

# Einfluss von Oberflächenmodifikationen auf die Ladungstransferkinetik in Hybridsolarzellen

vorgelegt dem Fachbereich 07 Mathematik und Informatik,  
Physik, Geographie der  
Justus-Liebig-Universität Gießen  
zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Dr. rer. nat.

eingereichte Dissertation

von  
Herrn MSc. Christoph Richter  
aus  
Gießen

Gutachter der Arbeit  
Prof. Dr. Derck Schlettwein  
Prof. Dr. Bernd Smarsly

August 2015

Ich erkläre: Ich habe die vorgelegte Dissertation selbständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt, die ich in der Dissertation angegeben habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der "Satzung der Justus-Liebig-Universität Gießen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis" niedergelegt sind, eingehalten.

Christoph Richter

11. Januar 2016

# Zusammenfassung

Zu Beginn dieser Arbeit wurde die Injektionsdynamik der Idolinfarbstoffe D149, DN91, DN216 und DN285 in einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle untersucht. Dabei wurden die Dynamik in Lösung, Farbstoff adsorbiert auf ZnO mit Kontakt Luft und im Kontakt mit einem Redoxelektrolyten untersucht. Die vollständige Analyse der Dynamik, für eine farbstoffsensibilisierte Solarzelle basierend auf ZnO, in einem vollständigen Zellaufbau, wurden erstmalig durchgeführt. Hierbei zeigte sich, dass der Idolinfarbstoff D149 im Kontakt mit einem Redoxelektrolyten von der Halbleiteroberfläche desorbiert. Daher wurden in folgenden Studien die zweiankrigen Farbstoffe DN91, DN216 und DN285 verwendet. Diese Farbstoffe unterschieden sich in der Länge der zweiten Ankergruppe. Die Länge der Ankergruppe hatte einen direkten Einfluss auf die gemessene Injektionszeit der Farbstoffe in das ZnO. So stieg die Injektionszeit mit zunehmender Kettenlänge an. Die Injektion der Elektronen vom angeregten Zustand der Farbstoffmoleküle erfolgt in zwei unterschiedlichen Zeiten. Es wurde eine sehr schnelle Zeitkonstante im Bereich von 100 fs für alle Farbstoffe gemessen. Die andere Zeitkonstante betrug je nach verwendeten Farbstoff zwischen 20 ps bis 40 ps.

Im nächsten Kapitel wurden alternative Abscheidebäder für die elektrochemische Abscheidung des ZnO untersucht. Dabei wurde das Anion der verwendeten Salze ausgetauscht. Das Anion Chlorid wurde durch Perchlorat ersetzt. Durch den Tausch der Anionen konnte die Defektkonzentration des elektrochemisch gewachsenen ZnO verändert werden. Diese Veränderungen waren in der chemischen Kapazität der Solarzellen messbar und hatten einen direkten Einfluss auf die Rekombination von Ladungsträgern an der Grenzfläche Halbleiter/Elektrolyt.

Im nächsten Kapitel wurde der Einfluss von verschiedenen Oberflächen-

modifikationen auf die Rekombination von Ladungsträgern in der Solarzelle untersucht. Die Oberfläche wurde gezielt durch eine Behandlung mit HCl, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und Octanthiol verändert. Eine Behandlung des ZnO mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> war die erfolgversprechendste Methode. Die Rekombination konnte gegenüber einer unbehandelten Oberfläche reduziert werden. Jedoch wurde die Anbindung der Farbstoffe erschwert, was einen geringen Photostrom zur Folge hatte.

Gegen Ende der Arbeit wurde ZnO als elektronenselektive Schicht in Perowskitsolarzellen untersucht. Hierfür wurde die elektrochemische Abscheidung von kompakten ZnO verbessert. Dies gelang durch eine chemische Aktivierung des FTO, wodurch die Keimbildung des ZnO bei der elektrochemischen Abscheidung verbessert wurde. Durch das Verfahren war es möglich ZnO abzuscheiden, welches das FTO Substrat vollständig bedeckte. Die Grenzfläche Perowskit/ZnO erwies sich als nicht stabil, da der Perowskit sehr schnell zu PbI<sub>2</sub> degradierte. Dennoch war es durch die Anpassung einer Synthese möglich Perowskitsolarzellen herzustellen, die einen Wirkungsgrad von 6,87 % aufwiesen.

# Abstract

At the beginning of the phd thesis injection dynamics of the indoline dyes D149, DN91, DN216 and DN285 have been studied. Therefore the dynamic of the dyes have been studied in neat electrolyte, dye adsorbed onto porous ZnO in contact to air and dye adsorbed onto porous ZnO in contact with a redox electrolyte. The dynamic in electrodeposited ZnO based dye sensitized solar cells have been studied for the first time. It was observed that D149 desorbed during the measurement in contact with a redox electrolyte. In further studies dyes with two anchor groups differing in the length of the second anchor DN91, DN216 and DN285 have been used. The length of the second anchor has a direct influence of the injection time of excited electrons into the semiconductor conduction band. With increasing length of the second anchor the injection time also increases. Two time constants for the injection of electrons have been observed. One ultra-fast time constant in the order of 100 fs, another in the order of 20 ps to 40 ps depending on the dye that is used.

The next chapter deals with alternative deposition baths for the electrochemical deposition of ZnO. Thereby the anion of the salts was changed from chloride to perchlorate. A change in the defect density in the electrodeposited ZnO was observed. This change could be seen in the chemical capacitance data obtained by electrochemical impedance spectroscopy. Changes in the chemical capacitance had a direct influence on the charge carrier recombination at the semiconductor/electrolyte interface.

Subsequently the influence of different surface modifications on the charge recombination characteristics of the solar cells have been studied. The surface has been treated with HCl, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und Octanthiole. A promising route is the surface treatment with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. The recombination resistance could be increased comparing an untreated surface, but far less dye molecules are bound

to that surface. Because of that a decreased photocurrent was observed.

In the last chapter ZnO as an electron selective contact has been studied for perovskite solar cells. The electrochemical deposition of ZnO has been improved to deposit dense ZnO films. For this purpose a seed layer for the ZnO nucleation was applied. The interface between perovskite and ZnO was not stable and the perovskite degraded to  $\text{PbI}_2$ . Nevertheless it was possible to develop a synthesis to build perovskite solar cells with an conversion efficiency of 6,87 %.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Motivation</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	Photovoltaische Kenndaten . . . . .	5
2.2	Perowskite als organisch-anorganische Hybridmaterialien für die Photovoltaik . . . . .	7
2.3	Ultrakurzzeit-Spektroskopie . . . . .	8
2.4	Die elektrochemische Abscheidung von ZnO . . . . .	9
2.5	Sensibilisierte Solarzellen . . . . .	11
2.5.1	Farbstoffsensibilisierte Solarzelle (DSC) . . . . .	11
2.5.2	Perowskitesensibilisierte Solarzellen (PSC) . . . . .	12
2.6	Vergleich der Energieniveaus von farbstoffsensibilisierten Solar- zellen und Perowskitesolarzellen . . . . .	14
2.7	Organische Lochleiter . . . . .	15
2.8	Impedanzspektroskopie zur Analyse des Ladungstransfers in sen- sibilisierten Solarzellen . . . . .	18
2.9	Cyclovoltammetrie zur Analyse der Güte der Blockierschichten .	20
2.10	Intensitätsmodulierte Photospannungsspektroskopie (IMVS) . .	21
2.11	Intensitätsmodulierte Photostromspektroskopie (IMPS) . . . . .	23
2.12	Rasterelektronenmikroskop (REM) . . . . .	26
2.13	UV-VIS Spektroskopie . . . . .	27
<b>3</b>	<b>Experimentelle Methoden</b>	<b>29</b>
3.1	Elektrochemische Abscheidung von planaren und porösen ZnO Filmen . . . . .	29
3.1.1	Elektrochemische Abscheidung mit KCl und ZnCl <sub>2</sub> . . . . .	30

3.1.2	Elektrochemische Abscheidung von ZnO aus einer $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ Lösung . . . . .	31
3.1.3	Elektrochemische Abscheidung von ZnO Nanodrähten . . . . .	31
3.2	Präparation von farbstoffsensibilisierten Solarzellen . . . . .	32
3.2.1	Herstellung der Pt-Gegenelektrode . . . . .	32
3.2.2	Herstellung des Elektrolyten . . . . .	33
3.2.3	Versiegelung der Solarzellen . . . . .	33
3.3	Präparation von Perowskitsolarzellen . . . . .	34
3.3.1	Synthese von $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ . . . . .	34
3.3.2	Synthese von $\text{PbI}_2$ . . . . .	36
3.3.3	Ansetzen der $\text{PbI}_2$ Lösung . . . . .	36
3.3.4	Ansetzen der $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ Lösung . . . . .	37
3.3.5	Synthese von $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . . . . .	37
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Auswertung</b>	<b>39</b>
4.1	Untersuchung der Injektionsdynamik von verschiedenen Indolinfarbstoffen in ZnO-basierten DSCs . . . . .	39
4.1.1	Photodynamiken des Indolinfarbstoffs D149 in ZnO-basierten DSCs . . . . .	40
4.1.2	Einfluss der Kettenlänge der Ankergruppe auf die Injektionsdynamik in farbstoffsensibilisierten ZnO . . . . .	50
4.2	Einfluss der Gegenionen auf die Ladungstransferkinetik in DSCs bei der elektrochemischen Abscheidung . . . . .	58
4.2.1	Untersuchung der Morphologie und Kristallinität . . . . .	59
4.2.2	Photovoltaische Charakteristika . . . . .	61
4.2.3	Untersuchung der Rekombination an der Halbleiter/Elektrolyt-Grenzfläche . . . . .	64
4.2.4	Elektronenlebensdauer und Transitzeit in elektrochemisch abgeschiedenem ZnO . . . . .	67
4.2.5	Beeinflussung der Rekombination und des Elektronentransports durch die Verteilung der Fallenzustände . . . . .	69
4.3	Modifizierung der ZnO Oberflächenrekombination durch chemische Veränderung des ZnO oder Adsorption von Molekülen . . . . .	70
4.3.1	Oberflächenmodifikation mit Ammoniak . . . . .	71
4.3.2	Oberflächenbehandlung mit $\text{H}_2\text{O}_2$ . . . . .	76

4.3.3	Octanthiol als Coadsorbat bei der Sensibilisierung . . . . .	81
4.4	Einfluss des Elektrolyten auf die Ladungstransferkinetik in DSCs	84
4.5	Elektrochemische Abscheidung von kompakten ZnO-Blockadeschichten . . . . .	91
4.5.1	Aktivierung und elektrochemische Abscheidung von ZnO	93
4.5.2	Herstellung von TiO <sub>2</sub> -Blockierschichten . . . . .	94
4.5.3	Durchführung der Cyclovoltammetrie . . . . .	95
4.6	Poröse Elektroden als effektiver Elektronenableiter in Perowskitsolarzellen . . . . .	102
4.6.1	ZnO-Nanodrähte als Elektronenableiter in Perowskitsolarzellen . . . . .	102
4.6.2	Passivierung der Nanodrähte mit ZnO abgeschieden aus Zinknitrat . . . . .	103
4.7	Planare Perowskitsolarzellen mit ZnO als elektronenselektive Schicht . . . . .	106
4.7.1	Zersetzung von CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3-x</sub> Cl <sub>x</sub> auf einer Schicht ZnO	106
4.7.2	Sequentielle Abscheidung von CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> . . . . .	109
4.7.3	Auswirkung der Polarisierung des Perowskiten auf die Solarzellenkenndaten . . . . .	112
4.7.4	Verwendung der einstufigen Synthese von Bleiacetat mit Methylamoniumiodid . . . . .	112
4.8	Ideen und Schlussfolgerungen zur Verbesserung der Eigenschaften von Perowskitsolarzellen mit ZnO-Kontaktphase . . . . .	114
<b>5</b>	<b>Fazit und Ausblick</b>	<b>117</b>
<b>A</b>	<b>Danksagung</b>	<b>123</b>
<b>B</b>	<b>Chemikalienliste</b>	<b>125</b>
<b>C</b>	<b>Materialliste</b>	<b>127</b>
<b>D</b>	<b>Geräteliste</b>	<b>129</b>
<b>E</b>	<b>Probenverzeichnis</b>	<b>131</b>
<b>F</b>	<b>Wichtige Publikation zum ZnO/Perowskit-Kontakt</b>	<b>135</b>

# Kapitel 1

## Einleitung und Motivation

Die Suche nach Technologien zur Speicherung und Nutzung von erneuerbarer Energien ist wichtig für die Energieversorgung der Zukunft. Neben der Wasserkraft, Windkraft und Erdwärme stellt die Sonne eine wichtige Energiequelle dar, die flächendeckend eine Energieversorgung gewährleisten kann [1–4]. Im Jahre 2013 betrug der Anteil der Fotovoltaik an der Energieversorgung in Deutschland bereits 5,7%. An sonnigen Tagen kann bereits 35% des Strombedarfs mit Solarenergie gedeckt werden [5]. Die Sonne alleine hat bereits das Potential, den jetzigen Energiebedarf der Erde zu decken. Dazu müsste theoretisch eine Fläche von 0,4% der Erdoberfläche mit Solarzellen mit einem Wirkungsgrad von 15% belegt werden [6]. Zum jetzigen Zeitpunkt sind auf Silizium basierende Solarzellen die am weitesten verbreitete Technologie. Jedoch liegt die energetische Amortisationszeit von Siliziumsolarzellen im Bereich mehrerer Jahre und die Fertigung benötigt fossile Energieträger [7–9]. Durch die Entwicklung von neuartigen Typen von Solarzellen lässt sich die Amortisationszeit deutlich verkürzen. Die neuere Generation von Solarzellen besitzt dünnere Absorberschichten, sodass die Materialkosten gesenkt werden können. Dazu gehören Solarzellen, die dünne Schichten von a-Si,  $\mu$ -Si, CdTe oder Chalkopyriten (CIS, CIGS) verwenden. In den letzten Jahren galten auch organische Solarzellen und Solarzellen, die auf einer Hybridstruktur basieren, als Hoffnungsträger diese Ziele erfüllen zu können. Die farbstoffsensibilisierte Solarzelle galt dabei lange als aussichtsreicher Kandidat für diese Ziele. Bereits 1968 konnte Gerischer et al. zeigen, dass eine mit Farbstoff sensibilisierte Halbleiterelektrode aus ZnO einen Photostrom liefert [10]. Da jedoch

die Oberfläche einer solchen Elektrode gering war, wurden nur sehr geringe Photoströme beobachtet. Die Idee die Oberfläche zu vergrößern wurde bereits von Matsumura et al. und Alonso et al. aufgegriffen [11, 12]. Beide Arbeitsgruppen konnten die Effizienz der Solarzellen nicht steigern, was an den eingesetzten Farbstoffen und Materialien lag. Grätzel et al. arbeitet zu dieser Zeit auch intensiv an farbstoffsensibilisierten Elektroden. Im Jahre 1991 wurde schließlich eine effektive farbstoffsensibilisierte Solarzelle veröffentlicht [13]. Diese basierte auf  $\text{TiO}_2$ , welches sich chemisch stabiler als  $\text{ZnO}$  erwies und eine zertifizierte Effizienz von etwa 7% aufwies. Durch die Entwicklung von neuen Farbstoffen mit breiterer Absorptionsbande konnte die Effizienz auf über 10% verbessert werden [14–16]. Im Laufe der Zeit wurde deutlich, dass das eingesetzte Redoxpaar bestehend aus  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  durch sein Redoxpotential die maximale Spannung der farbstoffsensibilisierten Solarzelle beschränkt [17]. Somit war es notwendig neue Redoxpaare zu finden, die ein negativer liegendes Redoxpotential aufweisen. Das größte Problem ist, dass das  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  Redoxpaar durch seine mehrstufige Elektrodenreaktion vielen Redoxpaaren in der Elektrodenkinetik überlegen ist. Eine schnelle Regeneration des Farbstoffes und die sehr langsame Rekombinationskinetik von injizierten Elektronen zu den oxidierten Spezies im Elektrolyten machen  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  so einzigartig [18]. Bei vielen Redoxpaaren ist die Geschwindigkeit der Hin- und Rückreaktion ähnlich, sodass keine nennenswerte Photospannung in den Solarzellen aufgebaut werden kann.

