten DSSC zeigte, dass prinzipiell mit allen Materialien funktionsfähige Solarzellen hergestellt werden können. Die P25-basierten DSSCs waren dabei mit einem Wirkungsgrad von etwa 4 % die am wenigsten leistungsfähigen, die auf UV100 und SolDSP basierten Zellen waren mit einem Wirkungsgrad von 5,5 bis 6 % deutlich performanter. Erklären lässt sich diese Reihung durch die Materialzusammensetzung des P25, das im Gegensatz zu den anderen Materialien nicht zu 100 % aus Anatas besteht, sondern einen Rutilanteil besitzt. Da die Leitungsbandkante des Anatas etwas oberhalb von der des Rutils liegt, eignet es sich als Photoelektrodenmaterial aufgrund der theoretisch höheren Leerlaufspannungen generell etwas besser.⁶

Neben der Materialbeschaffenheit der Photoelektrode wurde auch deren optimale Schichtdicke untersucht. Hierzu wurden verschiedene Zellen konstruiert und dabei die Schichtdicke der eingesetzten TiO_2 -Photoabsorberschicht variiert. Der Wirkungsgrad der erhaltenen DSSCs steigt dabei zunächst mit der Schichtdicke an, bis er bei ca. 12 μm ein Maximum durchläuft und im Anschluss wieder absinkt. Diese Abhängigkeit

wurde auf zwei überlagernde Effekte zurückgeführt. Mit steigender Schichtdicke steigt zunächst die Lichtausbeute der Zelle an, da eine dickere Photoelektrode das eingestrahlte Licht besser absorbieren kann. Gleichzeitig steigt jedoch auch die Wahrscheinlichkeit, dass injizierte Ladungsträger auf dem Weg zum FTO-Substrat rekombinieren. Aus der Überlagerung beider Prozesse ergibt sich das Optimum des Wirkungsgrades.¹⁸⁰

Generell spielen Rekombinationsprozesse eine große Rolle bei der Arbeit mit DSSCs. Besonders an der Grenzfläche TCO-Substrat/TiO₂-Schicht kommt es häufig zu Rückübertragungen von Elektronen aus der TCO-Schicht auf das Mediatorsystem im Elektrolyten. Als Konsequenz sinkt die Leerlaufspannung der betrachteten Zelle. Um diese Rekombination zu unterdrücken, wird in der Literatur die Auftragung einer dünnen, kompakten TiO₂-Blockierschicht empfohlen, welche die FTO-Schicht vom Elektrolytsystem separiert. In dieser Arbeit wurden diese Blockierschichten klassisch mittels Sol-Gel-Verfahrens abgeschieden und mit Schichten verglichen, die durch Ultraschall-Spray-Pyrolyse erzeugt wurden. Die später daraus konstruierten und charakterisierten DSSCs zeigen ähnliche Wirkungsgrade, wobei die Auftragung der Sperrschichten mittels USP deutlich schneller erfolgte. Die Dotierung der Blockierschicht mit Niob konnte, entgegen vorherigen Erwartungen, die Wirksamkeit der Blockierschicht nicht steigern. Generell konnte keine Veränderung der Leerlaufspannung der Zelle beobachtet werden, was ein Indikator dafür ist, dass die hergestellten Blockierschichten nicht vollständig geschlossen waren.⁶⁷

Ein großes Problem der DSSC-Technologie ist nach wie vor die Langzeitstabilität der Zellen. Für die wirtschaftliche Nutzung ist eine hohe Lebensdauer ebenso wichtig, wie ein ausreichender Zellwirkungsgrad, weshalb im Rahmen dieser Arbeit Untersuchungen zur Lebensdauer der hergestellten DSSCs angefertigt wurden. Dazu wurden zunächst „klassische“ DSSCs mit konventionellen Flüssigelektrolytsystemen (auf Acetonitrilbasis) konstruiert und untersucht. Die DSSCs zeigten im Dunkeln eine Effizienzabnahme von ca. 1 % pro Jahr, die auf das Entweichen des Elektrolyten und das Eindringen von Wasser und Sauerstoff zurückzuführen ist.¹⁸³ Als langzeitstabilere Alternative zu Elektrolyten auf Acetonitrilbasis werden ionische Flüssigkeiten, also bei Raumtemperatur flüssige Salze, betrachtet. Obwohl mit solchen Elektrolytsystemen etwas niedrigere Wirkungsgrade erreicht werden, könnte der Gewinn an Stabilität den Effizienzverlust in Zukunft aufwiegen. In dieser Arbeit wurden sowohl DSSCs mit acetonitrilhaltigen Elektrolyten, als auch solche mit den ionischen Flüssigkeiten 1-Hexyl-3-Methylimidazoliodid und 1-Propyl-3-Methylimidazoliodid konstruiert und deren Lebensdauern verglichen. Die entsprechenden Untersuchungen wurden unter Bestrahlung bei einer Intensität von 750 W m⁻² und bei erhöhter Temperatur (75 °C) durchgeführt. Alle DSSCs auf Basis von Flüssigelektrolyten waren unter diesen Bedingungen nach 24 h nicht mehr funktionsfähig, die mit ionischen Flüssigkeiten befüllten Zellen nach etwa 72 h. Auch in diesen Experimenten ist der Verlust des Elektrolyten durch Verdampfen die Hauptursache für die kurze Lebensdauer der Zellen.

Als Abschluss der Arbeit wurde, basierend auf den zuvor gewonnen Erkenntnissen, ein einfacher funktionsfähiger Prototyp eines DSSC-Dachziegels konstruiert. Hierzu wurde eine Dachziegelprobe mit einer elektrisch leitfähigen Wolfram(VI)-dotierten Zinn(IV)-

oxidschicht überzogen und so eine Substratoberfläche mit einem Flächenwiderstand von ca. $30\text{-}40 \text{ } \Omega \text{ } \square^{-1}$ erzeugt. Als Photoelektrode wurde ein konventionelles FTO-Substrat eingesetzt. Der so erhaltene Prototyp wies bereits eine Effizienz von 3,73 % auf, wobei der Effizienzverlust gegenüber Vollglaszellen (die in dieser Arbeit etwa einen Wirkungsgrad von 5 % aufwiesen) auf den gestiegenen Serienwiderstand der Zelle zurückzuführen ist. Die Lebensdauer dieses Prototypen betrug im Dunkeln lediglich ca. 24 h und war damit noch sehr stark limitierend. An dieser Stelle wurde deutlich, dass das kritischste Problem für die technische Realisierung des vorgeschlagenen Konzeptes die Zelldichtigkeit ist, ein Problem, das mit zunehmender Modulgröße noch dominanter werden wird.

Die Inhalte der vorliegenden Arbeit lassen sich generell an unterschiedlichen Stellen sinnvoll erweitern. Die Untersuchungen zur Auftragung von elektrisch leitfähigen Beschichtungen könnten beispielsweise auf alternative TCOs (z.B. Aluminium dotiertes Zink(II)-oxid) ausgedehnt oder das untersuchte Zinn(IV)-oxid mit anderen Dotanden modifiziert werden (wie z.B. Fluor). Um die Bildung der orthorhombischen Zinn(IV)-oxidphase weiter aufzuklären, sollten umfassende, orts- und temperaturabhängige röntgenstrukturanalytische Untersuchungen durchgeführt werden. Besonders wichtig für die abschließende Aufklärung der Funktionsweise der untersuchten Dotanden Wolfram, Niob und Tantal wäre jedoch die Durchführung von HALL-Messungen. Diese Untersuchungen würden direkte Rückschlüsse darauf zulassen, ob die eingesetzten Dotanden die Ladungsträgerdichte oder die Ladungsträgerbeweglichkeit des Gitternetzbildners erhöhen.

Für die Realisierung des vorgeschlagenen DSSC-Dachziegelkonzeptes sollten sich weiterführende Arbeiten vor allem auf technische Aspekte wie Modulkonstruktion, elektrische Verschaltung auf Gebäudedächern und Verlängerung der Zellebensdauer fokussieren. Hierbei wäre eine Weiterführung der Arbeiten zu den ionischen Flüssigkeiten, aber auch zu neuen Elektrolytsystemen (wie z.B. organischen Lochleitern) denkbar. Besonders kritisch ist auch die effiziente Versiegelung der Zellen, hier könnten neue Arbeiten zu Glaslotverfahren einen großen Beitrag leisten.¹⁵⁸ Natürlich müssen bei diesen Überlegungen auch mögliche Konkurrenztechnologien berücksichtigt werden. Hier stellt vor allem die Perovskitsolarzelle ein neuartiges Konzept dar, das sich in den letzten Jahren rasant entwickelt und die DSSC-Technologie in Bezug auf die maximal erreichten Wirkungsgrade bereits überholt hat.^{185,190}

7 Literaturverzeichnis

- (1) BRITISH PETROLEUM. *BP Energy Outlook 2035*; 2015.
- (2) UNITED NATIONS. *World Population Prospects 2015 - Data Booklet*; 2015.
- (3) BUNDESVERBAND DER ENERGIE- UND WASSERWIRTSCHAFT E.V. Bruttostromerzeugung in Deutschland 2014 <https://www.bdew.de/internet.nsf/res/001> Bruttostromerzeugung nach Energieträgern 2014/\$file/150326-Bruttostrom_std.jpg (aufgerufen am 21.1.2016).
- (4) BAXTER, J. B. Commercialization of dye sensitized solar cells: Present status and future research needs to improve efficiency, stability, and manufacturing. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **2012**, *30* (2012), 020801, DOI: 10.1116/1.3676433.
- (5) O'REGAN, B.; GRÄTZEL, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature* **1991**, *353* (6346), 737–740, DOI: 10.1038/353737a0.
- (6) HAGFELDT, A.; BOSCHLOO, G.; SUN, L.; KLOO, L.; PETTERSSON, H. Dye-sensitized solar cells. *Chem. Rev.* **2010**, *110* (11), 6595–6663, DOI: 10.1021/cr900356p.
- (7) GORLOV, M.; KLOO, L. Ionic liquid electrolytes for dye-sensitized solar cells. *Dalton Trans.* **2008**, No. 20, 2655–2666, DOI: 10.1039/b716419j.
- (8) BATZILL, M.; DIEBOLD, U. The surface and materials science of tin oxide. *Prog. Surf. Sci.* **2005**, *79* (2-4), 47–154, DOI: 10.1016/j.progsurf.2005.09.002.
- (9) KURZ, A.; BRAKECHA, K.; PUETZ, J.; AEGERTER, M. A. Strategies for novel transparent conducting sol-gel oxide coatings. *Thin Solid Films* **2006**, *502* (1-2), 212–218, DOI: 10.1016/j.tsf.2005.07.276.
- (10) ELLMER, K. Resistivity of polycrystalline zinc oxide films : current status and physical limit. *J. Phys. D Appl. Phys.* **2001**, *3097* (34), 3097–3108.
- (11) HOLLEMAN, A.; WIBERG, E. *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102 Aufl.; Walter de Gruyter: Berlin/New York, 2007.
- (12) KUXMANN, U.; DOBNER, R. Investigations Covering the Tinstannic Oxide System in the Temperature-Range of the Miscibility Gap. *METALL* **1980**, *34* (9), 821–827.
- (13) DAI, Z. R.; GOLE, J. L.; STOUT, J. D.; WANG, Z. L. Tin Oxide Nanowires, Nanoribbons, and Nanotubes. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106* (6), 1274–1279, DOI: 10.1021/jp013214r.
- (14) GODINHO, K. G.; WALSH, A.; WATSON, G. W. Energetic and Electronic Structure Analysis of Intrinsic Defects in SnO. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 439–448, DOI: 10.1021/jp807753t.

- (15) LANDMANN, M.; RAULS, E.; SCHMIDT, W. G. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂. *J. Phys. Condens. Matter* **2012**, *24* (19), 195503, DOI: 10.1088/0953-8984/24/19/195503.
- (16) BOLZAN, A.; FONG, C.; KENNEDY, B.; HOWARD, C. Structural Studies of Rutile-Type Metal Dioxides. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **1997**, *B53* (3), 373–380, DOI: 10.1107/S0108768197001468.
- (17) BORCHARDT-OTT, W. *Kristallographie*; Springer: Berlin/Heidelberg, 2009.
- (18) SUITO, K.; KAWAI, N.; MASUDA, Y. High pressure synthesis of orthorhombic SnO₂. *Mater. Res. Bull.* **1975**, *10* (2), 677–679.
- (19) ARBIOL, J.; COMINI, E.; FAGLIA, G.; SBERVEGLIERI, G.; MORANTE, J. R. Orthorhombic Pbcn SnO₂ nanowires for gas sensing applications. *J. Cryst. Growth* **2008**, *310* (1), 253–260, DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2007.10.024.
- (20) LAMELAS, F. J. Formation of orthorhombic tin dioxide from mechanically milled monoxide powders. *J. Appl. Phys.* **2004**, *96* (11), 6195–6200, DOI: 10.1063/1.1808920.
- (21) CHEN, Z.; LAI, J. K. L.; SHEK, C. H. Facile strategy and mechanism for orthorhombic SnO₂ thin films. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89* (23), 1–4, DOI: 10.1063/1.2399352.
- (22) KILIÇ, Ç.; ZUNGER, A. Origins of Coexistence of Conductivity and Transparency in SnO₂. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *88* (9), 095501, DOI: 10.1103/PhysRevLett.88.095501.
- (23) GINLEY, D. S.; BRIGHT, C. Transparent Conducting Oxides. *MRS Bull.* **2000**, *25* (08), 15–18, DOI: dx.doi.org/10.1557/mrs2000.256.
- (24) CHIBA, K.; KAGEYAMA, T.; IWATA, T.; FUJIMORI, N.; ODA, H. Fabrication and optical properties of low-emissivity coatings of indium tin oxide or AlSiN and Ag-alloy multilayer films on glass. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2005**, *44* (4 A), 2070–2073, DOI: 10.1143/JJAP.44.2070.
- (25) FULLER, M. The catalytic oxidation of carbon monoxide on tin(IV) oxide. *J. Catal.* **1973**, *29* (3), 441–450, DOI: 10.1016/0021-9517(73)90251-0.
- (26) FULLER, M. The catalytic reduction of nitric oxide by carbon monoxide over SnO₂-CuO gels. *J. Catal.* **1976**, *42* (3), 418–424, DOI: 10.1016/0021-9517(76)90117-2.
- (27) DEUTSCHE ROHSTOFFAGENTUR. *DERA Rohstoffinformationen Zinn - Angebot und Nachfrage bis 2020*; 2014.
- (28) MINAMI, T. New n-Type Transparent Conducting Oxides. *MRS Bull.* **2000**, *25* (08), 38–44, DOI: 10.1557/mrs2000.149.
- (29) JOSEPH, M.; TABATA, H.; KAWAI, T. p-Type electrical conduction in ZnO thin films by Ga and N codoping. *Japanese J. Appl. Physics, Part 2 Lett.* **1999**, *38* (11 A), 36–39, DOI: 10.1143/JJAP.38.L1205.

-
- (30) KUDO, A.; YANAGI, H.; HOSONO, H.; KAWAZOE, H. SrCu₂O₂: A p-type conductive oxide with wide band gap. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73* (2), 220–222, DOI: 10.1063/1.121761.
- (31) CALNAN, S.; TIWARI, A. High mobility transparent conducting oxides for thin film solar cells. *Thin Solid Films* **2010**, *518* (7), 1839–1849, DOI: 10.1016/j.tsf.2009.09.044.
- (32) GINLEY, D. *Handbook of Transparent Conductors*; Springer-Verlag: New York, 2010.
- (33) MISHRA, K. C.; JOHNSON, K. H.; SCHMIDT, P. C. Electronic structure of antimony-doped tin oxide. *Phys. Rev. B* **1995**, *51* (20), 972–976, DOI: 10.1103/PhysRevB.51.13972.
- (34) SCHWERER, F. C.; CONROY, J. W.; ARAJS, S. Matthiessen's Rule And The Electrical Resistivity Of Iron-Silicon Solid Solutions. *J. Phys. Chem. Solids* **1969**, *30* (1513), 991–1001, DOI: 10.1016/S0006-3495(76)85750-5.
- (35) CHOPRA, K. L.; MAJOR, S.; PANDYA, D. K. Transparent Conductors - A Status Review. *Thin Solid Films* **1983**, *102*, 1–46, DOI: 10.1016/0040-6090(83)90256-0.
- (36) ELLMER, K. Past achievements and future challenges in the development of optically transparent electrodes. *Nat. Photonics* **2012**, *6* (12), 808–816, DOI: 10.1038/nphoton.2012.282.
- (37) BURSTEIN, E. Anomalous optical absorption limit in InSb. *Phys. Rev.* **1954**, *93* (3), 632–633, DOI: 10.1103/PhysRev.93.632.
- (38) HAMBERG, I.; GRANQVIST, C. G.; BERGGREN, K. F.; SERNELIUS, B. E.; ENGSTRÖM, L. Band-gap widening in heavily Sn-doped In₂O₃. *Phys. Rev. B* **1984**, *30* (6), 3240–3249, DOI: 10.1103/PhysRevB.30.3240.
- (39) TAUC, J.; GRIGOROVIC, R.; VANCU, A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *Phys. Status Solidi* **1966**, *15*, 627–637, DOI: 10.1002/andp.19093340807.
- (40) ALLIED ANALYTICS LLP. *Global Transparent Conductive Films Market (Technology, Application and Geography) - Size, Share, Global Trends, Company Profiles, Demand, Insights, Analysis, Research, Report, Opportunities, Segmentation and Forecast, 2013 - 2020*; Portland, 2014.
- (41) BÄDEKER, K. Über eine eigentümliche Form elektrischen Leitvermögens bei festen Körpern. *Ann. Phys.* **1909**, *334*, 566–584.
- (42) LYON, D. A. Electrically Conducting Films and Process for Forming the Same. US-Patent: 2.756.165, 1956.
- (43) VAN BOORT, H. J. J.; GROTH, R. Low-pressure sodium lamps with indium oxide filter. *Philips Tech. Rev.* **1968**, *29* (1), 17–18.