Diese Anforderungen konnten durch die Substitution von sperrenden Gruppen an den Farbstoffen gelöst werden, sodass das Redoxpaar von der Elektrode ferngehalten wird, aber gleichzeitig noch eine effektive Regeneration des Farbstoffes möglich ist. Dadurch wird die Rekombination von Elektronen im Halbleiter zu dem Redoxpaar hin erschwert. Zudem ist ein Redoxpaar mit einer gewissen geometrischen Ausdehnung notwendig, um effektiv von der Halbleiteroberfläche fern gehalten zu werden. Die Arbeitsgruppe um Hagfeldt konnten 2010 als erste zeigen, dass diese Anforderungen durch Cobalt-Komplexe und effizientes Farbstoffdesign gelöst werden können [19]. Bereits ein Jahr später konnte die Arbeitsgruppe um Grätzel durch den Donor- $\pi$ -Akzeptor Porphyrin-Farbstoff YD2-o-C8 und einen  $\overset{\text{III}}{\text{Co}}/\overset{\text{II}}{\text{Co}}$ -tris(bipyridyl) Komplex eine Effizienz von 12% erreichen [20]. Durch eine Weiterentwicklung des YD2-o-C8 Farbstoffes konnte 2014 die Effizienz mit dem Farbstoff SM315 auf 13% gesteigert

werden [21].

Zudem wurde auf einen Flüssigelektrolyten verzichtet, was die Herstellung der Solarzellen deutlich vereinfachte. Die Idee, den Flüssigelektrolyten durch einen organischen Lochleiter zu ersetzen, wurde bereits von Bach in der Arbeitsgruppe um Grätzel erfolgreich umgesetzt [22]. Diese Solarzelle wies allerdings nur einen geringen Wirkungsgrad von 0,74 % auf. Als wesentliches Problem für die geringe Effizienz sind die Infiltration des Lochleiters in die poröse Halbleiterelektrode und die geringe elektrische Leitfähigkeit des Lochleiters zu nennen [23–25]. Da auch der Lochleiter eine hohe Rekombinationsrate, ähnlich den entwickelten Co-Komplexen, aufweist, konnte analog zu den entwickelten Farbstoffen für die Co-Komplexen die Effizienz bis auf 7,2 % verbessert werden [26].

Bereits 2012 wurde eine sehr bedeutende Weiterentwicklung der farbstoffsensibilisierten Solarzelle veröffentlicht. Snaith et. al berichteten über eine mit Perowskit ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) sensibilisierte  $\text{TiO}_2$  Halbleiterelektrode [27]. Dies stellte eine bahnbrechende Entwicklung dar, da diese Art von Solarzelle eine Effizienz von 10,9 % aufwies.

Sowohl die festkörperbasierte farbstoffsensibilisierte Solarzelle, als auch die Perowskit basierte Solarzelle, sind sehr auf selektive Kontakte mit geringen Rekombinationsraten angewiesen.  $\text{ZnO}$  ist neben  $\text{TiO}_2$  ein n-Leiter mit einer fast identischen optischen Bandlücke [28, 29]. Jedoch besitzt  $\text{ZnO}$  eine deutlich höhere Elektronenbeweglichkeit als  $\text{TiO}_2$  [30, 31]. Zudem kann es elektrochemisch bei moderaten Temperaturen abgeschieden werden, womit es den Einsatz auf flexiblen Substraten ermöglicht [32, 33]. Für  $\text{ZnO}$  wurde aber nie ein so hoher Wirkungsgrad für farbstoffsensibilisierte Solarzellen wie für  $\text{TiO}_2$  nachgewiesen. Dies liegt an der höheren chemischen Reaktivität des  $\text{ZnO}$ , wodurch viele Farbstoffe, die für  $\text{TiO}_2$  entwickelt wurden, nicht eingesetzt werden konnten, da sie durch ihren sauren Charakter das  $\text{ZnO}$  anätzen [34]. Indolin-Farbstoffe erwiesen sich als effektive Sensibilisatoren für  $\text{ZnO}$ , jedoch absorbieren diese Farbstoffe nur einen geringen Anteil des Sonnenspektrums [33]. Gängige Additive zur Verminderung der Rekombinationsrate und Erhöhung der Leerlaufspannung konnten zudem nicht eingesetzt werden, da diese den Farbstoff von der Halbleiterelektrode ablösen [35]. Der aktuell entwickelte SM315 Farbstoff wurde bisher nicht in  $\text{ZnO}$ -basierten farbstoffsensibilisierten Solarzellen

getestet. Da dieser ein breitbandiges Absorptionsspektrum aufweist und durch die eine Carboxylgruppe auch nur schwach sauer erscheint, könnte er auch für ZnO ein guter Sensibilisator sein.

Ein direkter Vergleich zwischen ZnO und TiO<sub>2</sub> in ihren elektrochemischen Eigenschaften wurde in der Arbeitsgruppe um Grätzel durchgeführt, indem auf ein mesoporöses Netzwerk aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eine dünne Schicht aus ZnO oder TiO<sub>2</sub> aufgebracht wurde [36]. Schichtdicke und Morphologie der Proben waren identisch. Es zeigte sich, dass der Elektronentransport in ZnO schneller ist. Jedoch ist auch die Rekombinationsrate der Elektronen im Halbleiter mit dem Redoxelektrolyten höher, was geringere Leerlaufspannungen zur Folge hat. Dieses Ergebnis bestätigte damit auch frühere Arbeiten [37–40].

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Grenzfläche zwischen ZnO und p-Leiter zu modifizieren, um die Rekombinationsrate zu beeinflussen. Von Interesse sind dabei die ungewollten Rückreaktionen, wie die Rekombination von Ladungsträgern im Halbleiter mit einem p-Leiter oder einem oxidierten Farbstoffmolekül. Damit soll erreicht werden, dass die Rekombinationsrate an der Grenzfläche des ZnO verringert wird. Dadurch können höhere Photospannungen erzielt werden, wodurch eine Verbesserung in der Effizienz der Solarzellen einhergeht. Die einzelnen Zeitkonstanten der unterschiedlichen Rekombinationspfade sollen durch photoelektrochemische und spektroskopische Messungen ermittelt werden.

Durch die Kenntnis dieser Dynamiken an der Grenzfläche kann die Grenzfläche verändert werden, um so die Zeitkonstanten zu beeinflussen. Derart veränderte Photoelektroden sollen gezielt in farbstoffsensibilisierten und Perowskit sensibilisierten Solarzellen eingesetzt werden.

# Kapitel 2

## Grundlagen

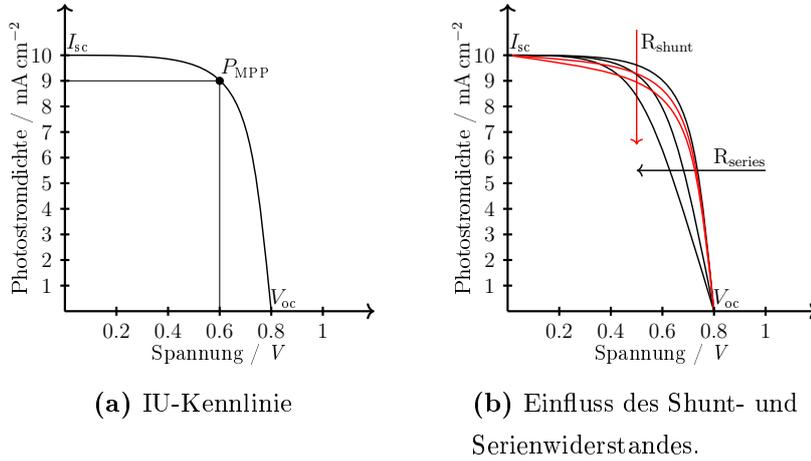
In diesem Kapitel werden die konzeptionellen Grundlagen der verwendeten Geräte und Analysemethoden vorgestellt. Zudem soll näher auf die verwendeten Materialien eingegangen werden.

### 2.1 Photovoltaische Kenndaten

Um die Effizienz einer Solarzelle zu bestimmen wird die Solarzelle mit einem AM 1,5 Sonnenspektrum belichtet. Die Lichtintensität, die dabei auf die Probe auftrifft, beträgt  $100 \text{ mW cm}^{-2}$ . Um Streulicht zu verhindern wird die aktive Fläche von einer Maske umschlossen. Der resultierende Photostrom wird in Abhängigkeit der angelegten Spannung vermessen. Bei Perowskit Solarzellen ist dabei besonders die Vorschubgeschwindigkeit und die Richtung des Scans entscheidend, da oft eine starke Hysterese während der Messung beobachtet wird. Dies kann an dem ferroelektrischen Charakter des Perowskiten liegen, oder an einer Ionenwanderung im Perowskit beim Anlegen eines elektrischen Feldes [41]. Die Skizze einer IU-Kennlinie wird in Abbildung 2.1(a) gezeigt. Aus dieser Kennlinie lassen sich die wichtigsten Kenndaten einer Solarzelle ablesen. Der Schnittpunkt der Kennlinie mit der Ordinate gibt den Kurzschlussphotostrom  $I_{sc}$  an. Der Schnittpunkt mit der Abszisse gibt die Leerlaufspannung  $V_{oc}$  an. Der Punkt der maximalen Leistung  $P_{MPP}$  lässt sich aus dem Maximum des Produkts des Photostroms und der angelegten Spannung ablesen. Mit diesen Kenndaten lässt sich der Füllfaktor FF der Solarzelle berechnen.

$$FF = \frac{P_{MPP}}{I_{sc} \cdot V_{oc}} \quad (2.1)$$

Der Füllfaktor ist ein Maß für die Idealität der Solarzelle und hängt ab von dem Shuntwiderstand  $R_{sh}$  und dem Serienwiderstand  $R_s$ . In Abbildung 2.1(b) wird der Einfluss beider Widerstände auf die IU-Kennlinie einer Solarzelle dargestellt.



**Abbildung 2.1** – Skizze einer IU-Kennlinie mit eingezeichneten Kenndaten und die Auswirkung des Shunt- und Serienwiderstandes auf die Kennlinie.

$$I = I_{ph} - I_s \left[ \exp \left( \frac{q}{nk_b T} (V + IR_s) \right) - 1 \right] - \frac{1}{R_{sh}} (V + IR_s) \quad (2.2)$$

Durch Gleichung 2.2 kann mit einem Diodenmodell der Stromfluss durch eine Solarzelle beschrieben werden. Dabei ist  $I_{ph}$  der Photostrom,  $I_s$  der Sättigungsstrom der Diode,  $q$  die Elementarladung,  $n$  der Diodenidealitätsfaktor,  $k_b$  die Boltzmann-Konstante,  $T$  die Temperatur in Kelvin und  $V$  die angelegte Spannung [42].

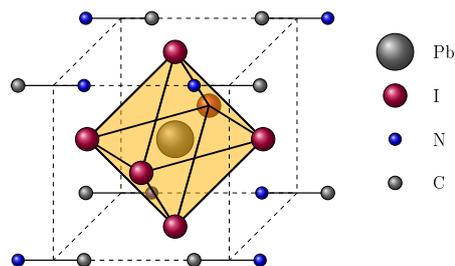
Der Stromfluss durch den Shuntwiderstand  $R_{sh}$  beschreibt dabei ungewollte Rekombinationsströme. Bei kleinen  $R_{sh}$  wird die Kennlinie wie in Abbildung 2.1(b) verändert und der Füllfaktor wird geringer. Dabei ändert sich die Steigung im Schnittpunkt mit der Ordinate. Bei  $R_s$  ist das gleiche Verhalten zu beobachten, einzig die Steigung im Schnittpunkt mit der Abszisse wird verändert. Der Widerstand  $R_s$  ist dabei von dem Widerstand des transparent leitfähigen Oxids, der Zuleitungen, den verwendeten Zellmaterialien und Kontaktwiderständen abhängig. Dieses einfache Modell hat jedoch nur eine Gültigkeit bei einem geringen Einfluss beider Widerstände. Wird  $R_{sh}$  zu groß, so sinkt auch  $I_{sc}$ , da bei einem  $R_{sh} = 0$  auch kein Stromfluss mehr zu erwarten ist (Gleichung

2.2). Auch  $V_{oc}$  ist von der Rekombinationsrate in einer Solarzelle abhängig [43]. Die Effizienz der Solarzelle errechnet sich aus der elektrisch erzeugten Leistung  $P_{MPP}$  geteilt durch die eingestrahlt Leistung des Lichtes  $P_{\text{photon}}$ .

$$\eta = \frac{P_{MPP}}{P_{\text{photon}}} \quad (2.3)$$

## 2.2 Perovskite als organisch-anorganische Hybridmaterialien für die Photovoltaik

Perowskitverbindungen besitzen alle die gleiche Kristallstruktur wie ihr bekanntester Vertreter Calciumtitanat  $\text{CaTiO}_3$ . Diese Klasse von Verbindungen wurde nach dem russischen Mineralogen L. A. Perowski benannt. Der Aufbau der Perowskitverbindung setzt sich im einfachsten Fall aus drei Bausteinen zusammen. Die häufigste Form ist  $\text{AMX}_3$ , wobei A für ein Kation, M für ein Metallkation und X für ein Oxid- oder Halogenidanion steht. Das Kation A befindet sich dabei im Mittelpunkt von acht umschließenden Oktaedern und gleicht die Ladung im Kristallgitter aus. Es kann dabei einen großen Radius annehmen, wodurch anorganische Kationen wie Ca, K, Na, Pb, Sn oder Sr und weitere Metalle in diese Lücke passen. Bei den organisch-anorganischen Hybridstrukturen ist A ein organisches Kation, welches von zwölf direkt benachbarten X-Anionen umschlossen wird. Häufige organische Vertreter sind Methylammonium  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  oder Formamidinium  $\text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$ . Die Größe der Kationen ist durch das Volumen der Oktaederlücken beschränkt. Die aktuell für die Photovoltaik interessanteste Verbindung ist  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{MX}_3$  (M= Pb oder Sn, X= Cl, Br oder I), dessen Struktur und physikalische Eigenschaften erstmals von Weber 1978 berichtet wurden und in Abbildung 2.2 dargestellt ist [44, 45]. Die Bandlücke dieses Materials kann dabei durch die Wahl der eingesetzten Kationen und Anionen beeinflusst werden. So sind optische Bandlücken von 1,3 eV für  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$  bis 2,3 eV für  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  realisierbar [46]. Die durch Licht erzeugten Exzitonen dissoziieren bei Raumtemperatur, sodass fast nur freie Ladungsträger im Perowskiten vorliegen [47]. Im Vergleich zu  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$  besitzt  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  eine weitaus bessere Stabilität an Luft. Pb ist dabei gegenüber Sn, welches in Anwesenheit von Sauerstoff von  $\text{Sn}^{2+}$  zu  $\text{Sn}^{4+}$  oxidiert wird, stabil im Oxidationszustand +2 [48, 49]. Die Stabilität von

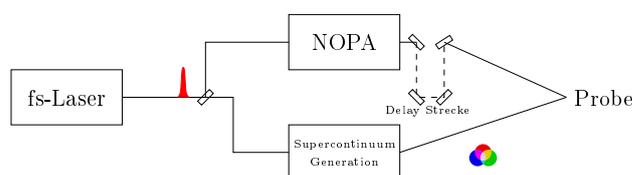


**Abbildung 2.2** – Kristallstruktur von Methylammoniumbleiiodid  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ .

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  ist im wesentlichen durch den hygroskopischen Charakter des organischen Kations beeinflusst. Dennoch ist  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  an feuchter Luft für mehrere Tage stabil, sodass eine Charakterisierung des Materials möglich ist. Die Toxizität von Blei stellt aber ein entscheidendes Problem bei der Vermarktung von Perovskitsolarzellen dar, da in der EU Blei in technischen Anwendungen nicht mehr erlaubt ist.

## 2.3 Ultrakurzzeit-Spektroskopie

Bei der Ultrakurzzeit-Spektroskopie wird die Probe mittels eines Lichtpulses (Pumpstrahl) in einen angeregten Zustand versetzt. Anschließend wird mittels eines zweiten Lichtpulses (Probepuls) das Absorptionsspektrum der Probe nach einer gewissen Zeit  $\Delta t$  vermessen. Durch Variation von  $\Delta t$  können die spektralen Veränderungen der Probe nach der Lichtanregung zeitlich aufgelöst werden. Sehr wichtig für die zu erreichende Auflösung ist die Dauer der jeweiligen Pulse. Mittels der heute zugänglichen Lasersysteme ist eine zeitliche Auflösung von unter 100 fs möglich [50]. Ein typischer Aufbau des Ex-



**Abbildung 2.3** – Skizze eines experimentellen Aufbaus für die Ultrakurzzeit-Spektroskopie. Entnommen aus [51].

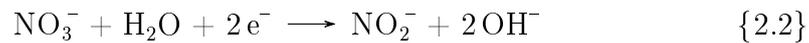
perimentes ist in Abbildung 2.3 zu sehen. Als Lichtquelle dient ein fs-Laser, der Lichtpulse von unter 150 fs erzeugen kann. Dieser Lichtpuls wird mittels eines halbdurchlässigen Spiegels in zwei Strahlen aufgespalten. Mittels eines

NOPA (eng. noncollinear phase-matched optical parametric amplifier) kann durch nichtlineare Optik ein Pumpstrahl mit einer bestimmten Wellenlänge und Pulsbreite erzeugt werden. Der zweite Puls wird auf ein Saphirkristall fokussiert. Dadurch entsteht ein Weißlichtkontinuum von 460 nm bis 700 nm, welches als Probepuls verwendet werden kann. Alternativ kann auch  $\text{CaF}_2$  verwendet werden, wodurch ein Weißlichtkontinuum von 340 nm bis 700 nm entsteht. Das Superkontinuum des Saphir ist stabiler, sodass es bei vielen Experimenten bevorzugt wird. Das Absorptionsspektrum der Probe wird mittels eines Spektrometers aufgezeichnet. Durch die vielen Absorptionsspektren bei unterschiedlichen Zeiten  $\Delta t$  kann der spektrale Verlauf von verschiedenen Banden verglichen werden. Aus dem zeitlichen Abfall oder Anstieg einer Bande können Zeitkonstanten für verschiedene Dynamiken gewonnen werden.

## 2.4 Die elektrochemische Abscheidung von ZnO

Die elektrochemische Abscheidung von ZnO wurde 1996 erstmals unabhängig voneinander von zwei Arbeitsgruppen berichtet [52, 53]. Die Abscheidung von ZnO erfolgt dabei im  $\text{Cl}^-$ -haltigen Elektrolyten über eine Zwischenstufe von  $\text{Zn}(\text{OH})_x\text{Cl}_y$  [52]. Bei der Verwendung einer Nitrat-haltigen Lösung kann die Bildung von  $\text{Zn}(\text{OH})_x\text{Cl}_y$  vermieden werden. Dabei stehen drei unterschiedliche Wege zur Erzeugung von  $\text{OH}^-$ -Ionen zur Verfügung, die mit den in der Abscheidelösung gelösten  $\text{Zn}^{2+}$ -Kationen eine Fällung von  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  bewirken, da bei der Bildung von  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  das Löslichkeitsprodukt überschritten wird. Generell werden zur Erzeugung von  $\text{OH}^-$ -Ionen die kathodische Reduktion von  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  oder  $\text{NO}_3^{2-}$  verwendet [33, 52–55]. Da die Abscheidelösung auf Temperaturen oberhalb von  $60^\circ\text{C}$  erhitzt wird, kommt es zur Zersetzung von  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  zu  $\text{ZnO}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  [56]. Experimentell wird ein Dreielektrodenaufbau für die elektrochemische Abscheidung des ZnO verwendet. Die Abscheidung verläuft dabei potentiostatisch, wobei mit Hilfe einer Referenzelektrode das Potential an der Arbeitselektrode konstant gehalten wird. Dazu wird das Potential zwischen Arbeits- und Referenzelektrode gemessen. Durch das bekannte Potential der Referenzelektrode kann eine Nachregelung des Potentials zwischen Arbeits- und Gegenelektrode erfolgen. Zwischen der Arbeits- und Referenzelektrode findet dabei kein Stromfluss statt. Um einen großen Spannungsabfall

zwischen Arbeits- und Gegenelektrode vorzubeugen wird dem Elektrolyten ein Leitsalz hinzugegeben, um den Widerstand der Lösung zu senken. Im Fall der ZnO-Abscheidung wird KCl als Leitsalz verwendet. Die für die Erzeugung von  $\text{OH}^-$  Ionen relevanten Reaktionen sind im Folgenden aufgelistet [52–55, 57, 58].



Da die oben genannten Reaktionen an der Arbeitselektrode ablaufen wird dort der pH-Wert der Lösung stark erhöht. Deshalb ist auch die Fällung des  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  stark ortsgebunden, sodass die elektrochemische Abscheidung mit Effizienzen von über 90 % durchgeführt werden kann [52]. Die in der Lösung vorhandenen  $\text{Zn}^{2+}$ -Kationen reagieren mit den  $\text{OH}^-$ -Ionen. Es kommt zu einer Fällungsreaktion wie nachfolgend beschrieben:



Durch die Wahl der Konzentrationen in der Lösung kann gezielt die Morphologie der abgeschiedenen ZnO-Schicht beeinflusst werden. So kann mit einer Konzentration von 5 mM  $\text{ZnCl}_2$  ein relativ kompakter ZnO-Film abgeschieden werden. Wird die Konzentration auf 0,5 mM gesenkt, so entstehen ZnO-Nanodrähte [59]. Auch die Temperatur der Abscheidelösung hat eine entscheidende Auswirkung auf die Morphologie und Kristallinität der Schichten [56]. Durch eine Temperatur von 85 °C wird das horizontale dem vertikalen Wachstum deutlich bevorzugt, und es kommt zu einer Abscheidung von ZnO-Nanodrähten.

Durch die Zugabe von strukturdirigierenden Agenzien kann das Wachstum des ZnO während der Abscheidung beeinflusst werden. EosinY stellt dabei den wichtigsten Vertreter dar [32]. Während der elektrochemischen Abscheidung findet eine Reduktion des EosinY statt. Es bildet sich ein  $\text{EY}/\text{Zn}^{2+}$ -Komplex, der zur Bildung eines Hybridmaterials führt [33]. Dabei kann direkt an der Färbung der ZnO-Films die erfolgreiche Synthese des ZnO/EosinY-Hybridfilms optisch erfasst werden. Durch Einlegen eines solchen Hybridfilms in KOH-Lösung kann das EosinY aus den Poren desorbiert werden, und es entsteht ein poröses Netzwerk aus ZnO [60].

## 2.5 Sensibilisierte Solarzellen

In diesem Kapitel soll näher auf die Funktionsweise von farbstoffsensibilisierten Solarzellen und perowskitesensibilisierten Solarzellen eingegangen werden. Die wesentlichen Unterschiede in ihrem Aufbau und die Verlustmechanismen werden dargestellt.

### 2.5.1 Farbstoffsensibilisierte Solarzelle (DSC)

Die Photosynthese der Pflanzen dient als Grundgedanke für die Entwicklung dieser Solarzelle. Analog zur Photosynthese absorbiert ein Farbstoff Licht und wandelt die Energie des angeregten Zustandes des Farbstoffes in elektrische Energie um. Auf einem leitfähigen Substrat wird ein hoch poröses Netzwerk eines im sichtbaren Bereich nicht absorbierenden Halbleitermaterials aufgebracht. Die am häufigsten verwendeten Halbleiter sind  $\text{TiO}_2$  und  $\text{ZnO}$ . Sie zeichnen sich durch die fast gleiche energetische Lage ihrer Leitungsbandkante aus. Auf die hoch poröse Halbleiteroberfläche werden anschließend Farbstoffmoleküle adsorbiert. Die innere Oberfläche der Halbleiterelektrode ist so groß, dass im Absorptionsbereich der Farbstoffmoleküle nahezu das komplette Licht absorbiert wird. Der Querschnitt der Solarzelle ist in Abbildung 2.4 dargestellt. Durch ein einfallendes Photon wird der Farbstoff angeregt (1) und injiziert dabei ein Elektron in das Leitungsband des Halbleiters (2). Im Halbleiter diffundieren die injizierten Elektronen zum Rückkontakt, wo sie extrahiert werden können (3). Die oxidierten Farbstoffmoleküle werden im nächsten Schritt durch einen Lochleiter/Redoxelektrolyten regeneriert (4). Um einen direkten Kontakt zwischen dem Lochleiter/Redoxelektrolyten und dem leitfähigen Substrat zu verhindern, muss eine blockierende Schicht auf das leitfähige Substrat aufgebracht werden. Hierfür wird meist der gleiche Halbleiter wie für das poröse Netzwerk verwendet. Diese Schicht verhindert, dass ein Ladungstransfer zwischen dem leitfähigen Substrat und dem Lochleiter/Redoxelektrolyten möglich ist. Denkbar wäre auch, dass ein injiziertes Elektron mit dem oxidierten Farbstoffmolekül rekombiniert, oder das angeregte Farbstoffmolekül in den Grundzustand relaxiert. Die verschiedenen Verlustmechanismen sind in Abb. 2.4 rot eingezeichnet.

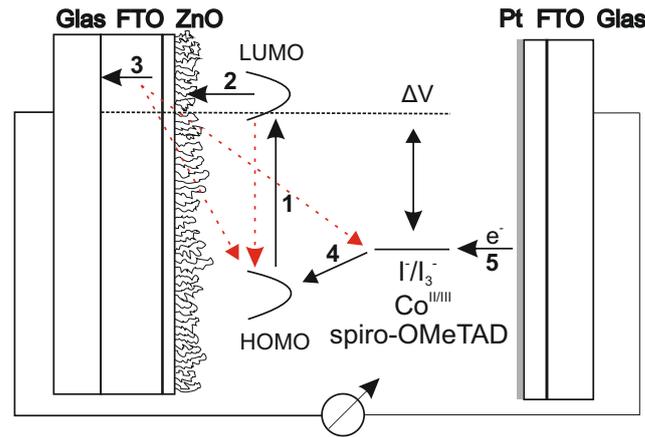


Abbildung 2.4 – Skizze zum Aufbau einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle.

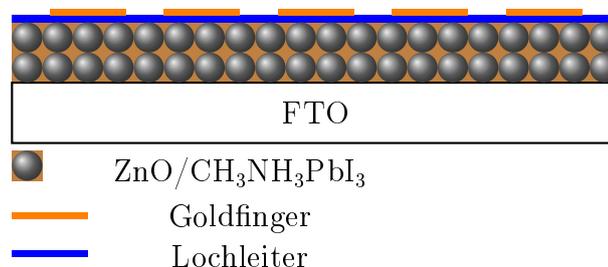
## 2.5.2 Perowskitsensibilisierte Solarzellen (PSC)

Die Perowskitsolarzellen haben sich aus den farbstoffsensibilisierten Solarzellen entwickelt. Der am häufigsten eingesetzte Perowskit ist  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , welcher eine optische Bandlücke von 1,55 eV aufweist [61–66]. Durch die Absorption des Lichtes bis ca. 800 nm können Photoströme knapp über  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  erreicht werden [61–66]. Im Folgenden sollen die zwei am häufigsten eingesetzten Konzepte vorgestellt werden.

### Poröse Halbleiterelektrode

Die erste Generation der Perowskitsolarzellen war ähnlich zu den Festkörperbasierten farbstoffsensibilisierten Zellen aufgebaut. Die poröse Halbleiterelektrode wurde mit  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  anstelle eines Farbstoffes sensibilisiert und mit einem Lochleiter kontaktiert. Solch ein schematischer Aufbau ist in Abbildung 2.5 gezeigt. In dem Zwischenraum der porösen Halbleiterelektrode liegt dabei die kristallisierte Perowskitverbindung vor. Das Auffüllen des porösen Netzwerkes hat den Vorteil, dass der Lochleiter nicht in die poröse Halbleiterelektrode infiltrieren muss. Dadurch ist es bei dieser Architektur möglich auch polymerisierte Lochleiter einzusetzen, die nicht in ein poröses Netzwerk infiltrieren können. Eine wichtige Entdeckung gelang Ball et al., die ein poröses Netzwerk aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  einsetzten [67]. Dabei ist es dem Perowskiten nicht möglich ein Elektron in die Halbleiterelektrode zu injizieren. Ball et al. konnten zeigen, dass durch dieses Konzept eine erhöhte Leerlaufspannung erzeugt wird.

Sie erklärten dies mit einem effizienteren Elektronentransport im Perowskiten anstelle von  $\text{TiO}_2$ . Anstelle von  $\text{TiO}_2$  oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wurde auch  $\text{ZnO}$  erfolgreich in diesem Zellkonzept verwendet. Besonders  $\text{ZnO}$ -Nanodrähte erweisen sich als interessantes System zur Elektronenableitung [68–72].

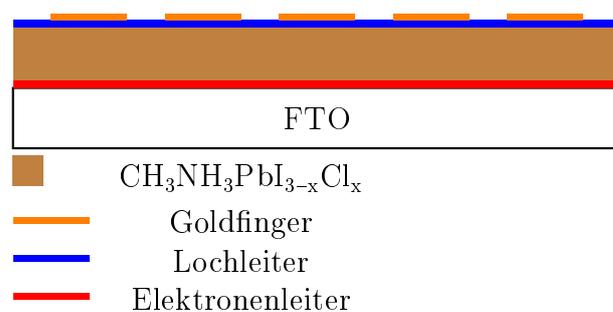


**Abbildung 2.5** – Schematische Zeichnung eines Querschnitts einer mit Perowskit sensibilisierten Solarzelle.

### Planarer Zellaufbau

Im Gegensatz zu farbstoffsensibilisierten Zellen ist der Perowskit selbst ein guter ambipolarer Leiter [73]. Dies ermöglicht das Zellkonzept wesentlich zu vereinfachen. Es hat sich gezeigt, dass in Anwesenheit von Chloridionen besonders große kristalline Domänen entsteht [74–79]. Die Größe einzelner Kristalle kann dabei mehrere hundert Nanometer erreichen. Zuerst wurde vermutet, dass Chloridionen Iodid im Kristallgitter ersetzen und es dadurch zu einer Dotierung im Perowskiten kommt. Die Dotierung mit Chlorid ist immer noch ein stark diskutiertes Feld. In vielen Arbeiten kann kein Chlorid im Kristallgitter nachgewiesen werden. Die Anwesenheit von Chloridionen bewirkt jedoch eine effektive Zunahme der Elektronendifusionslänge. Es wurde nachgewiesen, dass die Elektronendifusionslänge auf  $1\ \mu\text{m}$  ansteigt und die Lochdiffusionslänge auch  $1\ \mu\text{m}$  beträgt, was bisher bei keinem aus einer Lösung präparierten Absorbermaterial erreicht wurde [80–82]. Dies ermöglicht effektive planare Zellkonzepte und den Verzicht auf Bulk-Hetero-Strukturen, wie sie in organischen Solarzellen notwendig sind. Zudem beträgt die Bindungsenergie der Exzitonen nur  $2\ \text{meV}$  bis  $50\ \text{meV}$ , sodass bei Raumtemperatur die meisten Exzitonen dissoziiert vorliegen [83–85]. Eine Skizze des planaren Zellaufbaus ist in Abbildung 2.6 zu sehen. Um eine effektive Trennung der Ladungsträger zu erreichen werden selektive Schichten für die jeweiligen Ladungsträger verwendet.