- (44) MINAMI, T. *Transparent Conductive Oxides for Transparent Electrode Applications*, 1 Aufl.; Elsevier Inc., 2013; Vol. 88.
- (45) GORDON, R. G. Criteria for Choosing Transparent Conductors. *MRS Bull.* **2000**, *25* (08), 52–57, DOI: 10.1557/mrs2000.151.
- (46) MINAMI, T. Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes. *Semicond. Sci. Technol.* **2005**, *20* (4), 35–44, DOI: 10.1088/0268-1242/20/4/004.
- (47) SUZUKI, A.; MATSUSHITA, T.; WADA, N.; SAKAMOTO, Y.; OKUDA, M. Electrical and Optical Properties of ZnO:Al Thin Films Prepared by Laser Ablation. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1996**, *39* (7), 331–338, DOI: 10.3131/jvsj.39.331.
- (48) FURUBAYASHI, Y.; HITOSUGI, T.; YAMAMOTO, Y.; INABA, K.; KINODA, G.; HIROSE, Y.; SHIMADA, T.; HASEGAWA, T. A transparent metal: Nb-doped anatase TiO₂. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86* (25), 1–3, DOI: 10.1063/1.1949728.
- (49) KAWAZOE, H.; YASUKAWA, M.; HYODO, H.; KURITA, M.; YANAGI, H.; HOSONO, H. P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO₂. *Nature* **1997**, *389* (6654), 939–942, DOI: 10.1038/40087.
- (50) RYU, Y.; ZHU, S.; LOOK, D.; WROBEL, J. Synthesis of p-type ZnO films. *J. Cryst. Growth* **2000**, *216* (1-4), 330–334, DOI: 10.1016/S0022-0248(00)00437-1.
- (51) MINEGISHI, K.; KOIWA, Y.; KIKUCHI, Y.; YANO, K.; KASUGA, M.; SHIMIZU, A. Growth of p-type Zinc Oxide Films by Chemical Vapor Deposition. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1997**, *36* (Part 2, No. 11A), 1453–1455, DOI: 10.1143/JJAP.36.L1453.
- (52) LOOK, D. C.; LOOK, D. C. Characterization of homoepitaxial p-type ZnO grown by Molecular Beam Epitaxy. *Appl. Phys. Lett. Vol 82, Issue 10, 1831, Feb 2002*, *81*, 1830–1832, DOI: 10.1063/1.1504875.
- (53) KIM, K. K.; KIM, H. S.; HWANG, D. K.; LIM, J. H.; PARK, S. J. Realization of p-type ZnO thin films via phosphorus doping and thermal activation of the dopant. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83* (1), 63–65, DOI: 10.1063/1.1591064.
- (54) GROENENDAAL, L.; JONAS, F.; FREITAG, D.; PIELARTZIK, H.; REYNOLDS, J. R. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future. *Adv. Mater.* **2000**, *12* (7), 481–494, DOI: 10.1002/(SICI)1521-4095(200004)12:7<481::AID-ADMA481>3.0.CO;2-C.
- (55) ZHANG, D.; RYU, K.; LIU, X.; POLIKARPOV, E.; LY, J.; TOMPSON, M. E.; ZHOU, C. Transparent, Conductive, and Flexible Carbon Nanotube Films and Their Application in Organic Light-Emitting Diodes. *Nano Lett.* **2006**, *6* (9), 1880–1886, DOI: 10.1021/nl0608543.
- (56) EDA, G.; LIN, Y. Y.; MILLER, S.; CHEN, C. W.; SU, W. F.; CHHOWALLA, M. Transparent and conducting electrodes for organic electronics from reduced graphene oxide. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92* (23), 3–5, DOI: 10.1063/1.2937846.

- (57) PLANCK, M. Zur Theorie des Gesetzes der Energieverteilung im Normalspektrum. *Verhandlungen der Dtsch. Phys. Gesellschaft* **2**. **1900**, *17*, 237–245.
- (58) SCHOTTKY, W. Halbleitertheorie der Sperrschicht. *Naturwissenschaften* **1938**, *26* (52), 843, DOI: 10.1007/BF01774216.
- (59) WAGEMANN, H.-G.; ESCHRICH, H. *Photovoltaik*, 2. Aufl.; VIEWEG+TEUBNER: Wiesbaden, 2010.
- (60) THUSELT, F. *Physik der Halbleiterbauelemente*, 2. Aufl.; Springer: Heidelberg, 2011.
- (61) ALSEMA, E. A. Energy Pay-back Time and CO₂ of PV Systems. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **2000**, *25* (June 1999), 17–25, DOI: 10.1002/(SICI)1099-159X(200001/02)8:1<17::AID-PIP295>3.0.CO;2-C.
- (62) GRÄTZEL, M. Dye-sensitized solar cells. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2003**, *4* (2), 145–153, DOI: 10.1016/S1389-5567(03)00026-1.
- (63) TOIVOLA, M.; AHLKOG, F.; LUND, P. Industrial sheet metals for nanocrystalline dye-sensitized solar cell structures. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, *90* (17), 2881–2893, DOI: 10.1016/j.solmat.2006.05.002.
- (64) ITO, S.; CHEN, P.; COMTE, P.; NAZEERUDDIN, M. K.; LISKA, P.; GRA, M. Fabrication of Screen-Printing Pastes From TiO₂ Powders for Dye-Sensitized Solar Cells. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **2007**, No. May, 603–612, DOI: 10.1002/pip.
- (65) BOSCHLOO, G.; HAGFELDT, A.; SPECTUS, C. O. N. Characteristics of the Iodide/Triiodide Redox Mediator in Dye-Sensitized Solar Cells. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42* (11), 1819–1826, DOI: 10.1021/ar900138m.
- (66) KAVAN, L.; GRÄTZEL, M. Highly Efficient Semiconducting TiO₂ Photoelectrodes Prepared by Aerosol Pyrolysis. *Electrochim. Acta* **1995**, *40* (5), 643–652, DOI: 10.1016/0013-4686(95)90400-W.
- (67) CAMERON, P. J.; PETER, L. M. Characterization of Titanium Dioxide Blocking Layers in Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (51), 14394–14400, DOI: 10.1021/jp030790+.
- (68) ITO, S.; LISKA, P.; COMTE, P.; CHARVET, R.; PÉCHY, P.; SCHMIDT-MENDE, L.; ZAKEERUDDIN, S. M.; KAY, A.; NAZEERUDDIN, M. K.; GRÄTZEL, M. Control of dark current in photoelectrochemical (TiO₂/I-I₃⁻) and dye-sensitized solar cells. *Chem. Commun. (Camb)*. **2005**, 4351–4353, DOI: 10.1039/b505718c.
- (69) ZHU, K.; SCHIFF, E. A.; PARK, N. G.; VAN DE LAGEMAAT, J.; FRANK, A. J. Determining the locus for photocarrier recombination in dye-sensitized solar cells. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80* (4), 685–687, DOI: 10.1063/1.1436533.

- (70) PAULA, L. F.; AMARAL, R. C.; MURAKAMI IHA, N. Y.; PANIAGO, R. M.; MACHADO, A. E. H.; PATROCINIO, A. O. T. New layer-by-layer Nb₂O₅-TiO₂ film as an effective underlayer in dye-sensitized solar cells. *RSC Adv.* **2014**, *4* (20), 10310, DOI: 10.1039/c4ra00058g.
- (71) CHEN, X.; MAO, S. S. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications. *Chem. Rev.* **2007**, *107* (7), 2891–2959, DOI: 10.1021/cr0500535.
- (72) JOSE, R.; THAVASI, V.; RAMAKRISHNA, S. Metal oxides for dye-sensitized solar cells. *J. Am. Ceram. Soc.* **2009**, *92* (2), 289–301, DOI: 10.1111/j.1551-2916.2008.02870.x.
- (73) ITO, S.; MURAKAMI, T. N.; COMTE, P.; LISKA, P.; GRÄTZEL, C.; NAZEERUDDIN, M. K.; GRÄTZEL, M. Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10%. *Thin Solid Films* **2008**, *516* (14), 4613–4619, DOI: 10.1016/j.tsf.2007.05.090.
- (74) ITO, S.; ZAKEERUDDIN, S. M.; HUMPHRY-BAKER, R.; LISKA, P.; CHARVET, R.; COMTE, P.; NAZEERUDDIN, M. K.; MIURA, H.; UCHIDA, S.; GRÄTZEL, M. High-Efficiency Organic-Dye-Sensitized Solar Cells Controlled by Nanocrystalline-TiO₂ Electrode Thickness. *Adv. Mater.* **2006**, *18* (9), 1202–1205, DOI: 10.1002/adma.200502540.
- (75) SAITO, M.; FUJIHARA, S. Large photocurrent generation in dye-sensitized ZnO solar cells. *Energy Environ. Sci.* **2008**, *1* (2), 280, DOI: 10.1039/b806096g.
- (76) PARK, N.; LAGEMAAT, J. VAN DE; FRANK, A. J. Comparison of Dye-Sensitized Rutile- and Anatase-Based TiO₂ Solar Cells. **2000**, 8989–8994, DOI: 10.1021/jp994365l.
- (77) GERISCHER, H.; MICHEL-BEYERLE, M. E.; REBENTROST, F.; TRIBUTSCH, H. Sensitization of charge injection into semiconductors with large band gap. *Electrochim. Acta* **1968**, *13* (6), 1509–1515, DOI: 10.1016/0013-4686(68)80076-3.
- (78) KUCIAUSKAS, D.; FREUND, M. S.; GRAY, H. B.; WINKLER, J. R.; LEWIS, N. S. Electron Transfer Dynamics in Nanocrystalline Titanium Dioxide Solar Cells Sensitized with Ruthenium or Osmium Polypyridyl Complexes. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *105* (2), 392–403, DOI: 10.1021/jp002545l.
- (79) POLO, A. S.; ITOKAZU, M. K.; MURAKAMI IHA, N. Y. Metal complex sensitizers in dye-sensitized solar cells. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248* (13-14), 1343–1361, DOI: 10.1016/j.ccr.2004.04.013.
- (80) ARDO, S.; MEYER, G. J. Photodriven heterogeneous charge transfer with transition-metal compounds anchored to TiO₂ semiconductor surfaces. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (1), 115–164, DOI: 10.1039/b804321n.

- (81) NAZEERUDDIN, M. K.; KAY, A.; RODICIO, I.; HUMPHRY-BAKER, R.; MUELLER, E.; LISKA, P.; VLACHOPOULOS, N.; GRAETZEL, M. Conversion of Light to Electricity by cis-X₂bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium (II) charge transfer sensitizers (X= Cl-,Br-, I-, CN-, and SCN-) on Nanocrystalline TiO₂ Electrodes. *J. Am. Ceram. Soc* **1993**, *115* (4), 6382–6390.
- (82) NAZEERUDDIN, M. K.; PÉCHY, P.; RENOARD, T.; ZAKEERUDDIN, S. M.; HUMPHRY-BAKER, R.; COINTE, P.; LISKA, P.; CEVEY, L.; COSTA, E.; SHKLOVER, V.; *et al.* Engineering of efficient panchromatic sensitizers for nanocrystalline TiO₂-based solar cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (8), 1613–1624, DOI: 10.1021/ja003299u.
- (83) SODEYAMA, K.; SUMITA, M.; O'ROURKE, C.; TERRANOVA, U.; ISLAM, A.; HAN, L.; BOWLER, D. R.; TATEYAMA, Y. Protonated carboxyl anchor for stable adsorption of Ru N749 dye (black dye) on a TiO₂ anatase (101) surface. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3* (4), 472–477, DOI: 10.1021/jz201583n.
- (84) YELLA, A.; LEE, H.-W.; TSAO, H. N.; YI, C.; CHANDIRAN, A. K.; NAZEERUDDIN, M. K.; DIAU, E. W.-G.; YEH, C.-Y.; ZAKEERUDDIN, S. M.; GRÄTZEL, M. Porphyrin-Sensitized Solar Cells with Cobalt (II/III)-Based Redox Electrolyte Exceed 12 Percent Efficiency. *Science* **2011**, *334* (6056), 629–634, DOI: 10.1126/science.1209688.
- (85) WANG, P.; ZAKEERUDDIN, S. M.; MOSER, J. E.; GRATZEL, M.; GRA, M. A New Ionic Liquid Electrolyte Enhances the Conversion Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (48), 13280–13285, DOI: 10.1021/jp0355399.
- (86) WU, J. H.; HAO, S. C.; LAN, Z.; LIN, J. M.; HUANG, M. L.; HUANG, Y. F.; FANG, L. Q.; YIN, S.; SATO, T. A Thermoplastic Gel Electrolyte for Stable Quasi-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17* (15), 2645–2652, DOI: 10.1002/adfm.200600621.
- (87) KUBO, W.; MURAKOSHI, K.; KITAMURA, T.; YOSHIDA, S.; HARUKI, M.; HANABUSA, K.; SHIRAI, H.; WADA, Y.; YANAGIDA, S. Quasi-Solid-State Dye-Sensitized TiO₂ Solar Cells: Effective Charge Transport in Mesoporous Space Filled with Gel Electrolytes Containing Iodide and Iodine. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105* (51), 12809–12815, DOI: 10.1021/jp012026y.
- (88) WANG, P.; ZAKEERUDDIN, S. M.; HUMPHRY-BAKER, R.; GRA, M. A Binary Ionic Liquid Electrolyte to Achieve 7 % Power Conversion Efficiencies in Dye-Sensitized Solar Cells. **2004**, No. 9, 2694–2696, DOI: 10.1021/cm049916l.
- (89) WU, M.; MA, T. Platinum-free catalysts as counter electrodes in dye-sensitized solar cells. *ChemSusChem* **2012**, *5* (2), 1343–1357, DOI: 10.1002/cssc.201100676.
- (90) PAPAGEORGIOU, N. An Iodine/Triiodide Reduction Electrocatalyst for Aqueous and Organic Media. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144* (3), 876, DOI: 10.1149/1.1837502.