Für eine Elektronen-selektive Schicht lässt sich theoretisch jeder n-Halbleiter verwenden, in den der Perowskit ein Elektron injizieren kann. Die Elektronen-sensitive Schicht wird auf ein transparentes leitfähiges Substrat aufgebracht. Da die Entwicklung von den farbstoffsensibilisierten Schichten ausging, wird häufig ZnO oder TiO<sub>2</sub> als Elektronen-sensitive Schicht verwendet. Auch mit organischen Halbleitern wurden schon sehr effiziente Zellen veröffentlicht [86, 87]. Für die Loch-sensitive Schicht wird am häufigsten der organische Lochleiter spiro-OMeTAD eingesetzt, da er sich bei Perowskitsolarzellen als sehr effizient erwiesen hat. Mit diesem Lochleiter werden auch die besten festkörperlasierten Farbstoffsolarzellen gefertigt. Durch das Aufdampfen von metallischen Fingern wird der Lochleiter anschließend kontaktiert. An den jeweiligen selektiven Schichten werden die Ladungsträger in das entsprechende Material injiziert und es kommt zu einer Trennung der Elektron-Lochpaare.



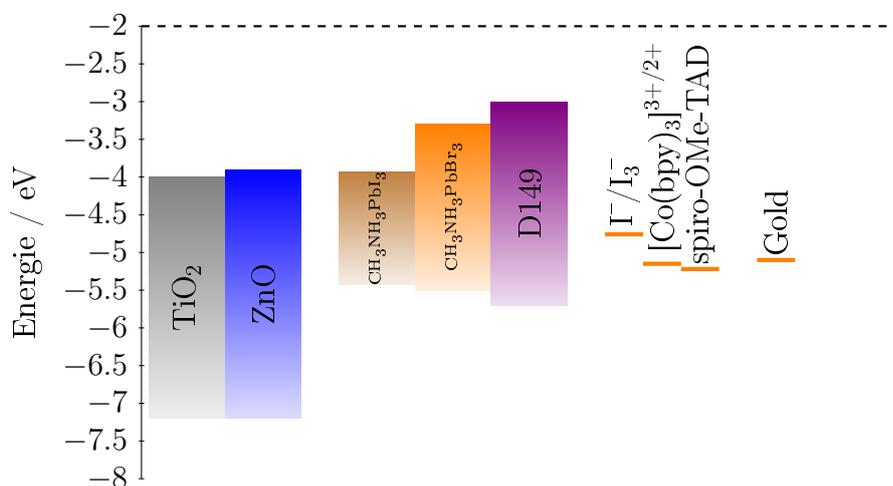
**Abbildung 2.6** – Schematische Zeichnung eines Querschnitts einer planaren Perowskitsolarzelle.

## 2.6 Vergleich der Energieniveaus von farbstoffsensibilisierten Solarzellen und Perowskitsolarzellen

Die jeweiligen energetischen Verluste beider Solarzellenarten können unterschiedlicher nicht sein. In Abbildung 2.7 sind die Leitungs- und Valenzbandkante der Halbleitermaterialien und die HOMO-LUMO Level der Sensibilisatoren zueinander dargestellt. Betrachtet man das System ZnO/D149, so wird deutlich, dass schon bei der Injektion eines Elektrons vom Farbstoff in den

Halbleiter ein großer energetischer Verlust auftritt. Bei der Regeneration des oxidierten Farbstoffmoleküls wird durch den energetischen Abstand des Redoxpotentials von  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  zu dem HOMO des Farbstoffs erneut ein großer Verlust in Kauf genommen. Optimieren lassen sich diese Verluste durch den Einsatz anderer Redoxelektrolyte, oder durch den Einsatz von organischen Lochleitern. Dies erklärt auch die relativ geringen Leerlaufspannungen von 0,7V die mit einem  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  Elektrolyten erreicht werden.

Der Erfolg der Perowskitsolarzelle beruht auch auf der nahezu idealen Lage der Energiebänder von  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . Dadurch kommt es bei der Extraktion der Ladungsträger nur zu einem geringen energetischen Verlust. Dies hat zur Folge, dass Leerlaufspannungen von über 1 V erreicht werden.

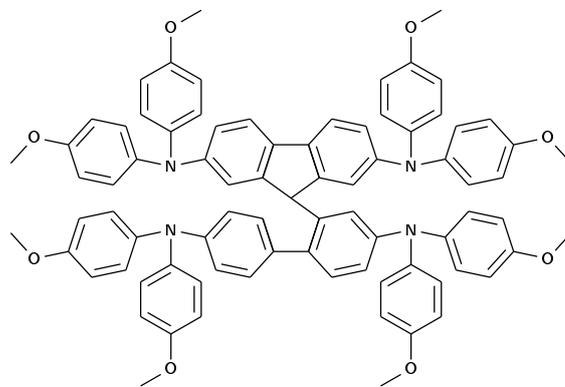


**Abbildung 2.7** – Energieniveauschema von typischen Halbleitermaterialien und Sensibilisatoren.

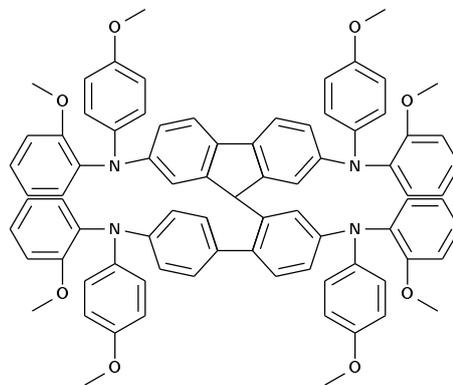
## 2.7 Organische Lochleiter

Durch den Einsatz von festen Lochleitern ist es möglich den Zellaufbau wesentlich zu vereinfachen. Die Versiegelung von flüssigen Elektrolyten ist ein technisch sehr aufwendiges Verfahren, weil die eingesetzten organischen Lösungsmittel sehr leicht verdampfen. Zudem löst sich  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  sehr gut in vielen organischen Lösungsmitteln, wodurch nur eine Kontaktierung mit Festelektrolyten in Frage kommt. Organische Lochleiter lassen sich sehr leicht mittels Schleuderbeschichtung auf ein Substrat aufbringen, was die Fertigung deutlich

vereinfacht. Da farbstoffsensibilisierte Solarzellen aus einem hoch porösen sensibilisierten Halbleiternetzwerk bestehen, ist es notwendig, dass der Lochleiter in dieses poröse Netzwerk eindringt, um den Farbstoff zu kontaktieren [88, 89]. Deshalb kamen polymerisierte organische Lochleiter für Festkörper-basierte Farbstoffsolarzellen nicht in Frage, da diese nur schwer in ein poröses Netzwerk infiltrieren können. Spiro-OMe-TAD (2,2',7,7'-tetrakis(*N,N'*-di-*p*-methoxyphenylamin)-9,9-spirobifluoren) hingegen ist ein Lochleiter, der aus einem nahezu ballförmigen Molekül besteht. Durch die spezielle Form kristallisiert spiro-OMeTAD nicht aus. Es liegt als amorpher Festkörper vor. Die Struktur von spiro-OMeTAD ist in Abbildung 2.8 gezeigt.



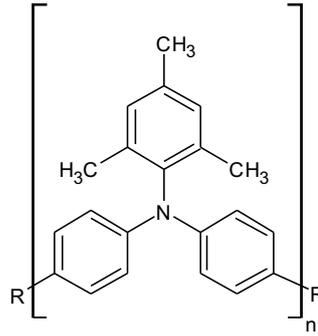
(a) *p,p*-spiro-OMeTAD



(b) *p,o*-spiro-OMeTAD

**Abbildung 2.8** – Strukturformel von *p,p*-spiro-OMeTAD und *p,o*-spiro-OMeTAD.

Da spiro-OMeTAD nur eine sehr geringe elektrische Leitfähigkeit aufweist, muss es für eine Anwendung in Solarzellen dotiert werden. Hierfür wurde zuerst Li-TFSI verwendet, welches mit Luftsauerstoff eine Dotierung des spiro-



**Abbildung 2.9** – Chemische Strukturformel von PTAA.

OMeTAD bewirkt [90]. Da jedoch Perowskitsolarzellen feuchtigkeitsempfindlich sind ist diese Art der Dotierung eher ungeeignet. Eine chemische Dotierung ist auch mit H-TFSI und Co-Komplexen möglich, welche eine Oxidation des spiro-OMeTAD bewirken [26, 91]. Dies ermöglicht die Solarzellen unter inerter Umgebung zu versiegeln und so die Oxidation mit Hilfe von Luftsauerstoff zu umgehen. Im Jahre 2014 wurden zudem unterschiedliche Derivate des spiro-OMeTAD untersucht, und es zeigte sich, dass *p,o*-spiro-OMeTAD in Perowskitsolarzellen bessere Ergebnisse lieferte [92]. Durch die planare Architektur von Perowskitsolarzellen ist es möglich polymerisierte Lochleiter einzusetzen. Diese besitzen oft eine höhere elektrische Leitfähigkeit und sind deshalb nicht unbedingt auf eine Dotierung angewiesen. Die Verwendung von PTAA (Poly[bis-(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amin]), welches in Abbildung 2.9 dargestellt ist, ermöglicht höhere Leerlaufspannungen zu erreichen [93]. PTAA zeichnet sich durch seine höhere Lochbeweglichkeit aus. Durch diese Eigenschaften ist PTAA der Lochleiter, welcher im Moment die besten photovoltaischen Ergebnisse erzielt [94]. Zum besseren Vergleich beider Lochleiter ist in Tabelle 2.1 die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  und die Lochbeweglichkeit  $\mu_p$  gelistet.

Lochleiter	$\sigma / \text{S cm}^{-1}$	$\mu / \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$
Spiro-OMeTAD	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-4}$
PTAA	$1,02 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-2}$

**Tabelle 2.1** – Elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  und Löcherbeweglichkeit  $\mu_p$  für die verschiedenen Lochleiter [95].

## 2.8 Impedanzspektroskopie zur Analyse des Ladungstransfers in sensibilisierten Solarzellen

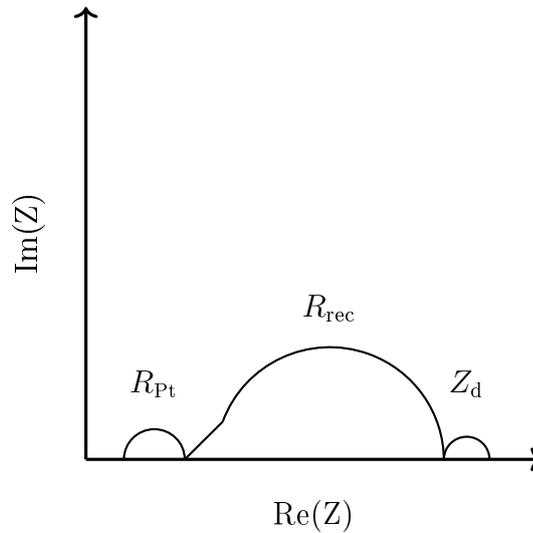
Mittels der Impedanzspektroskopie lassen sich die Ladungstransferprozesse in einer sensibilisierten Solarzelle bei verschiedenen Spannungen analysieren. Dazu wird auf ein konstantes Potential eine sinusförmige Wechselspannungen  $V = \bar{V} + \widehat{\varphi}_n(t)$  aufgeprägt, die in ihrer Frequenz verändert wird. Die frequenzabhängige Stromantwort  $j = \bar{j} + j(t)$  ist das Messsignal, welches von einem Frequency Response Analyser (FRA) analysiert wird. Je nach eingestellter Frequenz lassen sich so unterschiedliche Ladungstransferprozesse, die in verschiedenen Zeitskalen ablaufen, analysieren. Dies geschieht durch die Analyse der Phasendifferenz  $\Phi$  und der Amplitude  $|Z(\omega)| = V(t)/j(t)$  des Messsignals. Durch die Variation der angelegten Spannungen kann das Quasi-Fermilevel  $E_{\text{Fn}}(t) = \bar{E}_{\text{Fn}} + q\widehat{\varphi}_n(t)$  im Halbleiter variiert werden. Die Anzahl der Ladungsträger im Halbleiter ist dabei gegeben durch die Zustandsdichte

$$n(t) = \bar{n} + \widehat{n}(t) \quad (2.4)$$

die durch die Fallenverteilung im Halbleiter zeitlich beeinflusst wird. Diese zeitliche Variation der Zustandsdichte verursacht eine Kapazität, die gemessen werden kann. Diese Kapazität wird als chemische Kapazität  $C_\mu$  bezeichnet. Sie ist wie folgt definiert.

$$C_\mu = q^2 \frac{\delta n}{\delta E_{\text{Fn}}} \quad (2.5)$$

Zur Analyse eines Impedanzspektrums wird häufig der Imaginärteil gegen den Realteil der Impedanz aufgetragen. Ein typisches Impedanzspektrum einer DSC ist in Abbildung 2.10 gezeigt. Das Impedanzspektrum ist dabei in drei Halbkreise unterteilt. Bei niedrigen Frequenzen beobachtet man die Diffusion der Ionen im Elektrolyten, was durch den rechten Halbkreis in der Abbildung zu sehen ist. Der Durchmesser des Halbkreises gibt dabei den Ladungstransportwiderstand  $Z_d$  des Elektrolyten an. Dabei lässt sich  $Z_d$  durch die Viskosität des eingesetzten Elektrolyten verringern. Der mittlere Halbkreis beschreibt den Ladungstransfer an der Halbleiter/Elektrolyt Grenzfläche. Aus diesem Halbkreis lassen sich  $C_\mu$ , der Rekombinationswiderstand  $R_{\text{rec}}$ , und der Transportwiderstand  $R_{\text{tr}}$  bestimmen. Dabei wird  $R_{\text{rec}}$  von den Verlustmechanismen in der Solarzelle beeinflusst, und  $C_\mu$  von der Anzahl an Oberflächenzuständen und



**Abbildung 2.10** – Skizze eines Impedanzspektrums einer DSC.

Defekten im Halbleiter. Für ZnO als Elektrodenmaterial ist  $R_{tr}$  so klein, dass dieser Widerstand im Impedanzspektrum nicht sichtbar ist. Bei TiO<sub>2</sub> basierten DSCs wird er durch einen linearen Anteil von 45° vor dem Halbkreis sichtbar. Der linke Halbkreis beschreibt den Ladungstransfer an der Gegenelektrode  $R_{Pt}$ . Er ist von der katalytischen Aktivität der Gegenelektrode abhängig.

Die Kenngrößen lassen sich durch das Anpassen eines Ersatzschaltbildes aus dem Impedanzspektrum ermitteln. Für DSCs ist das Ersatzschaltbild in Abbildung 2.11 gezeigt. Es wurde von Bisquert et. al entwickelt und ist weit verbreitet in der Analyse von Impedanzspektren [43]. Es beinhaltet eine Transmission Line, die durch den gestrichelten Teil dargestellt ist. Dabei handelt es sich um eine Aneinanderreihung des Transportwiderstands mit parallel dazu geschalteten  $R_{rec}$  und  $C_{\mu}$ . Diese Kette modelliert den Ladungstransfer an der porösen Halbleiterelektrode und wurde speziell für poröse Systeme entwickelt. Der Ladungstransfer im Elektrolyten wird durch ein Warburg-Element  $Z_d$  beschrieben. Ein parallel geschaltetes RC-Glied beschreibt zudem den Ladungstransfer an der Gegenelektrode.

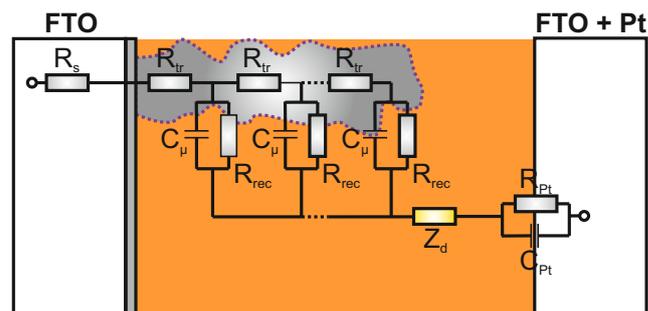


Abbildung 2.11 – Ersatzschaltbild zum Anpassen einer DSC. Entnommen aus [96]

## 2.9 Cyclovoltammetrie zur Analyse der Güte der Blockierschichten

Die Cyclovoltammetrie dient zur Analyse von elektrochemischen Reaktionen an Elektroden, wodurch Kenntnisse in der Kinetik und Thermodynamik von Reaktionen gewonnen werden können [97]. Der Versuchsaufbau besteht aus einer Dreielektrodenanordnung, wobei die Arbeits- und Referenzelektrode möglichst nah aneinander postiert werden sollten. Dadurch wird ein möglichst geringer Potentialunterschied zwischen beiden Elektroden erreicht und der Fehler in der Messung möglichst gering gehalten. Zudem werden dem Elektrolyten nicht redoxaktive Leitsalze hinzugegeben, um die Leitfähigkeit zu erhöhen. Damit wird ein unnötiger Spannungsabfall vermieden. Die Messung wird bei einem beliebigen Potential  $E_i$  gestartet. Das angelegte Potential wird zeitlich linear durch einen Potentiostaten verändert, bis das Umkehrpotential  $E_\lambda$  erreicht ist. Anschließend wird das Potential zum Ausgangswert zurück gefahren. Das Potential wird dabei gegen eine Referenzelektrode wie Ag/AgCl gemessen. Dies wird als Dreieckspotential bezeichnet. Die Vorschubgeschwindigkeit  $\nu = \delta E / \delta t$  kann je nach Messung variiert werden. Der resultierende, sich zeitlich verändernde Strom  $i(t)$  wird dabei als Messgröße erfasst. Durch die Darstellung eines Strom/Spannung-Diagramms können so Informationen über elektrochemisch ablaufende Reaktionen an der Arbeitselektrode gewonnen werden. Sind redoxaktive Spezies in der Probenlösung vorhanden, so treten Oxidations- und Reduktionspeaks auf. Diese sind charakteristisch für eine redoxaktive Spezies und erlauben so ihre Analyse.

## 2.10 Intensitätsmodulierte Photospannungsspektroskopie (IMVS)

Die IMVS basiert auf der Messung der Photospannung, welche durch ein modulierte Lichtsignal erzeugt wird. Dazu wird auf eine homogene Hintergrundbeleuchtung ein sinusförmiges Lichtsignal mittels einer Leuchtdiode aufgeprägt. Die Lichtintensität des aufgeprägten Signals beträgt dabei circa 10 % der Hintergrundbeleuchtung. Ähnlich der Impedanzspektroskopie wird auch bei der IMVS die Phasendifferenz und Amplitude zwischen Eingangssignal und Ausgangssignal verglichen. Eine Skizze der Transferkinetiken, die bei der IMVS berücksichtigt werden, ist in Abbildung 2.12 dargestellt. Die Theorie für die IMVS ist

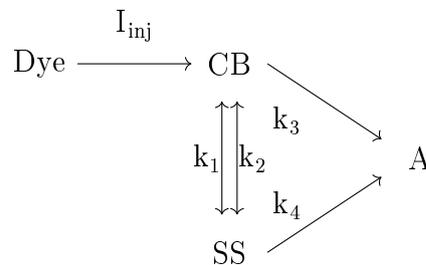


Abbildung 2.12 – Skizze der Transfermechanismen bei der IMVS.

bei offener Klemmspannung entwickelt worden [98]. Wird das Farbstoffmolekül angeregt, dann injiziert es ein Elektron in das Leitungsband des Halbleiters  $J_{inj}$ . Da kein Strom bei offener Klemme fließt, müssen alle injizierten Elektronen rekombinieren. Die Rekombination, die bei IMVS berücksichtigt wird, ist eine Rekombinationsrate an der Halbleiter/Elektrolyt-Grenzfläche, welche durch die beiden Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_2$  für das Einfangen und Freilassen von Elektronen aus Fallenzuständen berücksichtigt wird. Die beiden anderen Geschwindigkeitskonstanten  $k_3$  und  $k_4$  stehen für die Rekombination aus dem Leitungsband und aus Oberflächenzuständen. Aus der Abbildung 2.12 ergibt sich, dass die akkumulierte Ladung im Leitungsband  $Q_{cb}$  und in Oberflächenzuständen  $Q_{ss}$  wie folgt berechnet werden kann.

$$\frac{dQ_{cb}}{dt} = q\varphi I_0 - Q_{cb}(k_1 + k_3) + Q_{ss}k_2 = 0 \quad (2.6)$$

$$\frac{dQ_{ss}}{dt} = Q_{cb}k_1 - Q_{ss}(k_2 + k_4) = 0 \quad (2.7)$$

Dabei sind  $q$  die Ladung des Elektrons,  $\varphi_{\text{in}}$  die Injektionsrate des Farbstoffs und  $I_0$  die Photonenflussdichte des einfallenden Lichtes. Die Lösungen der beiden Differentialgleichungen für eine konstante Photonenflussdichte  $I_0$  ergibt sich zu

$$Q_{\text{cb}} = \frac{q\varphi_{\text{in}}I_0(k_2 + k_4)}{k_1k_4 + k_2k_3 + k_3k_4} \quad (2.8)$$

$$Q_{\text{ss}} = \frac{q\varphi_{\text{in}}I_0k_1}{k_1k_4 + k_2k_3 + k_3k_4} \quad (2.9)$$

Die Summe beider Ladungen  $Q_{\text{cb}}$  und  $Q_{\text{ss}}$  ergibt sich zu

$$Q = Q_{\text{cb}} + Q_{\text{ss}} = \frac{q\varphi_{\text{in}}I_0(k_1 + k_2 + k_4)}{k_1k_4 + k_2k_3 + k_3k_4} \quad (2.10)$$

Für eine kleine sinusförmige Lichtintensität, aufgeprägt auf eine konstante Hintergrundbeleuchtung, verändern sich die beiden Geschwindigkeitskonstanten ( $k_1 - k_4$ ) nicht mit der sich verändernden Lichtintensität. Die Gleichung 2.7 vereinfacht sich somit bei offenen Klemmen zu

$$\frac{dQ_{\text{cb}}}{dt} = q\varphi_{\text{in}}I_0 + q\varphi_{\text{in}}M\sin(\omega t) - Q_{\text{cb}}(k_1 + k_3) + Q_{\text{ss}}k_2 \quad (2.11)$$

$$\frac{dQ_{\text{ss}}}{dt} = Q_{\text{cb}}k_1 - Q_{\text{ss}}(k_2 + k_4) \quad (2.12)$$

mit folgenden Lösungen

$$Q_{\text{cb}} = \overline{Q_{\text{cb}}} + A_1\sin(\omega t) + B_1\cos(\omega t) \quad (2.13)$$

$$Q_{\text{ss}} = \overline{Q_{\text{ss}}} + A_2\sin(\omega t) + B_2\cos(\omega t) \quad (2.14)$$

wobei  $\omega$  die Kreisfrequenz und  $\overline{Q_{\text{cb}}}$  und  $\overline{Q_{\text{ss}}}$  die jeweiligen mittleren Ladungsträgerdichten im Leitungsband und Valenzband darstellen. Diese können aus Gleichung 2.9 berechnet werden.  $A_1$ ,  $B_1$ ,  $A_2$  und  $B_2$  sind gegeben durch

$$A_1 = \frac{q\varphi_{\text{in}}M[(k_1 + k_3)\omega^2 + (k_2 + k_4)S]}{\omega^4 + R\omega^2 + S^2} \quad (2.15)$$

$$B_1 = -\frac{q\varphi_{\text{in}}M\omega[\omega^2 + T]}{\omega^4 + R\omega^2 + S^2} \quad (2.16)$$

$$A_2 = \frac{q\varphi_{\text{in}}Mk_1[-\omega^2 + S]}{\omega^4 + R\omega^2 + S^2} \quad (2.17)$$

$$B_2 = -\frac{q\varphi_{\text{in}}M\omega k_1[k_1 + k_2 + k_3 + k_4]}{\omega^4 + R\omega^2 + S^2} \quad (2.18)$$

wobei  $R = (k_1 + k_3)^2 + (k_2 + k_4)^2 + 2k_1k_2$ ,  $S = k_1k_4 + k_2k_3 + k_3k_4$  und  $T = (k_2 + k_4)^2 + k_1k_2$ . Die Modulation der Ladung  $Q_{cb}$  und  $Q_{ss}$  führt zu einer Modulation der Photospannung  $V$ .

$$V(Q_{cb}(t)) = - \int_{Q_{cb}(t)}^0 \frac{1}{C_{cb}(Q_{cb})} dQ \quad (2.19)$$

$$V(Q_{ss}(t)) = - \int_{Q_{ss}(t)}^0 \frac{1}{C_H} dQ = \frac{Q_{ss}(t)}{C} \quad (2.20)$$

$$V_{oc} = V(Q_{cb}(t)) + V(Q_{ss}(t)) \quad (2.21)$$

Dabei ist  $C_{cb}$  die Kapazität des Leitungsbandes und  $C_H$  die Kapazität der Helmholtzschicht. Da unter realen Bedingungen  $C_{ss}$  wesentlich kleiner als  $C_H$  ist, wird  $V_{oc}$  im wesentlichen durch  $Q_{cb}$  bestimmt. Daher kann davon ausgegangen werden, dass eine Beleuchtung nicht zu einer Bandverbiegung an der Halbleiter/Elektrolyt Grenzfläche führt. Aus den obigen Gleichungen kann der Real- und Imaginärteil der IMVS wie folgt ausgedrückt werden.

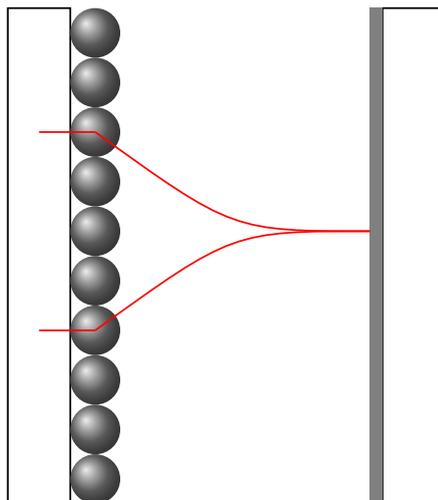
$$re(\Delta V_{oc}) = \frac{-M_1^*}{1 + \omega^2\tau_1^2} + \frac{-M_2^*}{1 + \omega^2\tau_2^2} \quad (2.22)$$

$$im(\Delta V_{oc}) = \frac{-M_1^*\omega\tau_1}{1 + \omega^2\tau_1^2} + \frac{-M_2^*\omega\tau_2}{1 + \omega^2\tau_2^2} \quad (2.23)$$

Mit obigen Gleichungen können die Messdaten angefitet werden und die Zeitkonstanten können aus dem Fit gewonnen werden. Gewöhnlich lässt sich, bedingt durch den Messaufbau, nur ein Halbkreis beobachten, da nur ein gewisser Frequenzbereich vermessen werden kann. Die gewonnene Zeitkonstante  $\tau$  nimmt dabei nahezu identische Werte zur Elektronenlebensdauer  $\tau_n$  an. Diese kann auch mittels der Impedanzspektroskopie bestimmt werden.

## 2.11 Intensitätsmodulierte Photostromspektroskopie (IMPS)

Die IMPS ist eine Untersuchungsmethode mit der sich Erkenntnisse über den Ladungstransport von Ladungsträgern in der Solarzelle gewinnen lassen. Erstmals wurde diese Methode 1997 von Dloczik et. al für DSCs und erst kürzlich



**Abbildung 2.13** – Skizze eines Querschnitts einer DSC zur Verdeutlichung des Verlaufs der Lichtintensität innerhalb der Solarzelle. In Rot ist der Verlauf der Lichtintensität zu sehen. Das Licht wird dabei an der Gegenelektrode reflektiert und kann so erneut in der porösen Schicht absorbiert werden.

von Guillén et al. für Perowskitesolarzellen eingesetzt [99, 100]. Die IMPS unterscheidet sich gegenüber der IMVS nicht im experimentellem Aufbau. Der einzige Unterschied ist die Messung unter Kurzschlussbedingungen. Die Messgröße ist der resultierende Photostrom unter Belichtung. Die theoretische Herleitung orientiert sich an der Veröffentlichung von Dloczik et al. und wird hier nur in Teilen wiedergegeben [99]. Ausgehend von Abbildung 2.13 geht man von einem mesoporösen Halbleiter aus, der mit einem Farbstoff sensibilisiert ist. Die Halbleiterelektrode steht im Kontakt mit einem Redoxelektrolyten, der im Kontakt zu der mit Platin beschichteten Gegenelektrode steht. Fällt nun Licht mit der Intensität  $I_0$  auf die sensibilisierte Elektrode, so wird angenommen, dass durch die sensibilisierte Halbleiterelektrode mit der Schichtdicke  $d$  die Lichtintensität exponentiell abnimmt. Eine Absorption des Lichtes im Elektrolyten wird nicht berücksichtigt. Das reflektierte Licht an der Gegenelektrode kann nun wieder mit einem exponentiellem Abfall der Lichtintensität durch die sensibilisierte Halbleiterelektrode absorbiert werden. Damit dies gilt, wird angenommen, dass der Absorptionskoeffizient  $\alpha$  identisch über die gesamte Schichtdicke ist. Weiter gilt, dass die Regeneration der Farbstoffmoleküle schnell gegenüber der Lichtmodulation ist. Die Elektronenlebensdauer  $\tau_n$  sei nur von der Rekombination zum Redoxelektrolyten und durch die Fallen-

zustände im Halbleiter bestimmt. Eine Verarmung der Ionen in den Poren der sensibilisierten Halbleiterelektrode durch die Regeneration der Farbstoffmoleküle wird ebenfalls nicht berücksichtigt. Der Transport von Elektronen wird durch den effektiven Elektronendiffusionskoeffizienten  $D_{\text{eff}}$  beschrieben. Elektronen können dabei in Fallenzuständen gefangen werden, wo sie erst wieder durch eine Aktivierungsenergie in das Leitungsband gelangen können.

$$D_{\text{eff}} = D \frac{\eta_{\text{free}}}{\eta_{\text{total}}} = D \frac{k_{\text{detrap}}}{k_{\text{trap}} + k_{\text{detrap}}} \quad (2.24)$$

Hierbei ist  $\eta_{\text{free}}$  die Dichte an freien Elektronen im Leitungsband,  $\eta_{\text{total}}$  die Gesamtheit an freien und gefangenen Elektronen und  $k_{\text{detrap}}$  und  $k_{\text{trap}}$  die Geschwindigkeitskonstanten für das Freilassen und Einfangen von Elektronen aus Fallenzuständen. Die injizierten Elektronen diffundieren dabei zum Rückkontakt, wo sie über eine Energiebarriere extrahiert werden können. Dies wird beschrieben durch die potential-abhängige Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{ext}}$ . Wenn  $k_{\text{ext}}$  groß ist, tritt ein diffusionslimitierter Transport ein, was der gewöhnliche Fall bei DSCs ist. Zudem wird berücksichtigt, dass auch Elektronen aus dem transparent leitfähigen Oxid in den Halbleiter injiziert werden können. Auch diese Injektion geschieht über eine potential-abhängige Barriere und wird mit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{inj}}$  beschrieben. Beide Geschwindigkeitskonstanten können wie folgt berechnet werden.

$$k_{\text{ext}} = k_{\text{ext}}^0 \exp \left[ \frac{-q\beta V}{kT} \right] \quad (2.25)$$

$$k_{\text{inj}} = k_{\text{inj}}^0 \exp \left[ \frac{q(1-\beta)V}{kT} \right] \quad (2.26)$$

Dabei ist  $V$  die Zellspannung und  $\beta$  ein elektrochemischer Transferkoeffizient, welcher beschreibt wie sich eine Potentialänderung an der Halbleiter/Elektrolyt Grenzfläche auf den Elektronentransfer auswirkt.