- (91) KIM, S. S.; NAH, Y. C.; NOH, Y. Y.; JO, J.; KIM, D. Y. Electrodeposited Pt for cost-efficient and flexible dye-sensitized solar cells. *Electrochim. Acta* **2006**, *51* (18), 3814–3819, DOI: 10.1016/j.electacta.2005.10.047.
- (92) CHOI, J. Y.; HONG, J. T.; SEO, H.; KIM, M.; SON, M. K.; LEE, K. J.; LEE, D. Y.; KIM, H. J. Optimal series-parallel connection method of dye-sensitized solar cell for Pt thin film deposition using a radio frequency sputter system. *Thin Solid Films* **2008**, *517* (2), 963–966, DOI: 10.1016/j.tsf.2008.08.159.
- (93) JUNG, H. S.; LEE, J.-K. Dye Sensitized Solar Cells for Economically Viable Photovoltaic Systems. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4* (10), 1682–1693, DOI: 10.1021/jz400112n.
- (94) STADLER, A. Transparent Conducting Oxides-An Up-To-Date Overview. *Materials (Basel)*. **2012**, *5* (12), 661–683, DOI: 10.3390/ma5040661.
- (95) DUTTA, J.; PERRIN, J.; EMERAUD, T.; SMITH, A. Pyrosol deposition of fluorine-doped tin dioxide thin films. *J. Mater. Sci.* **1995**, *30* (1), 53–62, DOI: 10.1007/BF00352131.
- (96) KAY, A.; GRÄTZEL, M. Low cost photovoltaic modules based on dye sensitized nanocrystalline titanium dioxide and carbon powder. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1996**, *44*, 99–117, DOI: 10.1016/0927-0248(96)00063-3.
- (97) NAZEERUDDIN, M. K.; BARANOFF, E.; GRÄTZEL, M. Dye-sensitized solar cells: A brief overview. *Sol. Energy* **2011**, *85* (6), 1172–1178, DOI: 10.1016/j.solener.2011.01.018.
- (98) KAWANO, R.; MATSUI, H.; MATSUYAMA, C.; SATO, A.; SUSAN, M. A. B. H.; TANABE, N.; WATANABE, M. High performance dye-sensitized solar cells using ionic liquids as their electrolytes. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2004**, *164* (1-3), 87–92, DOI: 10.1016/j.jphotochem.2003.12.019.
- (99) ZAKEERUDDIN, S. M.; GRÄTZEL, M. Solvent-Free Ionic Liquid Electrolytes for Mesoscopic Dye-Sensitized Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19* (14), 2187–2202, DOI: 10.1002/adfm.200900390.
- (100) WANG, X.; KULKARNI, S. A.; ITO, B. I.; BATABYAL, S. K.; NONOMURA, K.; WONG, C. C.; GRÄTZEL, M.; MHAISALKAR, S. G.; UCHIDA, S. Nanoclay gelation approach toward improved dye-sensitized solar cell efficiencies: an investigation of charge transport and shift in the TiO₂ conduction band. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5* (2), 444–450, DOI: 10.1021/am3025454.
- (101) UCHIDA, S.; INOUE, T.; KUBO, T.; SEGAWA, H. High Performance Nano-clay Electrolyte for DSC. In *MRS Proceedings*; 2009; Vol. 1211E, pp 1–24.
- (102) LI, B.; WANG, L.; KANG, B.; WANG, P.; QIU, Y. Review of recent progress in solid-state dye-sensitized solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, *90*, 549–573, DOI: 10.1016/j.solmat.2005.04.039.

- (103) BANG, J. H.; SUSLICK, K. S. Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials. *Adv. Mater.* **2010**, *22* (10), 1039–1059, DOI: 10.1002/adma.200904093.
- (104) GURAV, A.; KODAS, T.; PLUYM, T.; XIONG, Y. Aerosol Processing of Materials. *Aerosol Sci. Technol.* **1993**, *19* (4), 411–452, DOI: 10.1080/02786829308959650.
- (105) PEIRÓ, A. M.; DOYLE, G.; MILLS, A.; DURRANT, J. R. Freestanding Polymer-Metal Oxide Nanocomposite Films for Light-Driven Oxygen Scavenging. *Adv. Mater.* **2005**, *17* (19), 2365–2368, DOI: 10.1002/adma.200500397.
- (106) NAZEERUDDIN, M. K.; DE ANGELIS, F.; FANTACCI, S.; SELONI, A.; VISCARDI, G.; LISKA, P.; ITO, S.; TAKERU, B.; GRÄTZEL, M. Combined experimental and DFT-TDDFT computational study of photoelectrochemical cell ruthenium sensitizers. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (48), 16835–16847, DOI: 10.1021/ja052467l.
- (107) NAZEERUDDIN, M. Investigation of sensitizer adsorption and the influence of protons on current and voltage of a dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cell. *J. Phys. Chem B* **2003**, *2*, 8981–8987, DOI: 10.1021/jp022656f.
- (108) WANG, P.; ZAKEERUDDIN, S. M.; COMTE, P.; EXNAR, I.; GRÄTZEL, M. Gelation of ionic liquid-based electrolytes with silica nanoparticles for quasi-solid-state dye-sensitized solar cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (5), 1166–1167, DOI: 10.1021/ja029294+.
- (109) WANG, P.; ZAKEERUDDIN, S. M.; MOSER, J.-E.; HUMPHRY-BAKER, R.; GRÄTZEL, M. A solvent-free, SeCN⁻/(SeCN)₃⁻ based ionic liquid electrolyte for high-efficiency dye-sensitized nanocrystalline solar cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (23), 7164–7165, DOI: 10.1021/ja048472r.
- (110) LEADBEATER, N. E.; TORENIUS, H. M. A Study of the Ionic Liquid Mediated Microwave Heating of Organic Solvents. *J. Org. Chem.* **2002**, *67* (9), 3145–3148, DOI: 10.1021/jo016297g.
- (111) KUBO, W.; KITAMURA, T.; HANABUSA, K.; WADA, Y.; YANAGIDA, S. Quasi-solid-state dye-sensitized solar cells using room temperature molten salts and a low molecular weight gelator. *Chem. Commun.* **2002**, No. 4, 374–375, DOI: 10.1039/B110019J.
- (112) BENNANI, J.; DILLERT, R.; GESING, T. M.; BAHNEMANN, D. Physical properties, stability, and photocatalytic activity of transparent TiO₂/SiO₂ films. *Sep. Purif. Technol.* **2009**, *67* (2), 173–179, DOI: 10.1016/j.seppur.2009.03.019.
- (113) SWANEPOEL, R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. *J. Phys. E* **1983**, *16*, 1214, DOI: 10.1088/0022-3735/16/12/023.
- (114) DEMIRYONT, H.; NIETERING, K. E.; SUROWIEC, R.; BROWN, F. I.; PLATTS, D. R. Optical properties of spray-deposited tin oxide films. *Appl. Opt.* **1987**, *26* (18), 3803–3810, DOI: 10.1364/AO.26.003803.

- (115) TAN, S. T.; CHEN, B. J.; SUN, X. W.; FAN, W. J.; KWOK, H. S.; ZHANG, X. H.; CHUA, S. J. Blueshift of optical band gap in ZnO thin films grown by metal-organic chemical-vapor deposition. *J. Appl. Phys.* **2005**, *98*, DOI: 10.1063/1.1940137.
- (116) BRAGG, W. W. The Reflection of X-rays by Crystals. *Proc. R. Soc. London. Ser. A* **1913**, *88* (605), 428–438, DOI: 10.1098/rspa.1913.0040.
- (117) RIEDEL, E.; JANIAK, C. *Anorganische Chemie*, 8. Aufl.; Walter de Gruyter GmbH; Berlin/New York, 2011.
- (118) SCHERRER, P. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Math. Klasse* **1918**, 98–100.
- (119) HOLZWARTH, U.; GIBSON, N. The Scherrer equation versus the “Debye-Scherrer equation”. *Nat. Nanotechnol.* **2011**, *6* (9), 534, DOI: 10.1038/nnano.2011.145.
- (120) WILLIAMSON, G. .; HALL, W. . X-ray line broadening from fcc aluminium and wolfram. *Acta Metall.* **1953**, *1* (1), 22–31, DOI: 10.1016/0001-6160(53)90006-6.
- (121) MOTE, V.; PURUSHOTHAM, Y.; DOLE, B. Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles. *J. Theor. Appl. Phys.* **2012**, *6* (1), 6, DOI: 10.1186/2251-7235-6-6.
- (122) ZOPPI, G.; DUROSE, K.; IRVINE, S. J. C.; BARRIOZ, V. Grain and crystal texture properties of absorber layers in MOCVD-grown CdTe/CdS solar cells. *Semicond. Sci. Technol.* **2006**, *21* (6), 763–770, DOI: 10.1088/0268-1242/21/6/009.
- (123) SCHRODER, D. K. *Semiconductor Material and Device Characterization*, 3te Aufl.; Wiley-VCH: New Jersey, 2006.
- (124) WENNER, F. A Method of Measuring Earth Resistivity. *Bull. Bur. Stand.* **1915**, *12*, 469–478.
- (125) UMMARTYOTIN, S.; JUNTARO, J.; WU, C.; SAIN, M.; MANUSPIYA, H. Deposition of PEDOT: PSS Nanoparticles as a Conductive Microlayer Anode in OLEDs Device by Desktop Inkjet Printer. *J. Nanomater.* **2011**, *2011*, 1–7, DOI: 10.1155/2011/606714.
- (126) VAN DER PAUW, L. J. A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape. *Philips Res. Reports* **1958**, *13* (1), 1–11.
- (127) BOWDEN, S.; ROHATGI, A. Rapid and accurate determination of series resistance and fill factor losses in industrial silicon solar cells. In *17th European Photovoltaic Solar Energy Conference*; 2001.
- (128) INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. *ISO 9845: Solar energy — Reference solar spectral irradiance at the ground at different receiving conditions*; 1992.

- (129) BARUTH, S. Darstellung elektrisch leitfähiger Zinn(IV)-oxidschichten mittels Ultraschall-Spray-Pyrolyse, Leibniz Universität Hannover, 2014.
- (130) WOLTER, S. Darstellung transparent leitfähiger Metalloxide mittels Spraypyrolyse, Leibniz Universität Hannover, 2013.
- (131) SMITH, A.; LAURENT, J.; SMITH, D. S.; BONNET, J.; RODRIGUEZ, R. Relation between solution chemistry and morphology of SnO₂-based thin films deposited by a pyrosol process. *Thin Solid Films* **1995**, *266* (1), 20–30, DOI: 10.1016/0040-6090(95)06648-9.
- (132) SMITH, A.; LAURENT, J.-M.; SMITH, D. S.; BONNET, J. P. Experimental survey of different precursor/solvent pairs for the deposition of tin dioxide by pyrosol. *Thin Solid Films* **1998**, *315* (1-2), 17–21, DOI: 10.1016/S0040-6090(97)00793-1.
- (133) SMITH, A. Pyrosol deposition of ZnO and SnO₂ based thin films : the interplay between solution chemistry , growth rate and film morphology. *Thin Solid Films* **2000**, *376* (1-2), 47–55, DOI: 10.1016/S0040-6090(00)01403-6.
- (134) SHANTHI, E.; DUTTA, V.; BANERJEE, A.; CHOPRA, K. L. Electrical and optical properties of undoped and antimony-doped tin oxide films. *J. Appl. Phys.* **1980**, *51* (12), 6243, DOI: 10.1063/1.327610.
- (135) ELANGOVA, E.; RAMAMURTHI, K. A study on low cost-high conducting fluorine and antimony-doped tin oxide thin films. *Appl. Surf. Sci.* **2005**, *249* (1-4), 183–196, DOI: 10.1016/j.apsusc.2004.11.074.
- (136) ZHOU, W.; LIU, L.; YUAN, M.; SONG, Q.; WU, P. Electronic and optical properties of W-doped SnO₂ from first-principles calculations. *Comput. Mater. Sci.* **2012**, *54*, 109–114, DOI: 10.1016/j.commatsci.2011.10.028.
- (137) SUNDAR, S.; CHAKRAVARTY, J. Antimony Toxicity. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2010**, *7* (12), 4267–4277, DOI: 10.3390/ijerph7124267.
- (138) BEER, A. Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten. *Ann. Phys.* **1852**, *162* (5), 78–88, DOI: 10.1002/andp.18521620505.
- (139) FOX, M. *Optical Properties of Solids*; Oxford University Press: Oxford, 2001.
- (140) VISHWAKARMA, S. R.; UPADHYAY, J. P.; PRASAD, H. C. Physical properties of arsenic-doped tin oxide thin films. *Thin Solid Films* **1989**, *176*, 99–110, DOI: 10.1016/0040-6090(89)90368-4.
- (141) CHRISTIAN, P.; O'BRIEN, P. The preparation of antimony chalcogenide and oxide nanomaterials. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 4949, DOI: 10.1039/b511952a.
- (142) CROMER, D. T.; HERRINGTON, K. The structure of anatase and rutile. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 4708–4709.

- (143) SWOPE, R. J.; SMYTH, J. R.; LARSON, A. H in rutile-type compounds: I, Single-crystal neutron and X-ray diffraction study of H in rutile. *Am. Miner.* **1995**, *80*, 448, DOI: 10.2138/am-1995-5-604.
- (144) KEHRES, J.; ANDREASEN, J. W.; KREBS, F. C.; MOLENBROEK, A. M.; CHORKENDORFF, I.; VEGGE, T. Combined in situ small- and wide-angle X-ray scattering studies of TiO₂ nanoparticle annealing to 1023 K. *J. Appl. Crystallogr.* **2010**, *43*, 1400–1408, DOI: 10.1107/S0021889810041907.
- (145) ZHANG, Z.; WANG, C.-C.; ZAKARIA, R.; YING, J. Y. Role of Particle Size in Nanocrystalline TiO₂-Based Photocatalysts. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 10871–10878, DOI: 10.1021/jp982948+.
- (146) SACTLEBEN CHEMIE GMBH. *Produktdatenblatt Hombikat UV 100*; Duisburg, 2015.
- (147) HERRMANN, J. M.; GUILLARD, C.; DISDIER, J.; LEHAUT, C.; MALATO, S.; BLANCO, J. New industrial titania photocatalysts for the solar detoxification of water containing various pollutants. *Appl. Catal. B Environ.* **2002**, *35*, 281–294, DOI: 10.1016/S0926-3373(01)00265-X.
- (148) MENDIVE, C. Effects of the UV (A) light on chemical reactions at the interface metal oxide / aqueous solution of, Universidad Nacional de San Martín, 2007.
- (149) SOLARONIX SA. *Safety data sheet Ti-Nanoxide D/SP*; 2011.
- (150) GRÄTZEL, M.; BACH, U.; LUPO, D.; COMTE, P.; MOSER, J. E.; WEISSÖRTEL, F.; SALBECK, J.; SPREITZER, H. Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies. *Nature* **1998**, *395* (6702), 583–585, DOI: 10.1038/26936.
- (151) KRÜGER, J.; PLASS, R.; CEVEY, L.; PICCIRELLI, M.; GRÄTZEL, M.; BACH, U. High efficiency solid-state photovoltaic device due to inhibition of interface charge recombination. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79* (2001), 2085–2087, DOI: 10.1063/1.1406148.
- (152) ITO, S.; LISKA, P.; COMTE, P.; CHARVET, R.; PÉCHY, P.; BACH, U.; SCHMIDT-MENDE, L.; ZAKEERUDDIN, S. M.; KAY, A.; NAZEERUDDIN, M. K.; *et al.* Control of dark current in photoelectrochemical (TiO₂/I-I₃⁻) and dye-sensitized solar cells. *Chem. Commun. (Camb)*. **2005**, No. 34, 4351–4353, DOI: 10.1039/b505718c.
- (153) HINSCH, A.; VEURMAN, W.; BRANDT, H.; AGUIRRE, R. L.; BIALECKA, K.; JENSEN, K. F. Worldwide first fully up-scaled fabrication of 60 x 100 cm² dye solar module prototypes. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **2012**, *20* (October 2011), 698–710, DOI: 10.1002/pip.
- (154) HINSCH, A.; KROON, J. M.; SPÄTH, M.; ROOSMALEN, J. A. M. VAN; BAKKER, N. J.; SOMMELING, P. M.; BURG, N. P. G. VAN DER; KINDERMAN, R.; KERN, R.; HERBER, J.; *et al.* Long-Term Stability of Dye Sensitized Solar Cells for Large Area Power Applications (LOTS-DSC). *16th Eur. Photovolt. Sol. Energy Conf. Exhib.* **2000**, *1702*, 1–7.