Für eine Beleuchtung von der Elektrolytseite ergibt sich, dass die Konversionseffizienz des Wechselstroms  $\Phi_{\text{IMVS}}(\omega) = j_{\text{photo}}/eI_0$  gegeben ist durch

$$\Phi(\omega) = \frac{\alpha}{\alpha + \gamma} \cdot \frac{e^{(\gamma-\alpha)d} - e^{-(\alpha+\gamma)d} + 2\alpha \frac{e^{(\gamma-\alpha)d} - 1}{\gamma - \alpha}}{e^{\gamma d} + e^{-\gamma d} + \frac{D\gamma}{k_{\text{ext}}}(e^{\gamma d} - e^{-\gamma d})} \quad (2.27)$$

wobei  $\alpha$  der effektive Absorptionskoeffizient und  $d$  die Filmdicke sind.  $\gamma$  ist gegeben durch

$$\gamma = \sqrt{\left( \frac{1}{D\tau_n} + \frac{i\omega}{D} \right)} \quad (2.28)$$

Die Lösung für den Wechselstromfall erhält man durch Setzen von

$$\gamma = \sqrt{\left(\frac{1}{D\tau_n}\right)} \quad (2.29)$$

Wenn  $k_{\text{ext}}$  groß ist, tritt der diffusionslimitierte Fall ein und Gleichung 2.27 vereinfacht sich zu

$$\Phi(\omega) = \frac{\alpha}{\alpha + \gamma} \cdot \frac{e^{(\gamma-\alpha)d} - e^{-(\alpha+\gamma)d} + 2\alpha \frac{e^{(\gamma-\alpha)d}-1}{\gamma-\alpha}}{e^{\gamma d} + e^{-\gamma d}} \quad (2.30)$$

Durch obige Gleichung lässt sich die IMPS Messung anpassen, wenn die Elektronenlebensdauer  $\tau_n$  bekannt ist. Da jedoch  $\tau_n$  nur unter offener Klemme mittels IMVS gemessen werden kann, können die Elektronenlebensdauern aus der IMVS nur als Näherung verwendet werden. Theoretisch kann der Diffusionskoeffizient bei den verschiedenen Belichtungsstärken gewonnen werden. In der Praxis wird häufig die Elektronentransitzeit  $\tau_t$  aus dem Maximum der IMPS Antwort gewonnen. Mit dieser Zeitkonstante kann mittels eines Umrechnungsfaktors der jeweilige Diffusionskoeffizienten berechnet werden.

## 2.12 Rasterelektronenmikroskop (REM)

Das REM wurde 1931 von Ruska und Knoll entwickelt [101, 102]. Bei der Rasterelektronenmikroskopie wird das zu untersuchende Objekt mittels eines Elektronenstrahls abgerastert. Da die sehr schnellen Elektronen eine deutlich geringere De-Broglie Wellenlänge als sichtbares Licht besitzen, können so wesentlich kleinere Strukturen aufgelöst werden. Der Nachteil dieser Methode ist, dass ein Hochvakuum benötigt wird, damit die freie Weglänge der Elektronen ausreichend hoch ist. Dies bedingt, dass nur Proben eingesetzt werden können, welche vakuumstabil sind. Im einfachsten Fall wird der Elektronenstrahl durch eine Wolframglühkathode erzeugt, an die ein elektrisches Feld von etwa 5 kV bis 30 kV angelegt wird. Die durch die Glühemission austretenden Elektronen werden dabei beschleunigt und mittels elektromagnetischer Linsen fokussiert. Treffen die Elektronen auf die Probe auf, so gibt es mehrere Möglichkeiten der Wechselwirkung. Die Elektronen können zurück gestreut werden als Rückstreuungselektronen (BSE *back scattered electrons*) oder Sekundärelektronen (SE) aus der Probe herausschlagen. Mittels der SE kann die Oberfläche der Probe

sehr genau untersucht werden, da diese nur eine geringe Energie aufweisen, und daher aus den ersten Atomlagen der Probe stammen. Diese Elektronen werden zum Detektor hin beschleunigt, der sich seitlich von der Probe befindet. Mittels eines Elektronenvervielfachers im Detektor wird so ein elektronisches Signal erzeugt. Mittels der BSE kann man Rückschlüsse auf die Elementverteilung in der Probe gewinnen, da je nach höherer Ordnungszahl der Elemente diese die Elektronen stärker reflektieren. Der BSE-Detektor ist nur für hochenergetische Elektronen empfindlich, sodass SE-Elektronen von diesem Detektor nicht detektiert werden können.

Eine weitere Analysemethode zur Elementzusammensetzung einer Probe bietet die Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX). Durch Anregung der Probe durch den Elektronenstrahl, emittiert die Probe für jedes Element charakteristische Röntgenstrahlung. Dies ermöglicht, mit einer durch den Elektronenstrahl limitierten Ortsauflösung die Elementzusammensetzung einer Probe zu analysieren.

## 2.13 UV-VIS Spektroskopie

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Spektrometer handelt es sich um ein Diodenarray-Spektrometer. Dies hat gegenüber einem herkömmlichen Gitterspektrometer den Vorteil, dass ein komplettes Spektrum innerhalb weniger Millisekunden aufgenommen werden kann.

Das UV-VIS Spektrometer besteht aus einer Lichtquelle, die ein möglichst konstantes Spektrum im sichtbaren Bereich des Lichtes emittiert. Hierfür wird häufig eine Halogenlampe verwendet. Wird eine größere Intensität des Lichtes im UV-Bereich benötigt, so muss eine zusätzliche Deuteriumlampe verwendet werden. Das emittierte Licht trifft auf die zu messende Probe; ein Teil des Lichtes wird durch die Probe absorbiert oder an dieser wiederum reflektiert. Misst man in Transmission, so wird nur das transmittierte Licht der Probe erfasst. Interessiert man sich für die Reflexionseigenschaften, so kann alternativ der Sensor vor der Probe montiert werden. Zur Detektion der Absorbanz pro Wellenlänge muss das Licht spektral zerlegt werden. Dazu wird in den Strahlengang ein Gitter eingebracht, wodurch eine Aufspaltung des Lichtes erfolgt. Das spektral aufgespaltene Licht fällt schließlich auf das Photodiodenarray,

wo anschließend die Intensität des Lichtes bei einer bestimmten Wellenlänge gemessen werden kann. Um die Absorbanz einer Probe zu ermitteln, muss vorher ein Referenzspektrum gemessen werden. Die Absorbanz ist dabei wie folgt definiert:

$$E_\lambda = \lg \left( \frac{I_0}{I} \right) = \epsilon_\lambda \cdot c \cdot d \quad (2.31)$$

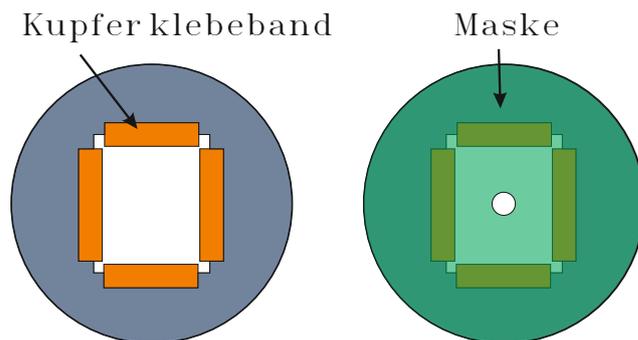
Dabei ist  $I$  die Intensität des transmittierten Lichts,  $I_0$  die Intensität des eingestrahnten Lichts,  $c$  die Stoffmengenkonzentration,  $\epsilon_\lambda$  der dekadische Extinktionskoeffizient und  $d$  die Schichtdicke der Probe.

# Kapitel 3

## Experimentelle Methoden

### 3.1 Elektrochemische Abscheidung von planaren und porösen ZnO Filmen

Die FTO Substrate (Sigma-Aldrich) wurden auf eine Größe von 2,5 cm mal 3 cm zurecht geschnitten. In einem Glasgefäß wurden acht Substrate aufrecht stehend zur Reinigung im Ultraschallbad platziert. Es wurden drei Reinigungsgänge durchgeführt, wobei zuerst eine Seifenlösung RBS®35 (Roth) für die Reinigung im Ultraschallbad verwendet wurde. Anschließend wurden die Substrate gründlich mit deionisiertem Wasser gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet. Nun wurde die Reinigung mit Aceton (Roth) und im nächsten Schritt mit Isopropanol (Roth) fortgesetzt. Die Substrate wurden dabei für jeden Reinigungsschritt für 15 min in das Ultraschallbad gestellt. Ein Teil der Substrate wurde anschließend mittels  $\text{KMnO}_4$  aktiviert. Die Aktivierung ist in Kapitel 4.5 genauer beschrieben. Die nun gereinigten beziehungsweise aktivierten Substrate wurden in einen Probenhalter für eine rotierende Scheibenelektrode eingebaut. Mittels Kupferklebeband (Plano GmbH) wurde der Kontakt zwischen der FTO-Schicht und der Elektrode hergestellt. Der genaue Aufbau ist in der Abbildung 3.1 zu sehen. In ein Polyester-Abdeckband (FN Klebe- und Schleifprodukte) wurde eine 1,5 cm mal 1,5 cm große Fläche ausgeschnitten. Das verbliebene Band wurde mittig auf den Probenhalter geklebt. Die ausgeschnittene Fläche diente zur Maskierung der Abscheidefläche während der elektrochemischen Abscheidung.



**Abbildung 3.1** – Probenhalter zur Montage des FTO an der rotierenden Scheibenelektrode.

### 3.1.1 Elektrochemische Abscheidung mit $\text{KCl}$ und $\text{ZnCl}_2$

In einem auf  $70^\circ\text{C}$  erhitzten Becherglas wurde ein Elektrolyt, bestehend aus  $0,1\text{ mol L}^{-1}$   $\text{KCl}$ , eingefüllt. Diese Lösung wurde mittels Sauerstoff ( $400\text{ mL/min}$  Praxair) gespült, um eine Sättigung des Elektrolyten mit Sauerstoff zu erreichen. Dieser Schritt wurde für  $15\text{ min}$  durchgeführt. Während der Sättigung und Aufheizphase des Elektrolyten wurde das Glasgefäß mit einem Deckel verschlossen. Im Deckel war ein Rückflusskühler integriert, der das Verdampfen des Elektrolyten verhinderte. Der Probenhalter wurde auf einer rotierenden Scheibenelektrode (Radiometer Analytical) montiert und in den Elektrolyten eingetaucht. Zu ihrem Schutz gegen Korrosion wurde die rotierende Scheibenelektrode mit Stickstoff  $400\text{ mL/min}$  gespült. Die elektrochemische Abscheidung wurde in einer Dreielektrodenanordnung durchgeführt. Als Arbeitselektrode wurde das Substrat verwendet. Die Gegenelektrode bestand aus einem Platindraht. Als Referenzelektrode wurde eine RedRod Referenzelektrode ( $\text{Ag/AgCl}$  Radiometer Analytical) verwendet. Für die elektrochemische Aktivierung wurde ein Potential von  $-1160\text{ mV}$  für  $15\text{ min}$  zwischen Arbeits- und Gegenelektrode angelegt. Dieser Schritt wurde für die bereits mit  $\text{KMnO}_4$  aktivierten Proben übersprungen. Nach dieser Zeit war sichergestellt, dass der diffusionslimitierte Strom der Sauerstoffreduktion an der Arbeitselektrode erreicht wurde. Für die Abscheidung der Blockierschicht wurde durch Injektion einer Stammlösung von  $\text{ZnCl}_2$  die Konzentration im Abscheidebad auf  $5\text{ mM}$   $\text{ZnCl}_2$  (Merck) eingestellt. Das Potential wurde auf  $-1060\text{ mV}$  verringert. Die Abscheidedauer der Blockierschicht betrug  $10\text{ min}$ . Für die Abscheidung einer porösen Schicht wurde die Gegenelektrode durch einen Zinkdraht (GoodFel-

low) ausgetauscht und zusätzlich eine Konzentration von  $75\ \mu\text{M}$  EosinY im Abscheidebad eingestellt. Das Potential wurde auf  $-960\ \text{mV}$  verringert und die Abscheidung für 20 min fortgesetzt. Um eine Rissbildung der Filme zu verhindern wurden sie direkt nach der Abscheidung in ein  $70\ ^\circ\text{C}$  Wasserbad gelegt um eine schonende Abkühlung auf Raumtemperatur zu gewährleisten.

### 3.1.2 Elektrochemische Abscheidung von ZnO aus einer $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ Lösung

Die Abscheidung fand mit dem gleichen Aufbau wie oben beschrieben statt. Anstelle einer Rotationsgeschwindigkeit von 500 rpm wurde die Rotationsgeschwindigkeit auf 145 rpm gesenkt. Das Abscheidebad wurde auf  $60\ ^\circ\text{C}$  erhitzt. Im Elektrolyten wurde eine Konzentration von  $0,08\ \text{M}$   $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  eingestellt. Für die Passivierung einer aus Chlorid abgeschiedenen ZnO Schicht wurden Zeiten zwischen 10 s und 20 s gewählt. Das Potential wurde auf  $-1105\ \text{mV}$  eingestellt, und es wurde eine Platingenelektrode verwendet. Die Abscheidung von porösen Filmen lief analog zu dem vorher beschriebenen Verfahren. Im Abscheidebad wurde eine Konzentration von  $50\ \mu\text{M}$  EosinY eingestellt. Die Abscheidedauer betrug 20 min. Die Synthese dieser gering dotierten ZnO Schichten ist aus folgenden Publikationen entnommen [70, 103].

### 3.1.3 Elektrochemische Abscheidung von ZnO Nanodrähten

Die Substrate wurden wie oben gereinigt, mit  $\text{KMnO}_4$  aktiviert und mit Kupferklebeband (Plano GmbH) im Probenhalter kontaktiert. Zur Maskierung der Abscheidefläche wurde ein Polyester-Abdeckband der Firma (FN Klebe- und Schleifprodukte) verwendet, da nur dieses Klebeband für die Temperatur bei der Abscheidung geeignet ist. In das auf  $85\ ^\circ\text{C}$  erhitzte Abscheidegefäß wurde der Elektrolyt, bestehend aus  $0,1\ \text{M}$  KCl gelöst in Wasser, hinzugegeben und die Lösung mit Sauerstoff (Praxair)  $400\ \text{mL}/\text{min}$  gesättigt. Anschließend wurde aus einer Stocklösung  $\text{ZnCl}_2$  soviel Lösung in das Abscheidebad hinzugegeben, bis eine Konzentration von  $0,5\ \text{mM}$  im Abscheidebad erreicht war. Während der Abscheidung rotierte die Scheibenelektrode mit 400 rpm und wurde zu ihrem Schutz mit Stickstoff  $400\ \text{mL}/\text{min}$  gespült. Als Gegenelektro-

de diente ein Platindraht, als Referenzelektrode eine RedRod (Radiometer 0 V vs. Ag/AgCl). Das angelegte Potential während der Abscheidung betrug  $-1105\text{ mV}$ . Der Elektrolyt wurde fortwährend mit Sauerstoff gespült. Die Abscheidung dauerte 20 min. Nach der Abscheidung wurden die Substrate in ein Wasserbad mit  $85\text{ }^\circ\text{C}$  überführt, um eine geringe Abkühlrate zu gewährleisten und eine mögliche Rissbildung zu verhindern.