- (155) WANG, H.; ZHANG, X.; GONG, F.; ZHOU, G.; WANG, Z.-S. Novel ester-functionalized solid-state electrolyte for highly efficient all-solid-state dye-sensitized solar cells. *Adv. Mater.* **2012**, *24* (1), 121–124, DOI: 10.1002/adma.201103785.
- (156) WANG, P.; ZAKEERUDDIN, S. M.; COMTE, P.; EXNAR, I.; GRÄTZEL, M. Gelation of ionic liquid-based electrolytes with silica nanoparticles for quasi-solid-state dye-sensitized solar cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (5), 1166–1167, DOI: 10.1021/ja029294+.
- (157) YANG, H.; YU, C.; SONG, Q.; XIA, Y.; LI, F.; CHEN, Z.; LI, X.; YI, T.; HUANG, C. High-Temperature and Long-Term Stable Solid-State Electrolyte for Dye-Sensitized Solar Cells by Self-assembly. *Chem. Mater.* **2006**, *18* (22), 5173–5177, DOI: 10.1021/cm061112d.
- (158) MERCK KGAA; FRAUNHOFER ISE; GMBH, I.; PRÖLL KG; TESA SE; LEIBNIZ UNIVERSITÄT HANNOVER; UNIVERSITÄT BERLIN; BGT BISCHOFF GLASTECHNIK AG. *Abschlussbericht Aufskalierbare Solarzellen (FSZ-Industrie)*; 2012.
- (159) DIEN, E.; LAURENT, J. M.; SMITH, A. Comparison of Optical and Electrical Characteristics of SnO₂-based Thin Films Deposited by Pyrosol from Different Tin Precursors. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2000**, *19* (1999), 787–789, DOI: 10.1016/S0955-2219(98)00313-6.
- (160) MOHOLKAR, A. V.; PAWAR, S. M.; RAJPURE, K. Y.; BHOSALE, C. H. Effect of concentration of SnCl₄ on sprayed fluorine doped tin oxide thin films. *J. Alloys Compd.* **2008**, *455* (1-2), 440–446, DOI: 10.1016/j.jallcom.2007.01.160.
- (161) GOTTLIEB, B.; KOROPECKI, R.; ARCE, R.; CRISALLE, R.; FERRON, J. Characterization of fluorine-doped tin oxide produced by the pyrosol method. *Thin Solid Films* **1991**, *199*, 13–21, DOI: 10.1016/0040-6090(91)90047-2.
- (162) INGRAM, B. J.; GONZALEZ, G. B.; KAMMLER, D. R.; BERTONI, M. I.; MASON, T. O. Chemical and structural factors governing transparent conductivity in oxides. *J. Electroceramics* **2004**, *13*, 167–175, DOI: 10.1007/s10832-004-5094-y.
- (163) SHANNON, R. D.; GILLSON, J. L.; BOUCHARD, R. J. Single crystal synthesis and electrical properties of CdSnO₃, Cd₂SnO₄, In₂TeO₆ and CdIn₂O₄. *J. Phys. Chem. Solids* **1977**, *38* (8), 877–881, DOI: 10.1016/0022-3697(77)90126-3.
- (164) SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, *32* (5), 751–767, DOI: 10.1107/S0567739476001551.
- (165) KIM, H.; HORWITZ, J. S.; KUSHTO, G.; PIQUE, A.; KAFIFI, Z. H.; GILMORE, C. M.; CHRISSEY, D. B. Effect of film thickness on the properties of indium tin oxide thin films. *J. Appl. Phys.* **2000**, *88* (10), 6021, DOI: 10.1063/1.1318368.
- (166) KOJIMA, M.; KATO, H.; GATTO, M. Blackening of tin oxide thin films heavily doped with antimony. *Philos. Mag. Part B* **1993**, *68* (2), 215–222, DOI: 10.1080/01418639308226402.

- (167) TUCIC, A. Pyrosol preparation and structural characterization of SnO₂ thin films. *J. Mater. Process. Technol.* **2003**, *143-144*, 41–45, DOI: 10.1016/S0924-0136(03)00316-9.
- (168) THANGARAJU, B. Structural and electrical studies on highly conducting spray deposited fluorine and antimony doped SnO₂ thin films from SnCl₂ precursor. *Thin Solid Films* **2002**, *402*, 71–78, DOI: 10.1016/S0040-6090(01)01667-4.
- (169) MURAKAMI, K.; YAGI, I.; KANEKO, S. Oriented growth of tin oxide thin films on glass substrates by spray pyrolysis of organotin compounds. *J. Am. Ceram. Soc.* **1996**, *79* (10), 2557–2562, DOI: 10.1111/j.1151-2916.1996.tb09015.x.
- (170) FANTINI, M.; TORRIANI, I. The compositional and structural properties of sprayed SnO₂:F thin films. *Thin Solid Films* **1986**, *138* (2), 255–265, DOI: 10.1016/0040-6090(86)90398-6.
- (171) FUJIMOTO, M.; URANO, T.; MURAI, S.; NISHI, Y. Microstructure and X-Ray Study of Preferentially Oriented SnO₂ Thin Film Prepared by Pyrohydrolytic Decomposition. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1989**, *28* (12), 2587, DOI: 10.1143/JJAP.28.2587.
- (172) SCHRODER, D. K. *Semiconductor Material and Device Characterization*, 3rd ed.; Wiley-VCH: New Jersey, 2006.
- (173) MCGINLEY, C.; BORCHERT, H.; PFLUGHOEFFT, M.; AL MOUSSALAMI, S.; DE CASTRO, A.; HAASE, M.; WELLER, H.; MÖLLER, T. Dopant atom distribution and spatial confinement of conduction electrons in Sb-doped SnO₂ nanoparticles. *Phys. Rev. B* **2001**, *64* (24), 245312, DOI: 10.1103/PhysRevB.64.245312.
- (174) NAYRAL, C.; OULD-ELY, T.; MAISONNAT, A.; CHAUDRET, B.; FAU, P.; LESCOUZÈRES, L.; PEYRE-LAVIGNE, A. A Novel Mechanism for the Synthesis of Tin / Tin Oxide Nanoparticles of Low Size Dispersion and of Nanostructured SnO₂ for the Sensitive Layers of Gas Sensors. *Adv. Mater.* **1999**, *11* (1), 61–63, DOI: 10.1002/(SICI)1521-4095(199901)11.
- (175) SHEK, C. H.; LAI, J. K. L.; LINT, G. M.; ZHENG, Y. F.; LIUT, W. H. Chemical Stability and Abnormal Transformation in Ultrafine Particles of Oxidized Tin. *Science*. **1997**, *58* (I), 13–17.
- (176) FAN, H.; REID, S. A. Phase Transformations in Pulsed Laser Deposited Nanocrystalline Tin Oxide Thin Films. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 564–567, DOI: 10.1021/cm0208509.
- (177) GEURTS, J.; RAU, S.; RICHTER, W.; SCHMITTE, F. J. SnO films and their oxidation to SnO₂: Raman scattering, IR reflectivity and X-ray diffraction studies. *Thin Solid Films* **1984**, *121*, 217–225, DOI: 10.1016/0040-6090(84)90303-1.
- (178) PRODAN, A.; VENE, N.; SEVSEK, F.; HUDOMALJ, M. The crystal structure of epitaxially grown SnO₂ thin films. *Thin Solid Films* **1987**, *147* (3), 313–319, DOI: 10.1016/0040-6090(87)90027-7.

- (179) CACHET, H. Fluorinated Materials for Energy Conversion. In *Fluorinated Materials for Energy Conversion*; Elsevier Science: Amsterdam, 2005; pp 513–534.
- (180) WANG, Z.-S.; KAWAUCHI, H.; KASHIMA, T.; ARAKAWA, H. Significant influence of TiO₂ photoelectrode morphology on the energy conversion efficiency of N719 dye-sensitized solar cell. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248* (13-14), 1381–1389, DOI: 10.1016/j.ccr.2004.03.006.
- (181) BENKSTEIN, K. D.; KOPIDAKIS, N.; VAN DE LAGEMAAT, J.; FRANK, A. J. Influence of the percolation network geometry on electron transport in dye-sensitized titanium dioxide solar cells. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (31), 7759–7767, DOI: Doi 10.1021/Jp0226811.
- (182) PENG, B.; JUNGMANN, G.; JÄGER, C.; HAARER, D.; SCHMIDT, H. W.; THELAKKAT, M. Systematic investigation of the role of compact TiO₂ layer in solid state dye-sensitized TiO₂ solar cells. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1479–1489, DOI: 10.1016/j.ccr.2004.02.008.
- (183) HINSCH, A.; KROON, J. M.; KERN, R.; UHLENDORF, I.; HOLZBOCK, J.; MEYER, A.; FERBER, J. Long-term stability of dye-sensitised solar cells. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **2001**, *9* (6), 425–438, DOI: 10.1002/pip.397.
- (184) FONASH, S. J. Solar Cell Device Physics, Second Edition. In *Solar Cell Device Physics*; Elsevier: Amsterdam, 2010; pp 9–65.
- (185) NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY. *Research Cell Efficiency Records*; Washington, 2016.
- (186) HAMANN, T. W.; JENSEN, R. A.; MARTINSON, A. B. F.; VAN RYSWYK, H.; HUPP, J. T. Advancing beyond current generation dye-sensitized solar cells. *Energy Environ. Sci.* **2008**, *1*, 66–78, DOI: 10.1039/b809672d.
- (187) PETTERSSON, H.; GRUSZECKI, T.; SCHNETZ, C.; STREIT, M.; XU, Y.; SUN, L.; GORLOV, M.; KLOO, L.; BOSCHLOO, G.; HÄGGMAN, L.; *et al.* Parallel-connected monolithic dye-sensitised solar modules. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **2010**, *18* (5), 340–345, DOI: 10.1002/pip.971.
- (188) GREEN, M. A.; EMERY, K.; HISHIKAWA, Y.; WARTA, W. Solar cell efficiency tables (version 37). *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **2011**, *19* (1), 84–92, DOI: 10.1002/pip.1088.
- (189) SNAITH, H. J. Perovskites: The Emergence of a New Era for Low-Cost, High-Efficiency Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4* (21), 3623–3630, DOI: 10.1021/jz4020162.
- (190) GREEN, M. A.; HO-BAILLIE, A.; SNAITH, H. J. The emergence of perovskite solar cells. *Nat. Photonics* **2014**, *8* (7), 506–514, DOI: 10.1038/nphoton.2014.134.
- (191) PILARSKI, B.; ACADEMY, M. A new method for N-alkylation of imidazoles and benzimidazoles. *Liebigs Ann. der Chemie* **1983**, *1983* (6), 1078–1080, DOI: 10.1002/jlac.198319830619.

8 Anhang

8.1 Verwendete Chemikalien

Tabelle 8.1: Übersicht der verwendeten Chemikalien.

Stoff	Reinheit	CAS-Nummer	Bezugsquelle
Aceton	≥99,5 %	[67-64-1]	Carl Roth
Acetonitril	≥99,5 %	[75-05-8]	Sigma-Aldrich
Antimon(III)-chlorid	≥99,0 %	[10025-91-9]	Sigma-Aldrich
Antimon(V)-chlorid	≥99,0 %	[7647-18-9]	Sigma-Aldrich
Benzimidazol	≥98,0 %	[51-17-2]	Sigma-Aldrich
1-Butyl-3-Methylimidazoliodid	≥99,0 %	[65039-05-6]	Sigma-Aldrich
Diethylether	≥99,5 %	[60-29-7]	Carl Roth
Essigsäure	≥99,7 %	[64-19-7]	Sigma-Aldrich
Essigsäureethylester	≥99,5 %	[141-78-6]	Sigma-Aldrich
Ethanol, ca. 1% MEK	≥99,8 %	[64-17-5]	Carl Roth
Ethylcellulose	-	[9004-57-3]	Sigma-Aldrich
Guanidinthiocyanat	≥97,0 %	[593-84-0]	Sigma-Aldrich
Hexachloroplatinsäure	~38 % Pt	[26023-84-7]	Sigma-Aldrich
Iod	≥99,8 %	[7553-56-2]	Sigma-Aldrich
1-Iodhexan	≥98,0 %	[638-45-9]	Sigma-Aldrich
Iodmethan	≥99,0 %	[74-88-4]	Sigma-Aldrich
1-Iodpropan	≥99,0 %	[107-08-4]	Sigma-Aldrich
1-Methylimidazol	≥99,0 %	[616-47-7]	Sigma-Aldrich
N ₃	≥95,0 %	[141460-19-7]	Sigma-Aldrich
N719	≥95,0 %	[207347-46-4]	Sigma-Aldrich
Natriumsulfat	≥99,0 %	[7757-82-6]	Sigma-Aldrich
Natriumhydroxid	≥99,0 %	[1310-73-2]	Carl Roth
Niob(V)-chlorid	≥99,0 %	[10026-12-7]	Sigma-Aldrich
Valeronitril	≥95,0 %	[110-59-8]	Sigma-Aldrich
Terpineol (Isomeregemisch)	≥95,0 %	[8000-41-7]	Sigma-Aldrich
Titandiisopropoxid-bis-acetylacetonat	75 Gew% in 2-Propanol	[17927-72-9]	Sigma-Aldrich
Toluol	≥95,0 %	[108-88-3]	Sigma-Aldrich
Trichlormethan	≥99,0 %	[67-66-3]	Sigma-Aldrich
Wolfram(VI)-chlorid	≥99,9 %	[13283-01-7]	Sigma-Aldrich
Zinn(IV)-chlorid	≥98,0 %	[7646-78-8]	Sigma-Aldrich
Zinn(IV)-chlorid Pentahydrat	≥98,0 %	[10026-06-9]	Sigma-Aldrich

8.2 Synthesevorschriften und Ansatzberechnungen

Die als Elektrolytbestandteil synthetisierte Verbindung 1-Methylbenzimidazol (MBI) wurde einer Versuchsvorschrift von PILARSKI *et al.*⁵⁵ folgend hergestellt. Die Ansatzberechnung zeigt die folgende Tabelle:

Tabelle 8.2: Ansatzberechnung der Synthese von 1-Methylbenzimidazol.

Stoff	$M / \text{g mol}^{-1}$	m / g	n / mmol	$\delta / \text{g mL}^{-1}$	V / mL
Benzimidazol	118,14	5,91	0,050	-	-
MBI	132,16	6,61	0,050	-	-
Iodmethan	141,94	7,81	0,055	2,27	3,44
Trichlormethan	119,38	66,60	0,558	1,48	45
Natriumsulfat	142,04	-	-	-	-
Natriumhydroxid	40,00	7,5	0,188	-	-

In einen Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Thermometer wurde zunächst eine 50 %ige Natriumhydroxidlösung eingefüllt (7,5 g, 0,188 mol NaOH in 15 mL dem. Wasser) und dann Benzimidazol (5,91 g, 0,05 mol), sowie Iodmethan zugegeben (7,81 g, 0,055 mol). Die Reaktionslösung wurde für 3 min gerührt und dann auf 40 °C erhitzt. Nach einer Reaktionszeit von 10 min wurde das Reaktionsgemisch dreimal mit Chloroform (3 x 15 ml) extrahiert, mit Wasser ausgeschüttelt und dann mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das erhaltene orangene Öl wurde daraufhin für 1 Stunde im Rotationsverdampfer bei 100 °C eingeengt und für 3 Tage unter Schutzgas aufbewahrt. Hierbei kristallisierte das MBII aus und konnte so mittels Filtration abgetrennt werden. Als Produkt wurden 4,19 g (0,032 mol) eines orangenen Feststoffes erhalten, dies entspricht einer Ausbeute von 63,4 %.

¹H-NMR(400 Mhz, CDCl₃): $\delta = 7,8$ (2 H, m, $\text{NH}=\text{CH}$), 7,45 - 7,35 (4 H, m, Ar-H), 3,8 (3 H, s, N-CH₃)ppm.

Die folgende Tabelle zeigt die Ansatzberechnung der Herstellung eines Elektrolyten, basierend auf einer ionischen Flüssigkeit nach KUBO *et al.*:¹¹¹

Tabelle 8.3: Ansatzberechnung der Herstellung eines Elektrolyten, basierend auf einer ionischen Flüssigkeit nach KUBO.