## 3.2 Präparation von farbstoffsensibilisierten Solarzellen

Das aus den Abscheidungen enthaltene EosinY wurde über Nacht in einer KOH Lösung mit dem pH-Wert von 10,5 desorbiert. Die Desorption des EosinY wurde dabei durch die Belichtung mit einer Leuchtstoffröhre unterstützt. Nach der gründlichen Reinigung der Schichten mit deionisiertem Wasser wurden die porösen ZnO Schichten auf einer Heizplatte bei  $150\text{ }^\circ\text{C}$  für 30 min getrocknet. Eine zusätzliche Bestrahlung mit UV-Licht sollte eine weitere Hydroxylierung der Oberfläche bewirken, sodass die Anbindung einer größeren Anzahl von Farbstoffmoleküle gewährleistet ist [104]. Anschließend wurden die Filme für 15 min in eine Farbstofflösung bestehend aus  $0,5\text{ m M}$  D149, DN91, DN216 oder DN285 oder einer Mischung aus  $0,25\text{ m M}$  DN350 und  $0,25\text{ m M}$  D131 mit  $1\text{ m M}$  Octansäure (Roth) in einer Mischung aus 1:1 Acetonitril/*tert*-Butanol eingelegt. Alle Farbstoffe wurden von H. Miura (Chemicrea Inc.) zur Verfügung gestellt. Nach der Adsorption der Farbstoffe wurden die Elektroden mit Ethanol (Roth) gespült und im Stickstoffstrom getrocknet.

### 3.2.1 Herstellung der Pt-Gegenelektrode

Die Gegenelektrode besaß die gleiche geometrische Größe wie die Photoelektrode. Mittels eines in Wasser gekühlten Glasbohrers wurden zwei Löcher im Abstand von 1 cm mit einem Durchmesser von 1 mm gebohrt. Dabei ist darauf zu achten, dass erst von einer Seite das Substrat angebohrt wird und anschließend von der anderen Seite das Bohrloch durchbohrt wird, sonst kommt es zu Abplatzungen an den Bohrlöchern. Die Substrate wurden, wie zuvor beschrieben, jeweils 15 min in Seifenlauge, Aceton und Isopropanol im Ultraschall-

bad gereinigt. Zur besseren Benetzung der Substrate wurden diese in einem UV-Ozon Reiniger 10 min gereinigt. Anschließend wurden zwei Tropfen einer 5 m M Lösung Hexachloroplatinsäure (Sigma Aldrich) in Ethanol auf die leitfähige Seite der Gegenelektrode aufgebracht. Durch das Erhitzen der Schichten auf 450 °C im Röhrenofen bildeten sich durch die Pyrolyse der Hexachloroplatinsäure kleine Pt-Cluster auf der Elektrode. Besonders durch unsauberes Bohren oder die rasche Abkühlung der Substrate kann es zur Bildung von Rissen kommen. Deshalb ist eine langsame Abkühlung der Substrate dringend erforderlich.

### 3.2.2 Herstellung des Elektrolyten

In einer Glovebox ( $1 \leq \text{ppm O}_2$ ,  $1 \leq \text{ppm H}_2\text{O}$  MBraun) wurden 0,5 M 1-Propyl-3-methylimidazoliumiodid eingewogen. Das Einwiegen von 0,05 M  $\text{I}_2$  (Scharlau) erfolgte außerhalb der Glovebox. Beide Chemikalien wurden in 1 mL Acetonitril gelöst.

### 3.2.3 Versiegelung der Solarzellen

Beide Elektroden wurden mit einem Thermoplasten miteinander verklebt. Dazu wurde in eine jurasol b Folie (juraplast GmbH) eine Fläche von 1 cm mal 1 cm ausgeschnitten. Diese Fläche dient später als Zwischenraum für die Befüllung mit dem Elektrolyten. Die Versiegelung wurde auf einer auf 120 °C erhitzten Platte durchgeführt. Mit einem Heizkolben wurde dabei die Gegenelektrode vorsichtig zusätzlich erwärmt und ein gewisser Druck auf die Elektroden zur Versiegelung aufgebracht. Die Temperatur des Heizkolben betrug dabei 240 °C und die Erwärmung erfolgte punktuell auf den zu versiegelnden Flächen. Nach dem Abkühlen der Elektroden wurde auf ein Bohrloch ein Tropfen des Elektrolyts aufgebracht. Durch die Kapillarkräfte zog sich der Elektrolyt zwischen die beiden verschmolzenen Glasplättchen und der Zwischenraum wurde mit Elektrolyt aufgefüllt. Dieses Verfahren hat den Vorteil, dass auch leicht flüchtige Elektrolyte ohne Verdampfen des Lösungsmittels in die Solarzelle eingefüllt werden können. Die Bohrlöcher mussten nach dem Befüllen gründlich mit einem min Aceton getränkten Tuch gereinigt werden. Danach wurde auf die Bohrlöcher ein Stück der jurasol b Folie gelegt und mit einem weiteren



**Abbildung 3.2** – Bild einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle. In der Mitte ist das sensibilisierte ZnO zu sehen, welches kreisförmig elektrochemisch abgeschieden wurde. Umgeben ist die sensibilisierte Schicht von einem Redoxelektrolyten, der gelblich erscheint. Der Elektrolyt steht im Kontakt zu einer kompakten Schicht ZnO. Über die beiden Bohrlöcher, welche in den beiden Ecken zu sehen sind, wurde der Elektrolyt in die Zelle eingefüllt.

Glasplättchen versiegelt. Um einen besseren elektrischen Kontakt bei der Messung der Solarzellen zu gewährleisten wurde auf die Kontakte zusätzlich etwas Leitsilber aufgebracht. Der genaue Aufbau der versiegelten Solarzellen ist in Abbildung 3.2 zu sehen.

### 3.3 Präparation von Perowskitsolarzellen

Einige der hier vorgestellten Ansätze wurden in einer Glovebox ( $1 \leq \text{ppm O}_2$ ,  $1 \leq \text{ppm H}_2\text{O}$ ) durchgeführt. Die Synthese von den unten genannten Produkten wurde im Abzug unter normaler Atmosphäre durchgeführt.

#### 3.3.1 Synthese von $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$

In einem Rundkolben wurden 24 mL Methylamin (33% in Ethanol, Sigma Aldrich) und 10 mL Iodwasserstoffsäure (57%, Alfa Aesar) unter Rühren vorsichtig vereint. Der Rundkolben muss dabei in einem Eisbad gelagert werden und es muss sicher gestellt sein, dass das Methylamin eine Temperatur von  $0^\circ\text{C}$

angenommen hat. Erst dann darf die Iodwasserstoffsäure tropfenweise hinzugegeben werden, da es sich um eine stark exotherme Reaktion handelt. Die Reaktion wurde für 2 Stunden fortgesetzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Kolben vorsichtig bei ca. 35 °C im Vakuum einer Wasserstrahlpumpe abdestilliert. Während der Destillation fällt ein weißer Feststoff aus. Bei dem Produkt handelt es sich um  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ . Der weiße Feststoff wurde in möglichst wenig Ethanol (Roth) gelöst und mit Diethylether (Roth) ausgefällt. Mittels eines Büchnertrichters wurde das Produkt vom Filtrat getrennt. Der Filterkuchen wurde anschließend bei 60 °C im Ofen getrocknet.

### **Sublimation von $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$**

Da die Reinheit des synthetisierten  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  nicht analysiert wurde, wurde zusätzlich zur Rekristallisation in Diethylether eine Sublimation durchgeführt. Die Sublimation entfernte zudem mögliche Spuren von Wasser, die nach der Trocknung im Produkt enthalten sein können. In ein Keramikschißchen wurde soviel  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  eingefüllt bis es fast vollständig befüllt war. Das Schißchen wurde in ein Glasrohr eingeführt und bis zu 3/4 der Länge in das Glasrohr geschoben. Das kleine Ende des Rohres wurde mit einem Glasstopfen versehen und an der größeren Öffnung wurde eine Schlaucholive mit Hahn angeschlossen. Mittels einer Vakuumpumpe wurde das Glasrohr evakuiert und die Mitte des Glasrohres im Röhrenofen auf 120 °C erhitzt. Die Sublimation wurde über Nacht durchgeführt. War kein Pulver mehr im Schißchen vorhanden, so wurde der Hahn geschlossen und das Glasrohr wurde von der Vakuumpumpe getrennt. Nun wurde das Glasrohr in die Glovebox eingeschleust und in der Glovebox wurde das Rohr geöffnet. Mittels eines Glasstabes wurde das  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  von den Wänden des Rohres gekratzt und in ein Glas abgefüllt. Das so gereinigte Pulver war nun von Lösungsmittelresten befreit und wurde für weitere Synthesen verwendet. Da  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  stark hygroskopisch ist, ist eine Lagerung in der Glovebox erforderlich. Bei Kontakt mit Wasser zersetzt sich  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  zu HI und  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ .

### 3.3.2 Synthese von $\text{PbI}_2$

In einem Becherglas wurde eine 0,5 M Lösung von  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (Fluka) und in einem zweiten Becherglas eine 1 M Lösung von KI (Roth) angesetzt. Beide Lösungen wurden nun vorsichtig in einem weiteren Becherglas vereint, wobei sich ein gelber Niederschlag bildet. Der Niederschlag ist das schwerlösliche  $\text{PbI}_2$ , welches sich wie folgt bildet.



Der Niederschlag wurde in einem Rundfilter von dem Filtrat getrennt und das Filtrat wurde mehrmals mit Wasser gewaschen. Im Ofen wurde nun der gelbe Niederschlag bei 100 °C für mehrere Stunden getrocknet.

#### Destillation von $\text{PbI}_2$

Zur Aufreinigung des synthetisierten  $\text{PbI}_2$  wurde eine Destillation durchgeführt. Ein Keramikschieffchen wurde halb mit dem synthetisierten  $\text{PbI}_2$  aufgefüllt und mittig in einem Glasrohr platziert. Das dünne Ende des Glasrohres wurde mit einem Glasstopfen verschlossen. An das andere Ende wurde eine Schlaucholive mit Hahn angebracht. Mittels einer Vakuumpumpe wurde das Glasrohr evakuiert und mittig in einen Röhrenofen gelegt. Der Ofen wurde auf 400 °C erhitzt. Das  $\text{PbI}_2$  verfärbte sich rot, bevor es in die Schmelze überging. Die Destillation wurde über Nacht durchgeführt. Im Schieffchen blieb ein schwarzer Rückstand übrig, der nicht in die Gasphase überging. Das Glasrohr wurde nach dem Abkühlen am Hahn verschlossen und von der Vakuumpumpe getrennt. Anschließend wurde das Glasrohr in die Glovebox eingeschleust, dort geöffnet und das rekristallisierte  $\text{PbI}_2$  von der Außenwand abgekratzt. In einem Braunglas wurde das Produkt anschließend in der Glovebox gelagert.

### 3.3.3 Ansetzen der $\text{PbI}_2$ Lösung

In einem Becher mit Schraubverschluss wurden 1 M sublimiertes  $\text{PbI}_2$  in Dimethylformamid (DMF, Sigma Aldrich) bei 70 °C über Nacht gelöst. Vor der Verwendung der Lösung wurde diese jedes mal erneut gefiltert.

### 3.3.4 Ansetzen der $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ Lösung

In einem Schnappdeckelglas wurden  $10 \text{ mg mL}^{-1}$ ,  $8 \text{ mg mL}^{-1}$  oder  $6 \text{ mg mL}^{-1}$  eingewogen und mit wasserfreiem Isopropanol aufgefüllt. Bei Raumtemperatur wurde das  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  unter Rühren über Nacht gelöst.

### 3.3.5 Synthese von $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

Auf die mit ZnO beschichtete Photoelektrode wurden  $50 \mu\text{L}$  der zuvor angesetzten Lösung von  $\text{PbI}_2$  bei  $3000 \text{ rpm}$  ( $50 \text{ rps}$ ) für  $5 \text{ s}$  und bei  $6000 \text{ rpm}$  ( $100 \text{ rps}$ ) für  $5 \text{ s}$  aufgeschleudert. Der Film wurde anschließend für  $3 \text{ min}$  bei  $40^\circ\text{C}$  und  $5 \text{ min}$  bei  $100^\circ\text{C}$  getrocknet. Mittels einer Eppendorfpipette wurden  $200 \mu\text{L}$  der  $6 \text{ mg mL}^{-1}$   $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  Lösung auf das Substrat aufgebracht und für  $20 \text{ s}$  verweilen lassen. Die Lösung wurde nun bei  $4000 \text{ rpm}$  ( $67 \text{ rps}$ ) für  $30 \text{ s}$  abgeschleudert und der Film bei  $100^\circ\text{C}$  für  $5 \text{ min}$  getrocknet. Alternativ wurde auch eine Trocknung bei  $60^\circ\text{C}$  für  $30 \text{ min}$  im Vakuum ( $0,4 \text{ mbar}$ ) durchgeführt.



# Kapitel 4

## Ergebnisse und Auswertung

Im folgenden Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse einzelner Untersuchungen dargestellt, diskutiert und mit dem aktuellen wissenschaftlichen Stand verglichen.

### 4.1 Untersuchung der Injektionsdynamik von verschiedenen Indolinfarbstoffen in ZnO-basierten DSCs

Für eine effektive DSC muss die Injektionsrate wesentlich größer als die Rekombinationsrate sein, da sonst die injizierten Ladungsträger nicht extrahiert werden können. Die Injektionsrate hängt dabei im wesentlichen von der energetischen Überlappung des angeregten Zustands des Farbstoffmoleküls mit dem Leitungsband des Halbleiters ab. Der angeregte Zustand des Farbstoffmoleküls muss dabei energetisch über der Leitungsbandkante liegen, sodass eine Injektion des Elektrons aus dem angeregten Zustand möglich ist.

Für sensibilisierte TiO<sub>2</sub>-Photoelektroden wurden Injektionszeiten von etwa 100 fs in verschiedenen Arbeiten berichtet [105]. Die Injektionszeiten in elektrochemisch abgeschiedenes ZnO waren zum Start dieser Arbeit unbekannt. Auch für sensibilisierte ZnO-Photoelektroden können schnelle Injektionszeiten im Bereich von 100 fs angenommen werden, da sonst eine Funktion der Solarzellen nicht gegeben wäre. Da solch ein schneller Prozess nicht mittels elektronischer Datenverarbeitung erfasst werden kann, muss auf optische Methoden zurück-

gegriffen werden. Die Femtosekunden-Laserspektroskopie (fs-TAS) ermöglicht dabei eine Auflösung im Femtosekundenbereich und ist daher bestens geeignet.