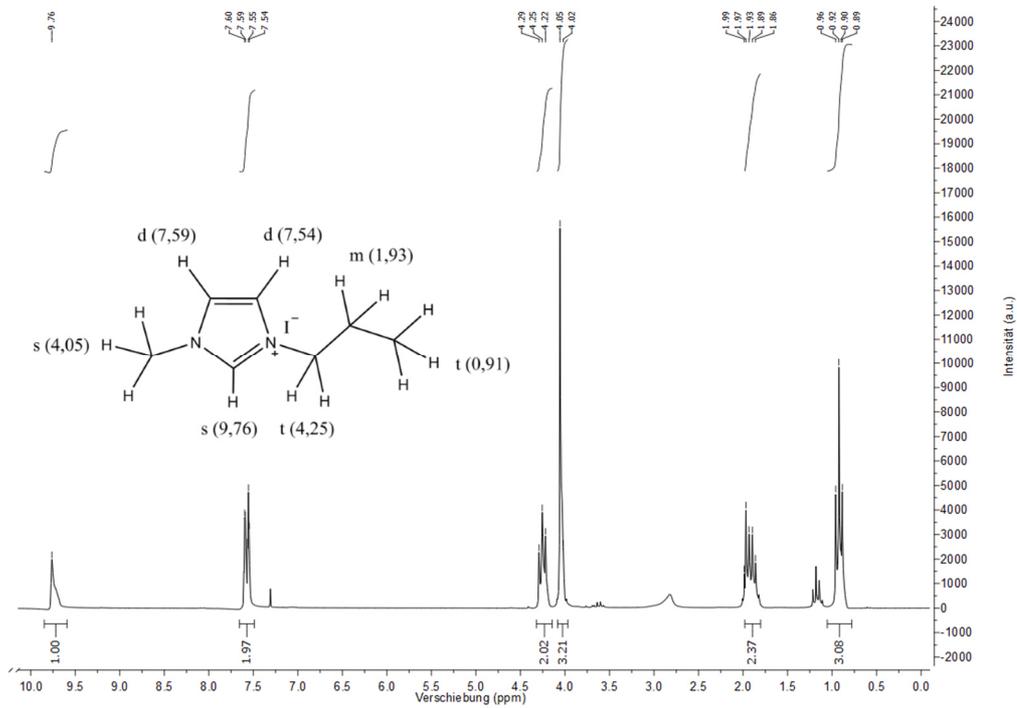
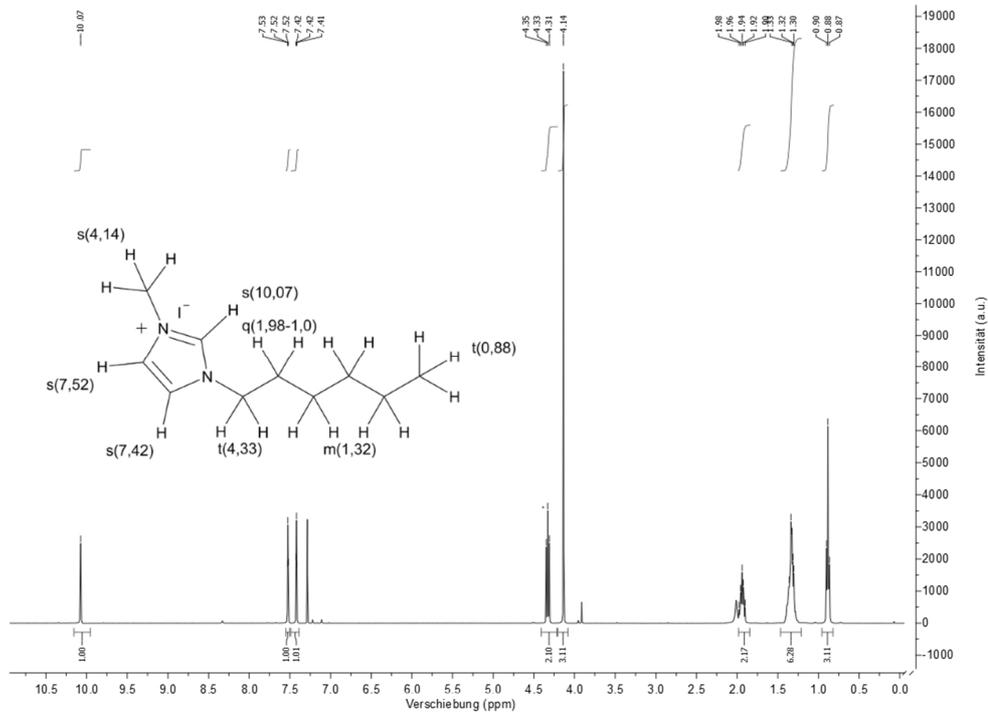
Stoff	$M / \text{g mol}^{-1}$	m / g	n / mmol	$\delta / \text{g mL}^{-1}$	V / mL
HMII	294,18	7,45	25,32	1,49	5
Iod	126,90	0,32	2,53	-	-

Die Ansatzberechnung der Synthese einer Niob(V)-haltigen Vorläuferlösung zeigt die folgende Tabelle:

Tabelle 8.4: Ansatzberechnung einer Niob(V)-haltigen Vorläuferlösung.

Stoff	$M /$ g mol^{-1}	m / g	$n /$ mmol	$\delta /$ g mL^{-1}	V / mL
Titandiisopropoxid-bis- acetylacetonat 75 Gew% in 2-Propanol	364,26	3,64	0,100	0,995	4,88
Niob(V)-chlorid	270,17	4,05	0,015	-	-
Ethanol	46,07	35,64	0,773	0,79	45,12

8.3 NMR-Spektren

Abbildung 8.1: ^1H -NMR-Spektrum von 1-Propyl-3-Methylimidazoliodid.Abbildung 8.2: ^1H -NMR-Spektrum von 1-Hexyl-3-Methylimidazoliodid.

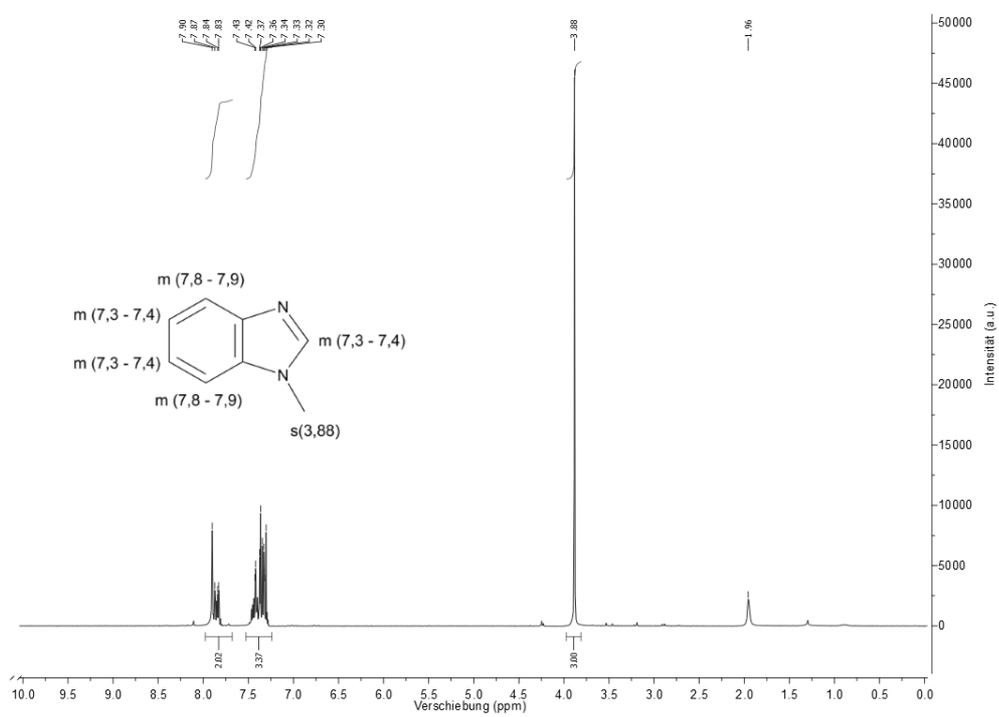


Abbildung 8.3: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 1-Methylbenzimidazol.

8.4 Synthese- und Beschichtungsparameter

Tabelle 8.5: Allgemeine Beschichtungsparameter bei der Ultraschall-Spray-Pyrolyse

Parameter	Wert
Substrattemperatur	450 °C
Volumenstrom der Pumpe	2,6 mL min ⁻¹
Ultraschallfeldintensität	30 %
Ultraschallfeldfrequenz	50,3 kHz
Auslenkung des Ultraschallsprühkopfes	50 %
Vorschubgeschwindigkeit des Ultraschallsprühkopfes	100 %
Zinnquelle	SnCl ₄ · 5 H ₂ O
Lösemittel	Ethanol
Konzentration der Vorläuferlösung	0,25 mol L ⁻¹
Sprühdauer	280 s

Tabelle 8.6: Allgemeine Beschichtungsparameter bei der Spray-Pyrolyse

Parameter	Wert
Substrattemperatur	450 °C
Zerstäuberdruck	1 bar
Trägergas	Druckluft
Zinnquelle	SnCl ₄ · 5 H ₂ O
Lösemittel	Ethanol
Konzentration der Vorläuferlösung	0,25 mol L ⁻¹
Sprühdauer	Sprühen in Intervallen zu 25 · 1 s, variiert nach Schichtdicke

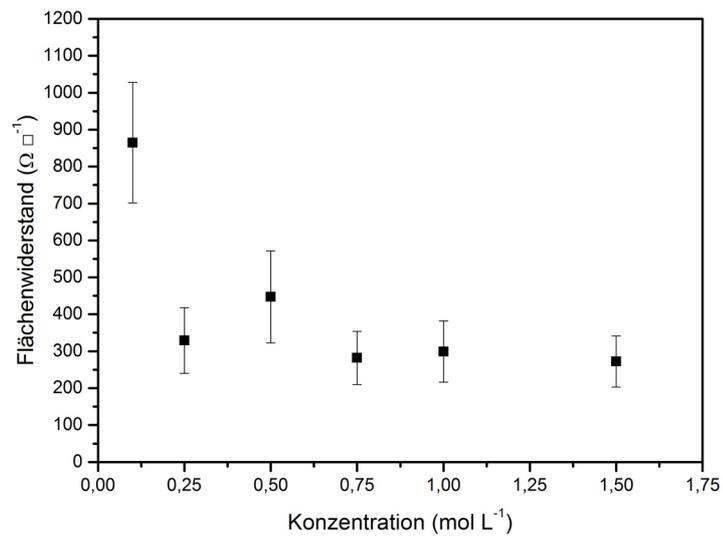


Abbildung 8.4: Abhängigkeit des Flächenwiderstandes von der Konzentration der Vorläuferlösung. Alle Materialien wurden mittels SP gemäß der im Anhang (Tabelle 8.6) aufgeführten allgemeinen Beschichtungsparameter erzeugt.

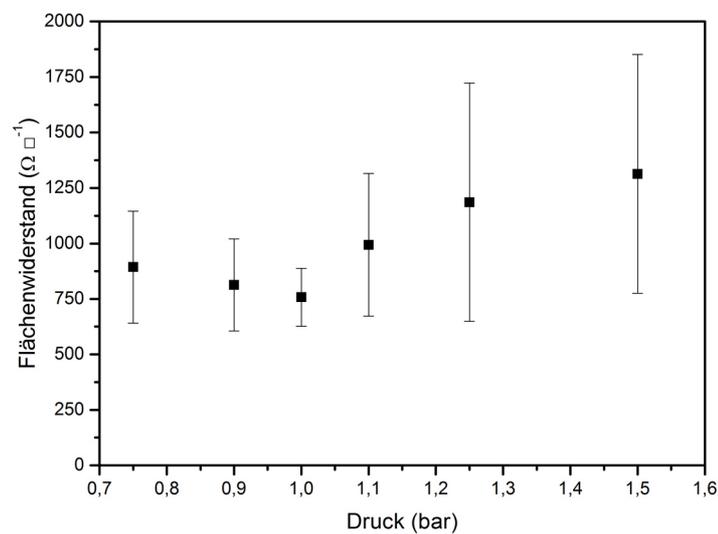


Abbildung 8.5: Abhängigkeit des Flächenwiderstandes vom an die Sprühdüse angelegten Zerstäuberdruck. Alle Materialien wurden mittels SP gemäß der im Anhang (Tabelle 8.6) aufgeführten allgemeinen Beschichtungsparameter erzeugt.

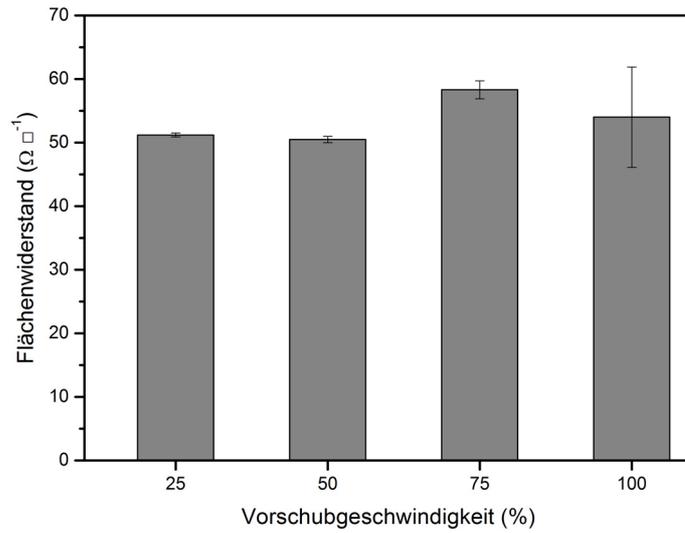


Abbildung 8.6: Abhängigkeit des Flächenwiderstandes von der Vorschubgeschwindigkeit der Sonotrode. Alle Materialien wurden mittels USP gemäß der im Anhang (Tabelle 8.5) aufgeführten allgemeinen Beschichtungsparameter erzeugt.

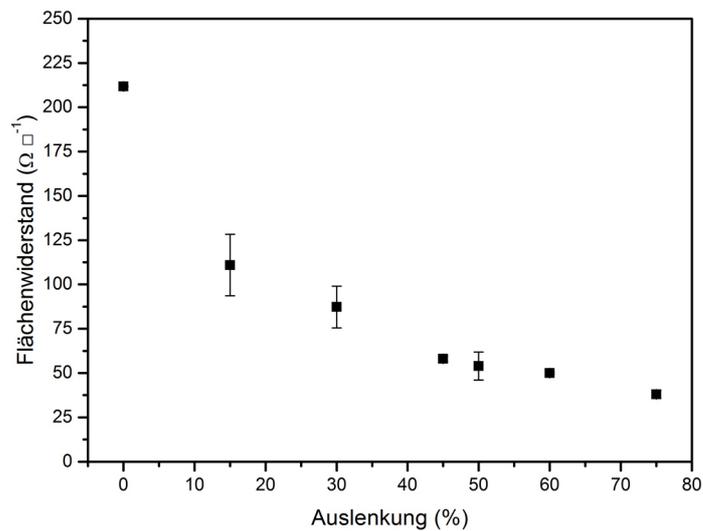


Abbildung 8.7: Abhängigkeit des Flächenwiderstandes von der Auslenkung der Sonotrode, wobei 0 % der maximalen Entfernung zur Probe entspricht. Alle Materialien wurden mittels USP gemäß der im Anhang (Tabelle 8.5) aufgeführten allgemeinen Beschichtungsparameter erzeugt.

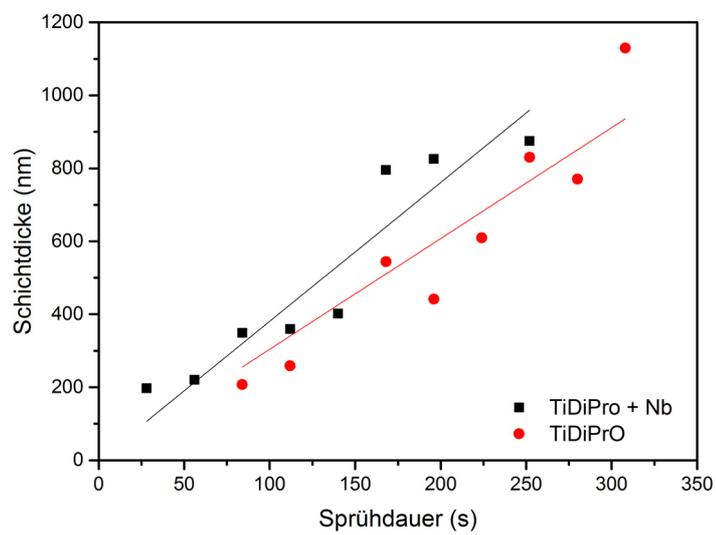


Abbildung 8.8: Zusammenhang zwischen der Blockierschichtdicke und der Aufsprühdauer. Die Auftragung erfolgte mittels USP gemäß der in Kapitel 3.2.1 beschriebenen Parameter.

8.5 Flächenwiderstandsmessungen

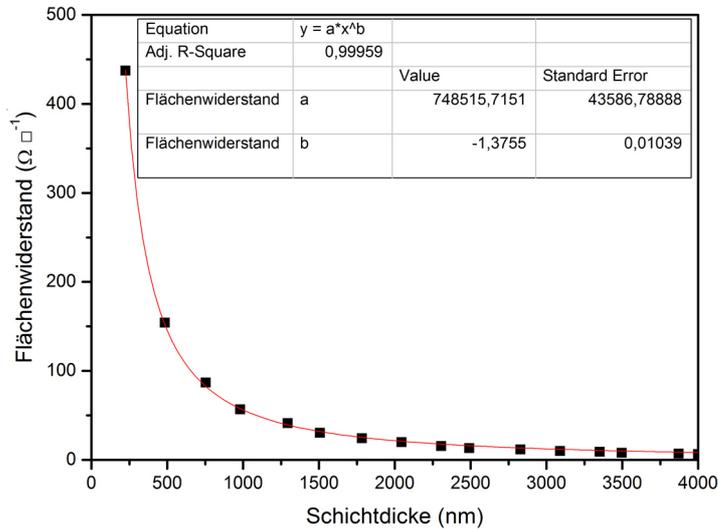


Abbildung 8.9: Abhängigkeit des Flächenwiderstandes von der Schichtdicke des Dünnsfilms. Alle Materialien wurden mittels USP gemäß der im Anhang (Tabelle 8.5) aufgeführten allgemeinen Beschichtungsparameter erzeugt. Die zugehörige Anpassungsfunktion ist in rot dargestellt.

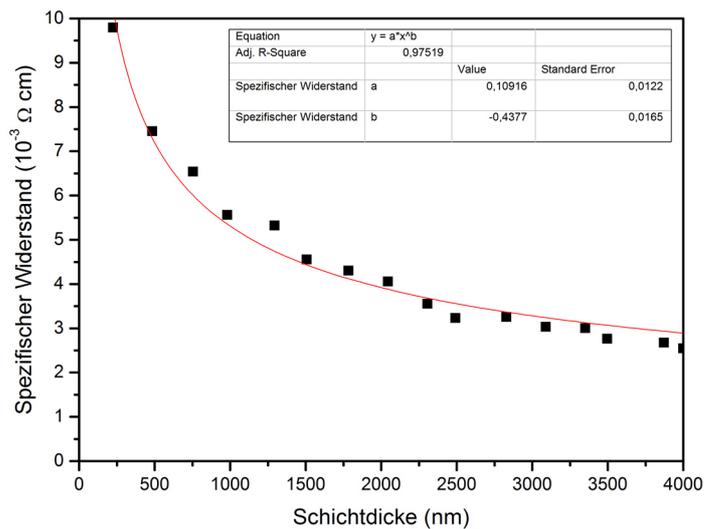


Abbildung 8.10: Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes von der Schichtdicke des Dünnsfilms. Alle Materialien wurden mittels USP gemäß der im Anhang (Tabelle 8.5) aufgeführten allgemeinen Beschichtungsparameter erzeugt. Die zugehörige Anpassungsfunktion ist in rot dargestellt.

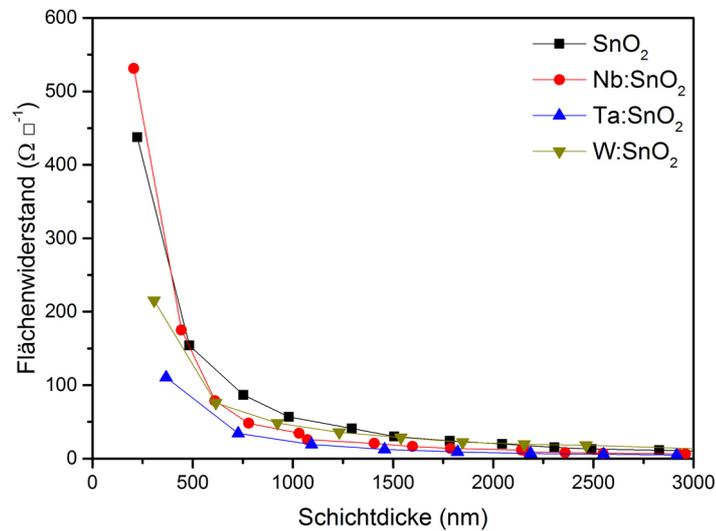


Abbildung 8.11: Flächenwiderstand dotierter SnO₂-Dünnschichten als Funktion der Schichtdicke. Alle Materialien wurden mittels USP gemäß der im Anhang (Tabelle 8.5) aufgeführten allgemeinen Beschichtungsparameter erzeugt.

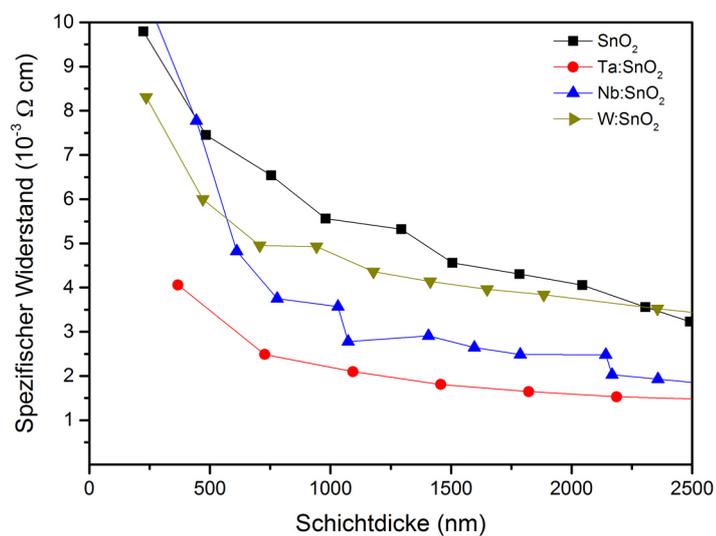


Abbildung 8.12: Spezifischer Widerstand dotierter Zinn(IV)oxidschichten als Funktion der Schichtdicke. Alle Materialien wurden mittels USP gemäß der im Anhang (Tabelle 8.5) aufgeführten allgemeinen Beschichtungsparameter erzeugt.

8.6 UV-vis-Transmissionsmessungen und TAUC-Plots

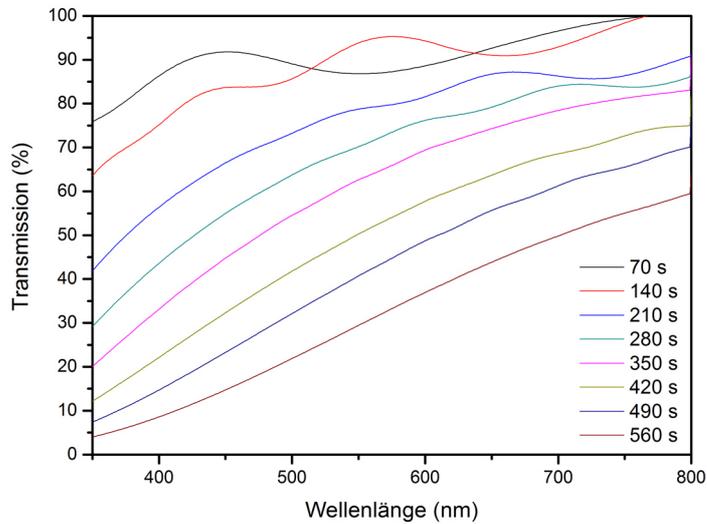


Abbildung 8.13: Transmissionsspektren hergestellter SnO₂-Beschichtungen in Abhängig von der Beschichtungsdauer. Alle Materialien wurden mittels USP gemäß der im Anhang (Tabelle 8.5) aufgeführten allgemeinen Beschichtungsparameter erzeugt.

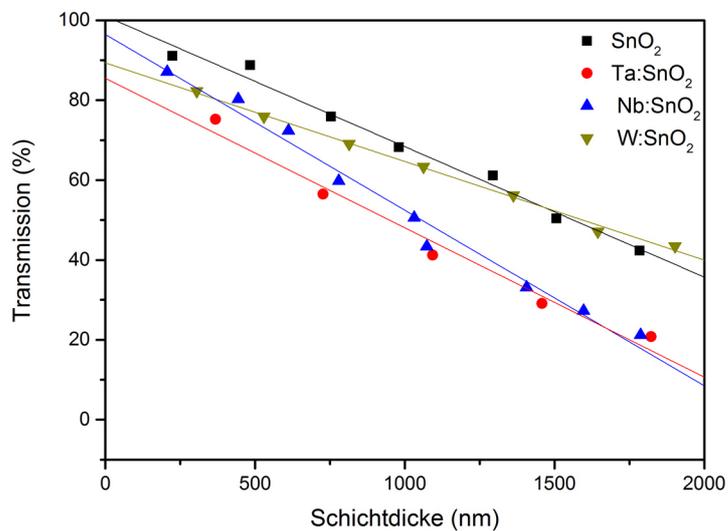


Abbildung 8.14: Abnahme der optischen Transmission von Zinn(IV)-oxidschichten mit ansteigender Beschichtungsdicke im Wellenlängenbereich von 380 - 800 nm, abgebildete Geraden sind durch linearer Regression ermittelt. Alle Materialien wurden mittels USP gemäß der im Anhang (Tabelle 8.5) aufgeführten allgemeinen Beschichtungsparameter erzeugt.

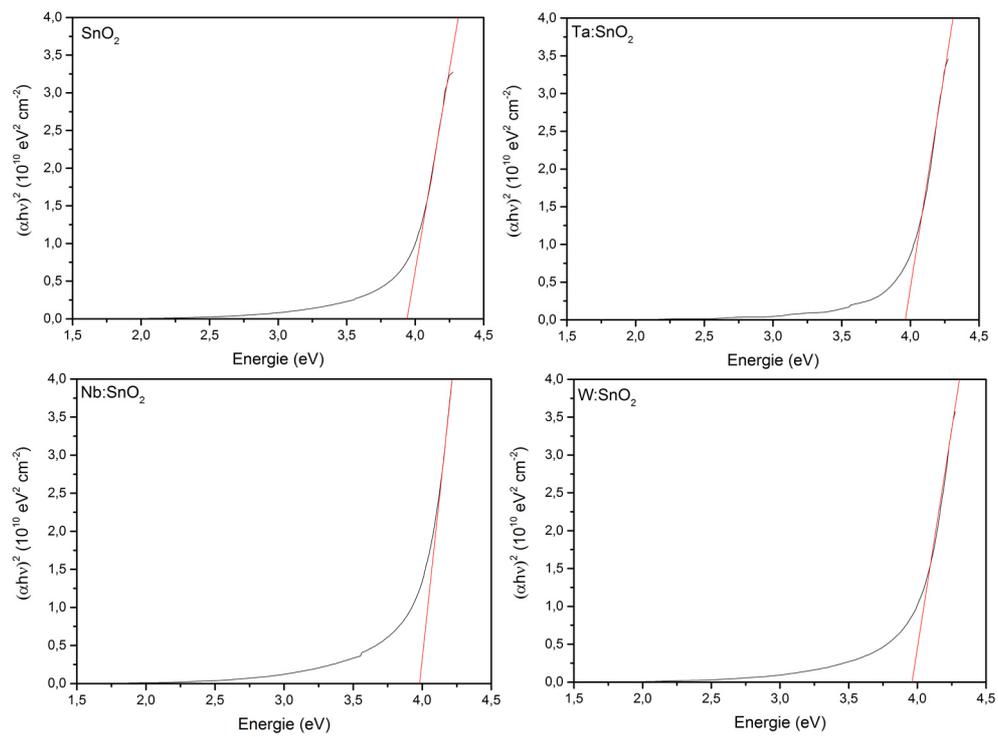


Abbildung 8.15: Darstellung der TAUC-Plots aller dotierten Zinn(IV)-oxidmaterialien in der Übersicht. Alle Materialien wurden mittels USP gemäß der im Anhang (Tabelle 8.5) aufgeführten allgemeinen Beschichtungsparameter erzeugt, die Dicke der Schichten betrug etwa 1 μm .

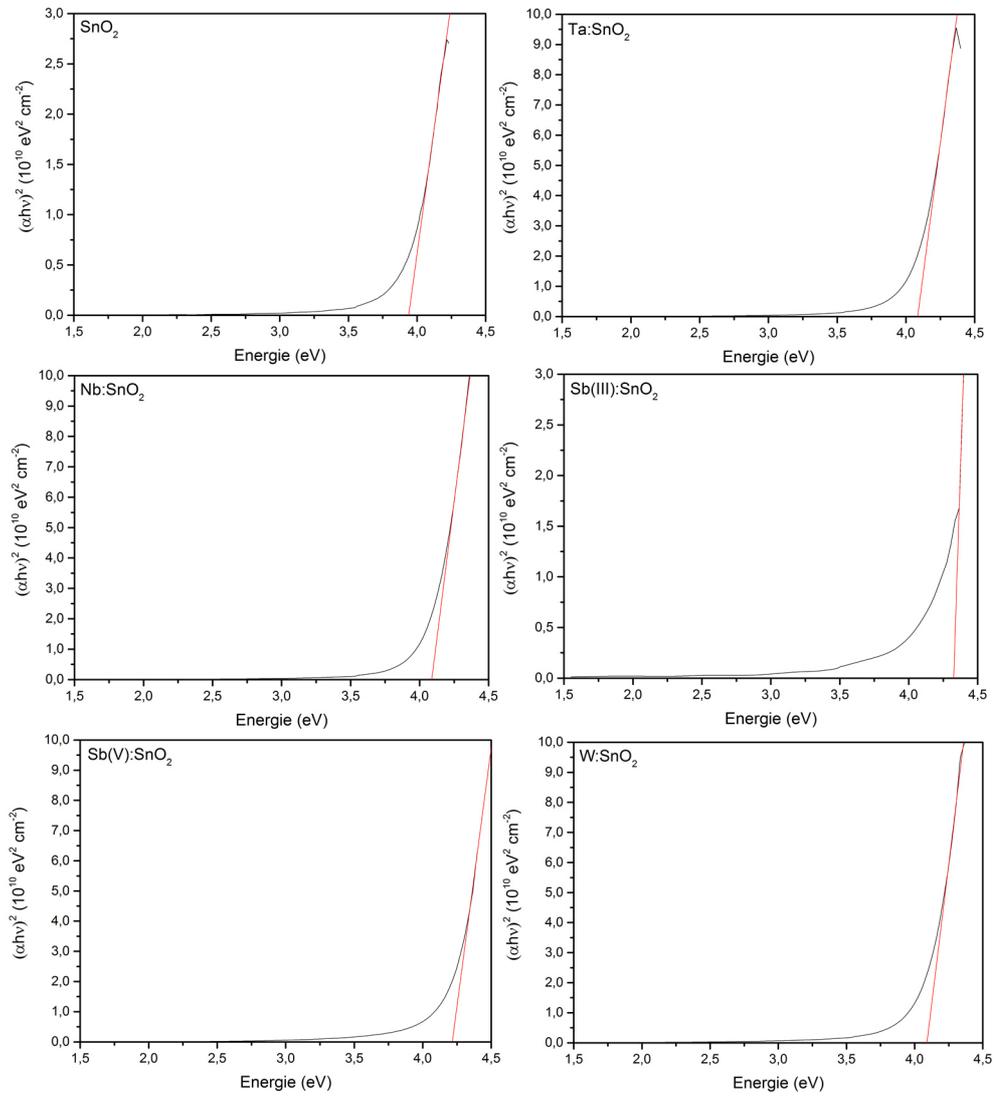


Abbildung 8.16: Darstellung der TAUC-Plots aller dotierten Zinn(IV)-oxidmaterialien in der Übersicht. Alle Materialien wurden mittels SP gemäß der im Anhang (Tabelle 8.6) aufgeführten allgemeinen Beschichtungsparameter erzeugt, die Dicke der Schichten betrug etwa 1 μm .

8.7 Elektronenmikroskopische Untersuchungen

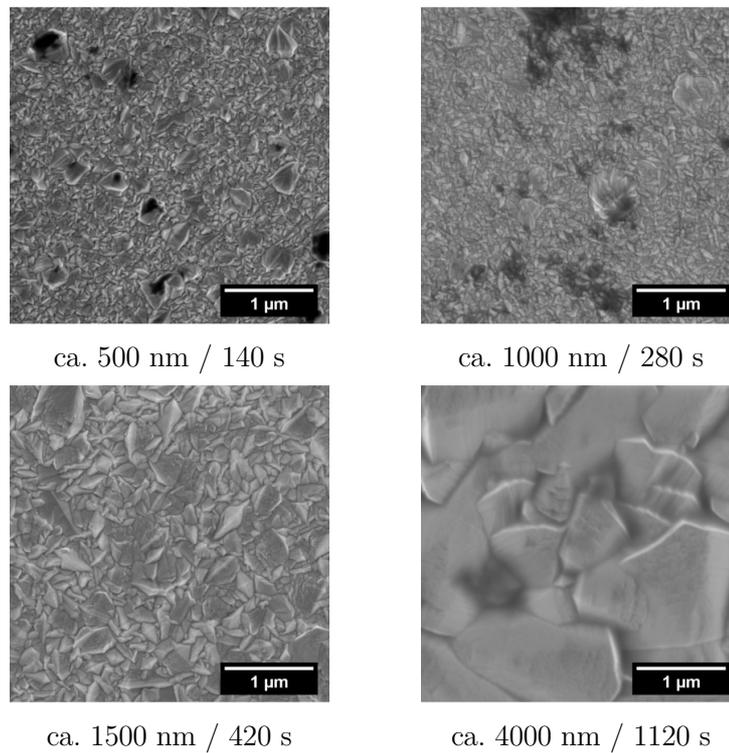


Abbildung 8.17: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von nach dem USP-Verfahren hergestellten Zinn(IV)-oxidschichten unterschiedlicher Schichtdicke und Auftragungszeit. Die Aufnahmen zeigen eine Aufsicht der erhaltenen Oberflächen in 25.000x Vergrößerung und wurden gemäß der im Anhang (Tabelle 8.5) aufgeführten allgemeinen Beschichtungsparameter hergestellt.

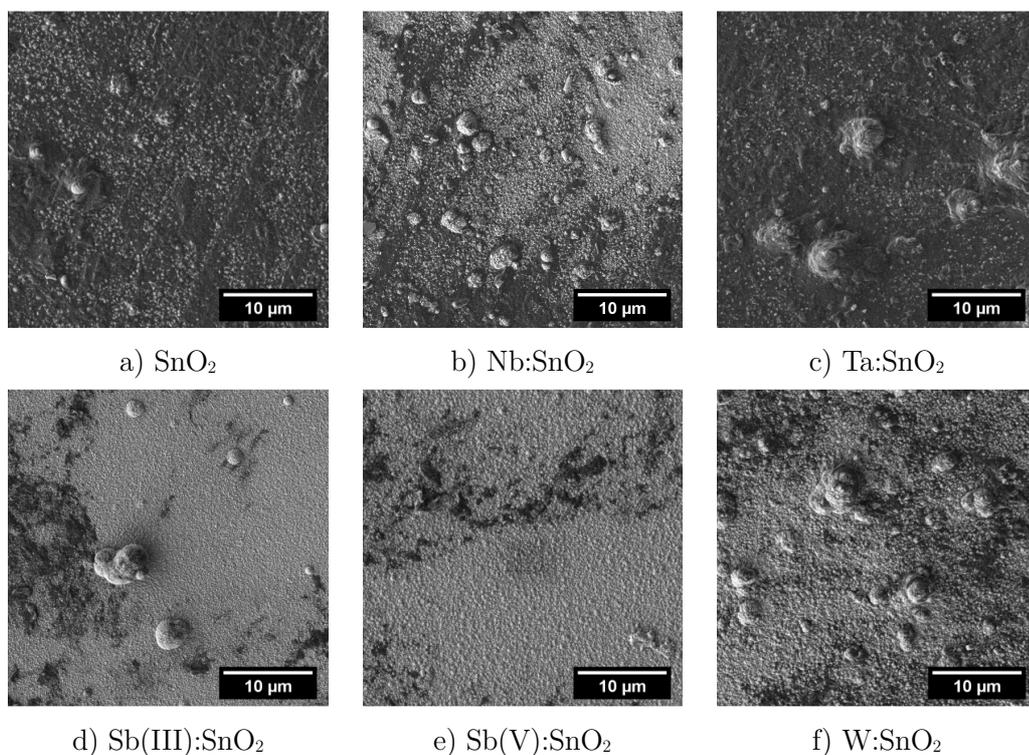


Abbildung 8.18: Übersicht der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen aller durch Spray-Pyrolyse hergestellten Materialien. Die Aufnahmen zeigen eine Aufsicht der erhaltenen Oberflächen in 2.500x Vergrößerung.

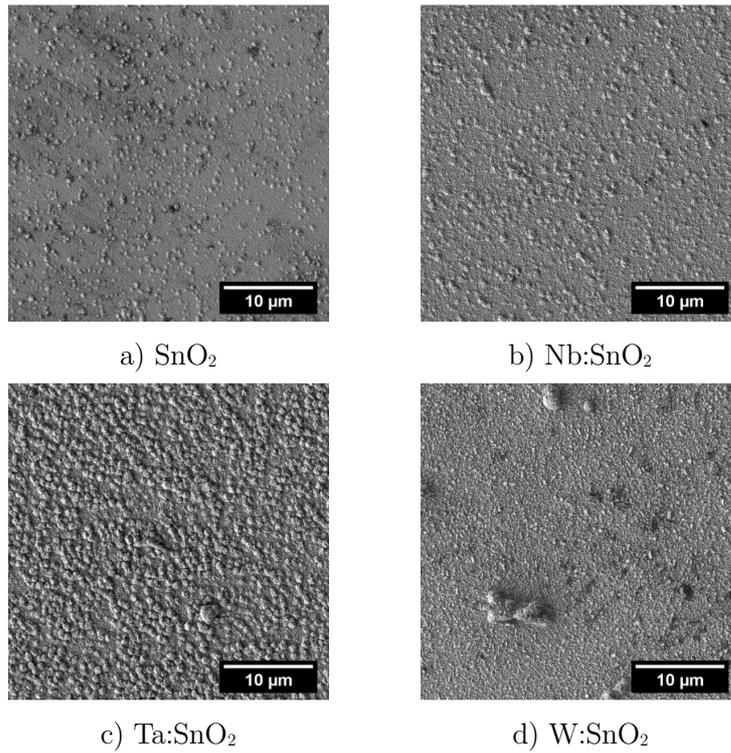


Abbildung 8.19: Übersicht der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen aller durch Ultraschall-Spray-Pyrolyse hergestellten Materialien. Die Aufnahmen zeigen eine Aufsicht der erhaltenen Oberflächen in 2.500x Vergrößerung und wurden gemäß der im Anhang (Tabelle 8.5) aufgeführten allgemeinen Beschichtungsparameter hergestellt.

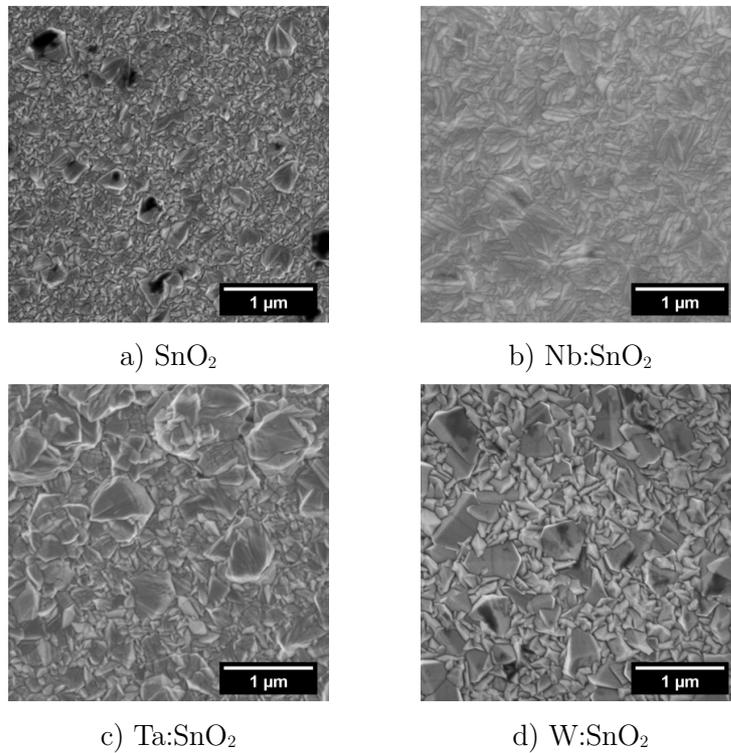
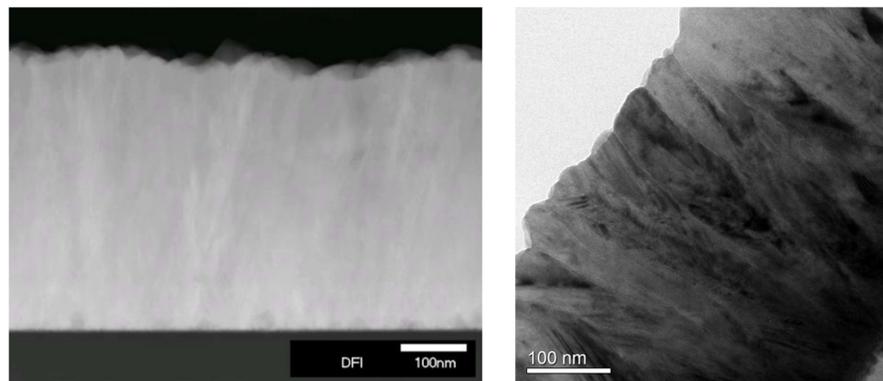


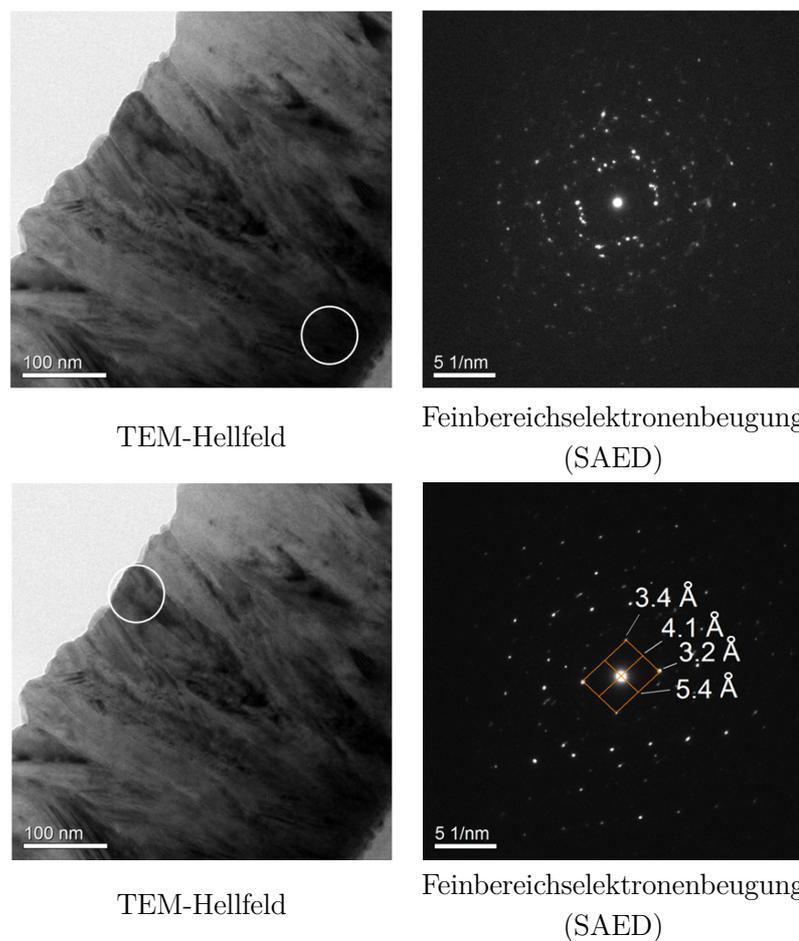
Abbildung 8.20: Übersicht der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen aller durch Ultraschall-Spray-Pyrolyse hergestellten dotierten Materialien. Die Aufnahmen zeigen eine Aufsicht der erhaltenen Oberflächen in 25.000x Vergrößerung und wurden gemäß der im Anhang (Tabelle 8.5) aufgeführten allgemeinen Beschichtungsparameter hergestellt.



STEM-Dunkelfeldabbildung

HRTEM-Aufnahme

Abbildung 8.21: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen einer undotierten Zinn(IV)-oxidschicht als Dunkelfeldabbildung (links) und als HRTEM-Aufnahme (rechts). Die gezeigte Beschichtung wurden mittels USP gemäß der im Anhang (Tabelle 8.5) aufgeführten allgemeinen Beschichtungsparameter hergestellt.



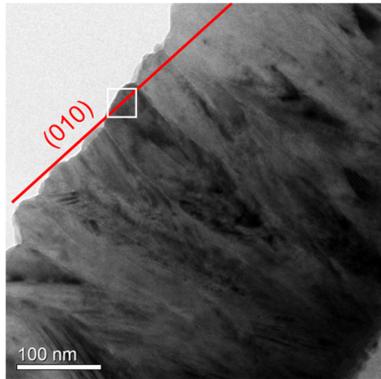
TEM-Hellfeld

Feinbereichselektronenbeugung
(SAED)

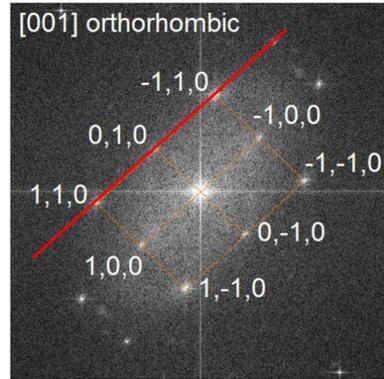
TEM-Hellfeld

Feinbereichselektronenbeugung
(SAED)

Abbildung 8.22: TEM-Aufnahmen einer undotierten Zinn(IV)-oxidprobe in der Nähe des Substrates (oben) und an der Schichtoberfläche (unten), sowie zugehörige Elektronenbeugungsmuster und Netzebenenabstände. Die gezeigte Beschichtung wurden mittels USP gemäß der im Anhang (Tabelle 8.5) aufgeführten allgemeinen Beschichtungsparameter hergestellt.

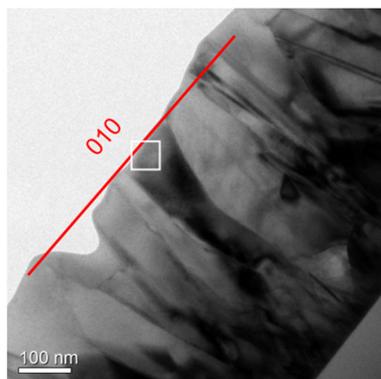


TEM-Hellfeldaufnahme mit
eingezeichnetem Verlauf der (100)-
Ebene

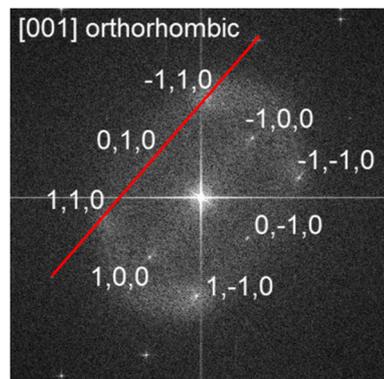


Fouriertransformierte
Darstellung, indiziert entlang
der (001)-Zonenachse.

Abbildung 8.23: TEM-Hellfeldaufnahme einer undotierten Zinn(IV)-oxidprobe (links) und zugehörige Fouriertransformierte (rechts). Die eingezeichnete rote Linie gibt den Verlauf der (010)-Ebene wieder. Die gezeigte Beschichtung wurden mittels USP gemäß der im Anhang (Tabelle 8.5) aufgeführten allgemeinen Beschichtungsparameter hergestellt.



TEM-Hellfeldaufnahme mit
eingezeichnetem Verlauf der (100)-
Ebene



FOURIER-transformierte
Darstellung, indiziert entlang
der (001)-Zonenachse.

Abbildung 8.24: TEM-Hellfeldaufnahme einer wolframdotierten Zinn(IV)-oxidprobe (links) und zugehörige FOURIER-transformierte Darstellung (rechts). Die eingezeichnete rote Linie gibt den Verlauf der (010)-Ebene wieder. Die gezeigte Beschichtung wurden mittels USP gemäß der im Anhang (Tabelle 8.5) aufgeführten allgemeinen Beschichtungsparameter hergestellt.

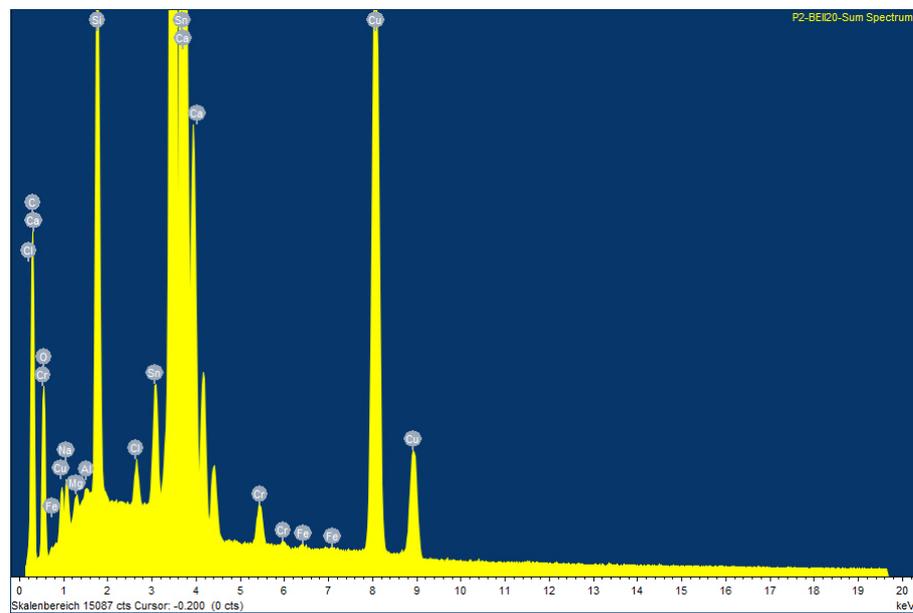


Abbildung 8.25: EDX-Spektrum eines undotierten Zinn(IV)-oxidfilms, hergestellt mittels USP gemäß der im Anhang (Tabelle 8.5) aufgeführten allgemeinen Beschichtungsparameter. Auftretende Kupfersignale sind messtechnisch bedingt.

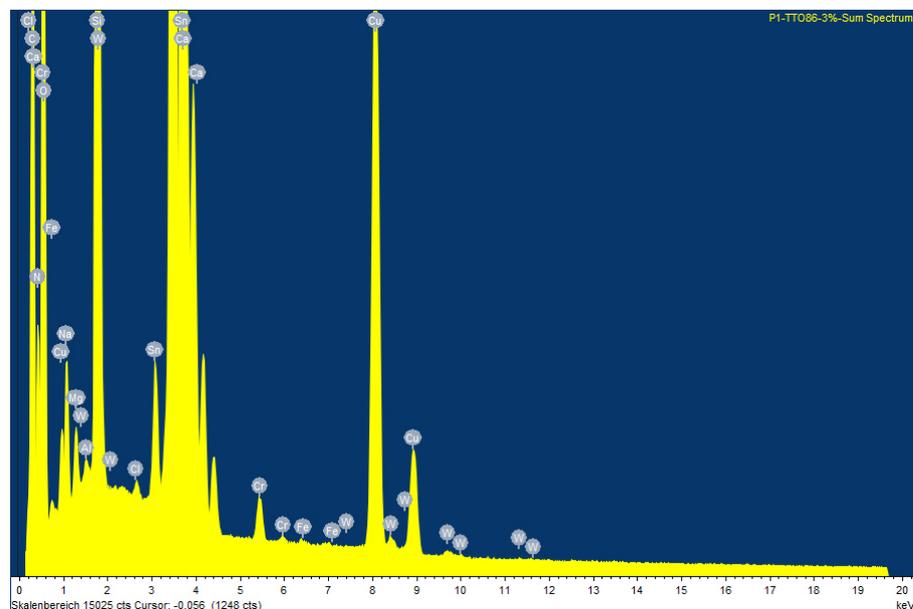


Abbildung 8.26: EDX-Spektrum eines Wolfram(VI)-dotierten Zinn(IV)-oxidfilms, hergestellt mittels USP gemäß der im Anhang (Tabelle 8.5) aufgeführten allgemeinen Beschichtungsparameter. Auftretende Kupfersignale sind messtechnisch bedingt.

8.8 Strom-Spannungs-Kennlinien und DSSC-Kenngrößen

Tabelle 8.7: Kenngrößen der hergestellten DSSCs in Abhängigkeit von ihren Photoabsorberschichtdicken. Die Herstellung der DSSCs erfolgte gemäß dem in Abschnitt 3.2 beschriebenen Verfahren.

Schichtdicke	V_{OC} / V	I_{SC} / mA	$J_{SC} / \text{mA cm}^{-2}$	$FF / \%$	$\eta / \%$
2,9 μm	0,83	5,44	5,44	69,51	3,12
5,8 μm	0,78	7,56	7,55	62,01	3,66
8,7 μm	0,79	8,61	8,61	65,64	4,44
11,6 μm	0,77	9,49	9,48	66,31	4,84
14,5 μm	0,75	9,13	9,13	62,12	4,27
17,4 μm	0,75	9,31	9,31	55,09	3,87

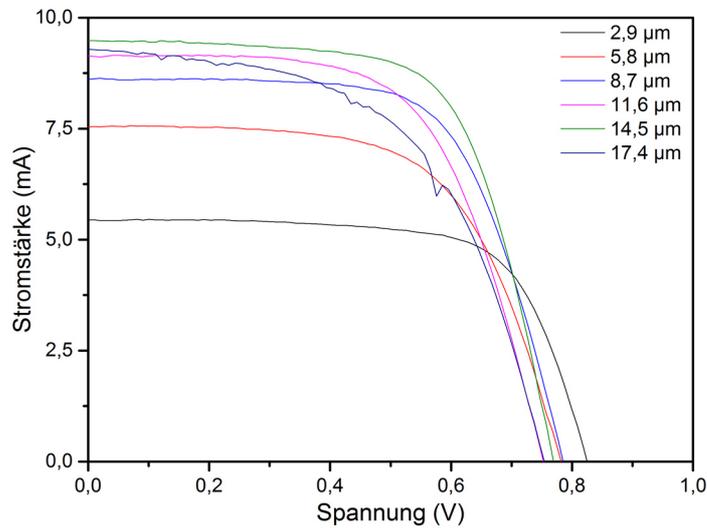


Abbildung 8.27: Strom-Spannungs-Kennlinien hergestellter DSSCs in Abhängigkeit von ihren Photoabsorberschichtdicken. Die Herstellung der DSSCs erfolgte gemäß dem in Abschnitt 3.2 beschriebenen Verfahren.

Tabelle 8.8: Kenngrößen hergestellter DSSCs in Abhängigkeit von der Photoelektrodenzusammensetzung. Die Photoabsorberschicht wurde hierbei gemäß dem in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Verfahren hergestellt.

Zusammensetzung	Probe	V_{oc} / V	I_{sc} / mA	$J_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	$FF / \%$	$\eta / \%$
PC500/PC10	A	0,70	7,99	7,99	65,00	3,64
PC500/PC10	B	0,71	9,91	9,91	62,59	4,40
P25/JMR2	A	0,74	7,72	7,72	67,22	3,84
P25/JMR2	B	0,75	8,59	8,59	67,90	4,35
P25/PC10	A	0,76	8,78	8,78	63,81	4,25
P25/PC10	B	0,75	8,31	8,31	63,39	3,94
UV100/PC10	A	0,73	11,12	11,12	64,32	5,24
UV100/PC10	B	0,74	11,47	11,47	64,24	5,43
SolDSP/PC10	A	0,76	12,85	12,85	61,27	6,00

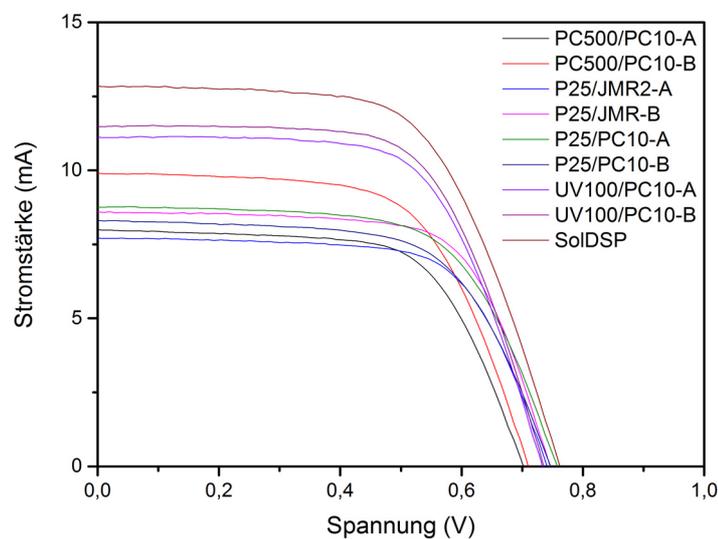


Abbildung 8.28: Strom-Spannungs-Kennlinien hergestellter DSSCs in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Photoelektrode. Die Photoabsorberschicht wurde hierbei gemäß dem in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Verfahren hergestellt.

Tabelle 8.9: Kenngrößen der untersuchten DSSCs in Abhängigkeit vom eingesetzten Elektrolytssystem unmittelbar nach der Herstellung. Die zugehörigen Strom-Spannungs-Kennlinien sind in Abbildung 8.29 zusammengefasst. Die Herstellung der DSSCs erfolgte gemäß dem in Abschnitt 3.2 beschriebenen Verfahren.

Probe	Elektrolytssystem	V_{OC} / V	I_{SC} / mA	$J_{SC} / mA\ cm^{-2}$	$FF / \%$	$\eta / \%$
Flüssig-A	AcCN, $I/I_2/I_3^-$	0,79	7,50	7,50	66,67	3,94
Flüssig-B	AcCN, $I/I_2/I_3^-$	0,80	6,42	6,42	66,84	3,41
Flüssig-C	AcCN, $I/I_2/I_3^-$	0,75	9,06	9,06	55,43	3,79
Flüssig-D	AcCN, $I/I_2/I_3^-$	0,74	8,93	8,93	58,48	3,83
IonFl-A	HMII/ I_2	0,70	2,36	2,36	82,08	1,36
IonFl -B	HMII/ I_2	0,70	2,19	2,19	88,08	1,36
IonFl2-A	PMII/ I_2	0,68	3,40	3,40	82,95	1,92

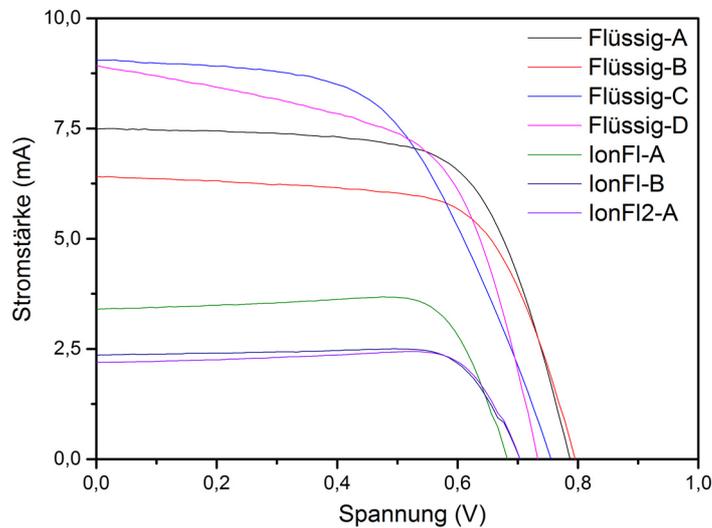


Abbildung 8.29: Strom-Spannungs-Kennlinien hergestellter DSSCs in Abhängigkeit vom eingesetzten Elektrolytssystem. Die Herstellung der DSSCs erfolgte gemäß dem in Abschnitt 3.2 beschriebenen Verfahren.

Tabelle 8.10: Kenngrößen der hergestellten DSSCs bei Verwendung unterschiedlicher Blockierschichtsysteme. Die Herstellung der DSSCs erfolgte gemäß dem in Abschnitt 3.2 beschriebenen Verfahren.

Blockierschicht	Material	Probe	V_{OC} / V	I_{SC} / mA	$J_{SC} / mA\ cm^{-2}$	$FF / \%$	$\eta / \%$
Ohne	-	A	0,75	7,52	7,52	56,76	3,22
Ohne	-	B	0,75	9,67	9,67	57,81	4,20
Hydrolyse	TiO ₂	A	0,74	10,08	10,08	58,62	4,39
Hydrolyse	TiO ₂	B	0,75	10,31	10,31	59,04	4,58
Spray-Pyrolyse	TiO ₂	A	0,75	9,14	9,14	61,12	4,18
Spray-Pyrolyse	TiO ₂	B	0,74	10,77	10,77	61,73	4,90
Spray-Pyrolyse	Nb:TiO ₂	A	0,74	5,62	5,62	46,85	1,95

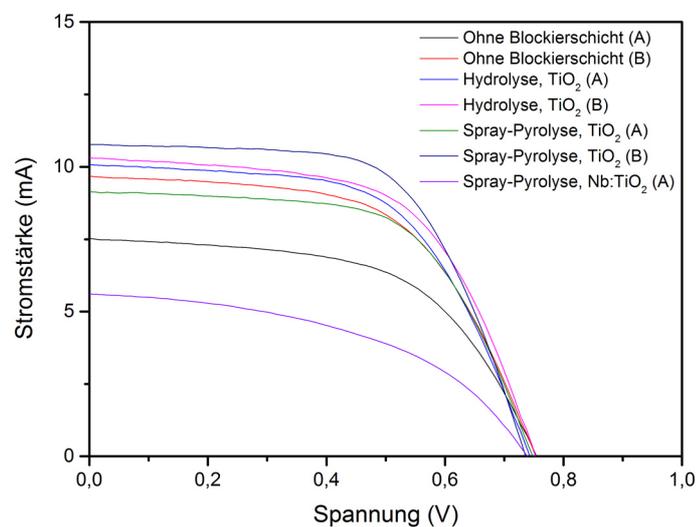


Abbildung 8.30: Strom-Spannungs-Kennlinien hergestellter DSSCs unter Verwendung unterschiedlicher Blockierschichtsysteme. Die Herstellung der DSSCs erfolgte gemäß dem in Abschnitt 3.2 beschriebenen Verfahren.

9 Publikationsliste

Wissenschaftliche Publikationen

NEINHUIS, C.; GROß, F.; ELFENTHAL, L.; BLÖB, S.; GRAU, R.; FLEISCH, M.; BAHNEMANN, D. Reinigen mit Licht und Regen. *Chemie in unserer Zeit* **2014**, *48* (2), 92–100, DOI: 10.1002/ciuz.201400633.

RAZA, W.; HAQUE, M. M.; MUNEER, M.; FLEISCH, M.; HAKKI, A.; BAHNEMANN, D. Photocatalytic degradation of different chromophoric dyes in aqueous phase using La and Mo doped TiO₂ hybrid carbon spheres. *J. Alloys Compd.* **2015**, *632*, 837–844, DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.01.222.

BARHOUM, A.; VAN ASSCHE, G.; FLEISCH, M.; RAHIERA, H.; DELPLANCKED, M.-P.; LEROUXE, F.; BAHNEMANN, D. Sol-gel hot injection synthesis of tiny ZnO nanocrystals into microporous silica: Growth, crystallization, and reaction mechanism. *Acta Mater.* **2016**, zur Veröffentlichung eingereicht am 25.05.2016.

BARHOUM, A.; MELCHER, J.; VAN ASSCHE, G.; RAHIER, H.; BECHELANY, M.; FLEISCH, M.; BAHNEMANN, D. Synthesis, growth mechanism and photocatalytic activity of Zinc Oxide: porous microparticles versus nonporous nanoparticles. *Mat. Sci. Eng. B-Solid* **2016**, zur Veröffentlichung eingereicht am 25.07.2016.

Patentschriften

FLEISCH, M.; BAHNEMANN, D.; GAST, E.; HACKER, A.; STOLL, A.; ACKERHANS, C. Verfahren zur Herstellung elektrisch leitfähiger Beschichtungen, Beschichtung und beschichtetes Substrat. EP 2 975 012 A1, 2016.

Vorträge

FLEISCH, M.; BAHNEMANN D. „Formation of Conductive Tin Oxide Films by (Ultrasonic-) Spray Pyrolysis”, First Russian-German Conference on Photocatalysis, 28.05.2013, St. Petersburg, Russland.

FLEISCH, M.; WOLTER S.; BARUTH S.; BAHNEMANN D. „Formation of Conductive Tin Oxide Films by (Ultrasonic) Spray Pyrolysis”, IPS-20 International Conference on Conversion and Storage of Solar Energy, 29.07.2014, Berlin, Deutschland.

FLEISCH, M.; WOLTER S.; BARUTH S.; BAHNEMANN D. „Dye Sensitized Solar Cells on Ceramics”, Third Russian-German School-Seminar “Photoactive Nanocomposite Materials”, 18.06.2015, St. Petersburg, Russland.

Posterpräsentationen

FLEISCH, M.; WOLTER S.; BAHNEMANN D. „Formation of Conductive Tin(IV) Oxide Films by Spray Pyrolysis”, NanoDay des Laboratorium für Nano- und Quantenengineering der Leibniz Universität Hannover, 10.10.2013, Hannover, Deutschland.

FLEISCH, M.; BARUTH S.; BAHNEMANN D. „Preparation of Tantalum and Niobium doped Transparent Conductive Tin(IV)-Oxide Films via Ultrasonic Spray Pyrolysis”, NanoDay des Laboratorium für Nano- und Quantenengineering der Leibniz Universität Hannover, 01.10.2014, Hannover, Deutschland.

10 Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Manuel Marco Romanus Fleisch
Geburtsdatum: 11.07.1984
Geburtsort: Großburgwedel
Familienstand: verheiratet
Nationalität: deutsch

Studium

Juli 2011 – März 2016 **Promotion** am Institut für Technische Chemie der Leibniz Universität Hannover zum Thema „Entwicklung eines Photovoltaik-Dachziegel-Moduls auf Basis der Farbstoffsolarzellentechnologie“

Sep. 2010 – März 2011 **Diplomarbeit** am Institut für Technische Chemie der Leibniz Universität Hannover zum Thema „Photoelektrochemische Wasserspaltung an Hämatitelektroden“

Okt. 2005 – März 2011 **Studium** im Fach Chemie an der Leibniz Universität Hannover (Abschluss: Diplom)

Allgemeine Hochschulreife

Aug. 1997 – Juli 2004 **Abitur** an der Integrierten Gesamtschule in Langenhagen

Zivildienst

Sep. 2004 – Mai 2005 **Zivildienst** am Altenzentrum Eichenpark in Langenhagen