In vielen früheren Arbeiten wurde allerdings nicht berücksichtigt, dass unter realen Bedingungen der Farbstoff im Kontakt mit einem Elektrolyten steht [106–109]. Für elektrochemisch abgeschiedenes ZnO waren keine Veröffentlichungen über Injektionszeiten publiziert. Deshalb sollte zu Beginn der Promotionsarbeit die Kinetik für sensibilisiertes elektrochemisch abgeschiedenes ZnO untersucht werden. An der Justus-Liebig-Universität Giessen steht ein solcher Messaufbau nicht zur Verfügung. Deshalb fanden im Rahmen eines Kooperationsprojekts mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Schwoerer am Laser Research Institute der Universität Stellenbosch in Südafrika während eines zweimonatigen Forschungsaufenthaltes erste Messungen an ZnO-basierten DSCs statt. Dieses Projekt wurde anschließend durch den Austausch von Proben und einen Forschungsaufenthalt von Iulia Minda an der Justus-Liebig-Universität Giessen vertieft.

#### 4.1.1 Photodynamiken des Indolinfarbstoffs D149 in ZnO basierten DSCs

Die hier vorgestellten Ergebnisse wurden während eines zweimonatigen Forschungsaufenthaltes in Südafrika erarbeitet und anschließend publiziert [110].

Da D149 als recht effizienter Farbstoff zur Sensibilisierung von ZnO bekannt ist, fanden erste Messungen mit diesem Farbstoff statt. Dabei sollten die Photodynamiken in verschiedenen Umgebungsbedingungen des Farbstoffs untersucht werden. Es wurde die reine Farbstofflösung, D149 im Kontakt mit ZnO, der Einfluss von Stickstoff und Sauerstoff und der Kontakt mit einem Redoxelektrolyten untersucht.

##### Fertigung der Proben

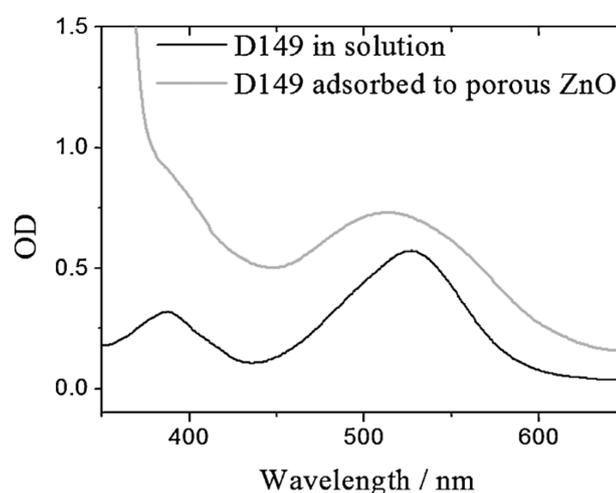
Das genaue experimentelle Vorgehen ist in [110] beschrieben. Hier soll nur auf die verwendeten Proben näher eingegangen werden.

- D149 in Lösung: Es wurden 0,5 M D149 (Chemicrea) in einer Mischung aus Acetonitril (Roth) und *tert*-Butanol gelöst. Diese Lösung wurde mittels einer Pumpe durch eine Küvette gepumpt, sodass die Degradation

des Farbstoffes vermindert wurde.

- ZnO sensibilisiert mit D149 im Kontakt mit Luft: Das abgeschiedene ZnO wurde mit D149 sensibilisiert und zu einer Zelle verbaut. Die Bohrlöcher zum Einfüllen des Elektrolyten wurden allerdings nicht versiegelt.
- ZnO sensibilisiert mit D149 im Kontakt mit Stickstoff: Das abgeschiedene ZnO wurde mit D149 sensibilisiert und zu einer Zelle verbaut. Die Bohrlöcher zum Einfüllen des Elektrolyten wurden in einer mit Stickstoff gefüllten Handschuhbox versiegelt.
- ZnO sensibilisiert mit D149 im Kontakt mit Elektrolyt: Das abgeschiedene ZnO wurde mit D149 sensibilisiert und zu einer Zelle mit einem Elektrolyten bestehend aus a) 0,5 M TBAI (Sigma), 0,5 M LiClO<sub>4</sub> (Sigma) und 0,1 M I<sub>2</sub> (Scharlau) gelöst in 4:1 Ethylencarbonat/Acetonitril (Roth) oder b) 0,5 M TBAI (Sigma), 0,5 M TBAClO<sub>4</sub> (Sigma) und 0,1 M I<sub>2</sub> (Scharlau) gelöst in 4:1 Ethylencarbonat/Acetonitril (Roth) verbaut und versiegelt.

### Absorptionsspektrum von D149 in Lösung und adsorbiert auf ZnO

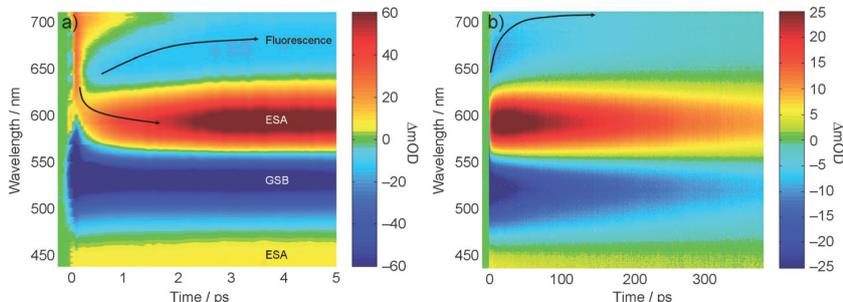


**Abbildung 4.1** – Absorptionsspektrum von D149 in Lösung und adsorbiert auf ZnO. Entnommen aus [110].

In Abbildung 4.1 ist das Absorptionsspektrum von D149 in Lösung und adsorbiert auf einer ZnO Photoelektrode zu sehen. Die zwei Maxima, welche

für das Lösungsmittelspektrum zu sehen sind, entsprechen den Übergängen des Sensibilisators aus dem Grundzustand in den ersten angeregten Zustand  $S_0 \rightarrow S_1$  oder den zweiten angeregten Zustand  $S_0 \rightarrow S_2$ . Die Übergänge sind bei jeweils 527 nm und 288 nm im Spektrum zu sehen. In der Literatur werden die berechneten Übergänge mit jeweils 561 nm und 428 nm für D149 in Methanol angegeben [111]. Die experimentell bestimmte Werte passen gut zu den hier ermittelten Werten [111, 112]. Auf ZnO adsorbiert sind die Absorptionsbanden verbreitert. Dies ist durch eine Aggregation der Moleküle auf der Halbleiteroberfläche zu erklären [113].

### Photodynamik von D149 in Lösung



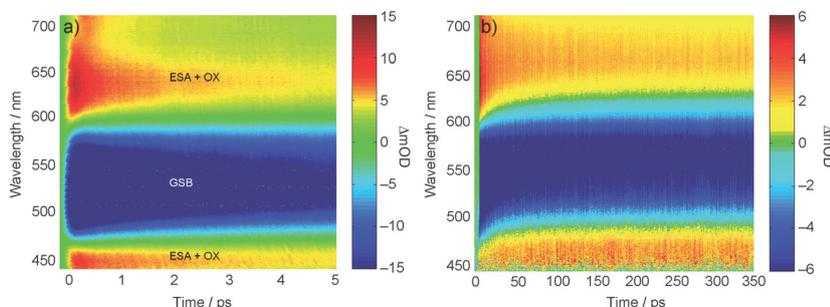
**Abbildung 4.2** – Transientenspektrum von D149 in Lösung. a) Messdaten dargestellt in 50 fs Intervallen über einen Zeitraum von 5 ps nach Anregung. b) Transientenspektrum aufgenommen in 1 ps Intervallen über eine Dauer von 380 ps. Entnommen aus [110]

In Abbildung 4.2 ist das Transientenspektrum von D149 in Lösung zu sehen. Die Veränderungen relativ zum Molekül im Grundzustand sind als Funktion der Wellenlänge (vertikale Achse) und als Funktion der Zeit (horizontale Achse) dargestellt. Der Farbverlauf von blau nach rot gibt dabei eine ansteigende optische Dichte (OD) nach Laserbeschuss gegenüber dem Spektrum vor der Belichtung an, wobei grün keine Veränderung in der optischen Dichte bedeutet. In der linken Abbildung erkennt man eine starke Abnahme der OD bei etwa 530 nm. Dies ist zu erklären mit der Verarmung des Grundzustands des Farbstoffes nach dessen Anregung und wird als Grundzustandsbleichen, engl. ground state bleaching (GSB), bezeichnet. Hingegen erkennt man eine starke Zunahme der optischen Dichte bei etwa 450 nm, was durch die Absorption von

nun besetzen Zuständen, engl. excited state absorption (ESA), zu erklären ist. Das ESA Signal wird durch das sehr starke GSB Signal deutlich überlagert, jedoch ist das GSB Signal über den kompletten Zeitraum der Messung konstant. Schaut man sich hingegen den zeitlichen Verlauf des ESA Signals in den ersten Pikosekunden an, so sieht man, dass das Signal zu kürzeren Wellenlängen hin verschoben wird. Im langwelligen Bereich des Spektrums erkennt man eine Abnahme der optischen Dichte bei etwa 680 nm. Diese Signal kann durch stimulierte Fluoreszenz durch den Anregungspuls des Laser erklärt werden und wird im als emission stimulated by the probe pulse (SE) bezeichnet. Auch dieses Signal verschiebt sich in den ersten 4 ps von etwa 640 nm nach 680 nm und erreicht einen Gleichgewichtszustand nach 100 ps bei 700 nm. Das Verschieben des ESA Signals kann durch die Reorientierung der Lösungsmittelmoleküle in der unmittelbaren Umgebung der angeregten Farbstoffmoleküle erklärt werden. Durch die sich verändernden elektrischen Felder kommt es zu einer Verschiebung der Energielevel des Farbstoffmoleküls. Bei sehr kleinen Zeiten bis zu 300 fs beobachtet man ein breites ESA Signal über den Wellenlängenbereich von 590 nm bis zum Rand des langwelligen Spektrums. Diese Verbreiterung kann durch die Abkühlung von heißen Schwingungszuständen  $S_{1,n} \rightarrow S_{1,0}$  zustande kommen. Das SE und das ESA Signal bei 600 nm erreichen maximale Werte nach 18 ps. Bis zum Erreichen dieses Zeitpunkts verschieben sich beide Signale voneinander weg, sodass beide Signale spektral besser separiert werden können. Wird der Verlauf beider Signale mit einem exponentiellen Fit angepasst, so ergibt sich eine Zeitkonstante von  $(40 \pm 10)$  ps, welche durch die eingezeichneten Pfeile verdeutlicht wird. Um die Lebensdauer aller spektralen Signaturen zu ermitteln wurden im Maximum der Signale der zeitliche Verlauf analysiert. Der zeitliche Verlauf der Signale wurde mit mono-exponentiellen Funktionen angefitet und ergab für alle Signaturen eine Zeitkonstante von  $(300 \pm 50)$  ps. Durch die gleichzeitige Zunahme des GSB und Abfall des SE Signals kann davon ausgegangen werden, dass keine anderen Wege als die Relaxation in den Grundzustand auftreten. Für die Verschiebung des SE Signals von D149 in Acetonitril wurde eine 18 ps Zeitkonstante angegeben [114]. Auch die Relaxationszeit des  $S_1$  in den Grundzustand wird für Acetonitril mit  $(280 \pm 10)$  ps und für Methanol mit  $(99 \pm 5)$  ps angegeben und ist, unter Berücksichtigung der Polarität des Lösungsmittels, im Bereich der

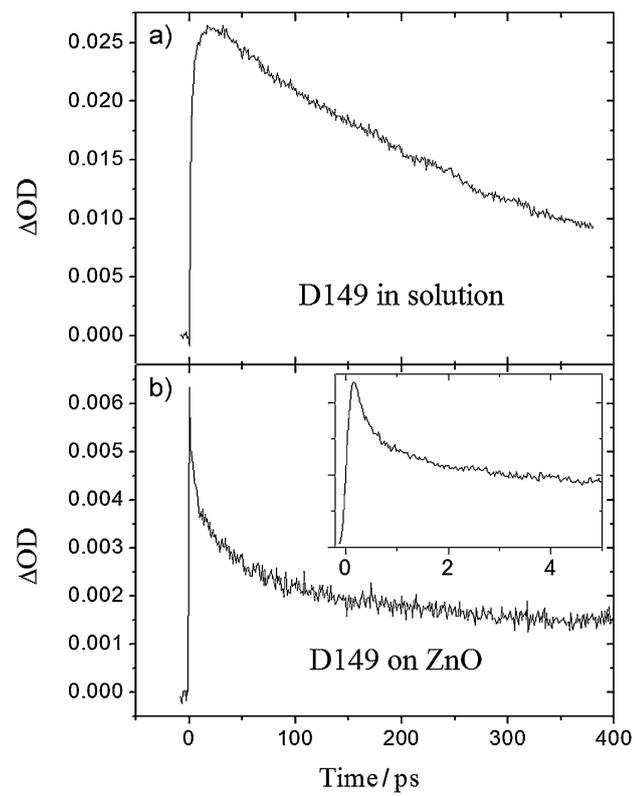
hier gemessenen Zeitkonstante [114].

### Photodynamik von D149 adsorbiert auf ZnO



**Abbildung 4.3** – Zeitlicher Verlauf des Transientensignals von D149 adsorbiert auf ZnO. Entnommen aus [110]

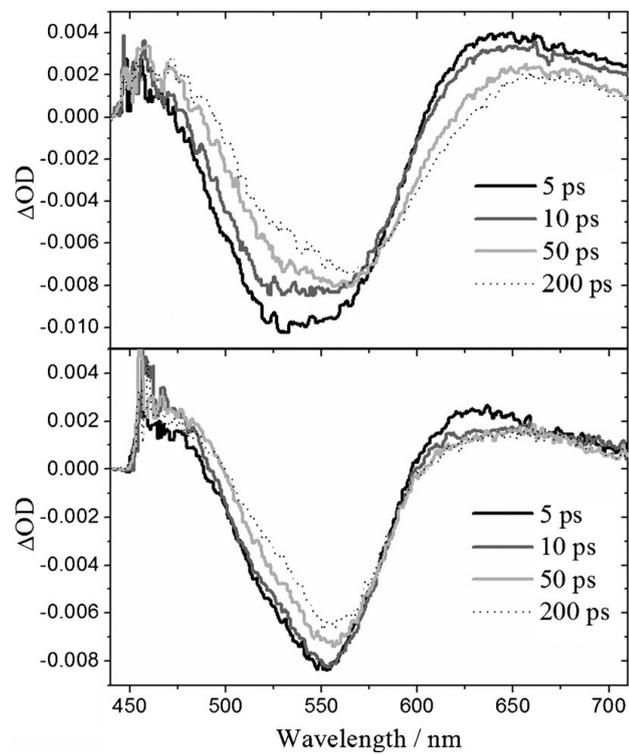
Im Vergleich zu der beobachteten Dynamik in Lösung tritt in dem in Abbildung 4.3 gezeigten Spektrum kein SE Signal auf. Besonders deutlich tritt der starke Abfall des ESA Signals hervor. Der starke Abfall des ESA Signals deutet auf die Injektion eines Elektrons aus dem angeregten Zustand des Farbstoffmoleküls in das Leitungsband des ZnO hin. Dadurch ist die Aufenthaltsdauer eines Elektrons im angeregten Zustand relativ gering, wodurch es zu einem schnellen Abfall des ESA Signals kommt. Dieser ultraschnelle Prozess ist essentiell für die effektive Wirkungsweise einer DSC, da die Kinetik zwischen Injektion und Rekombination entscheidend ist. Betrachtet man sich das GSB Signal, so sieht man, dass es gegenüber dem Farbstoff im Lösungsmittel wesentlich langlebiger ist. Dies verdeutlicht, dass keine Rekombination aus dem ersten angeregten Zustand des Farbstoffmoleküls in den Grundzustand stattfindet. Daher erfolgt eine Injektion in das Leitungsband des Halbleiters und eine strahlungslose Desaktivierung findet nicht statt. In Abbildung 4.4 ist der zeitliche Verlauf des ESA Maximum bei 650 nm dargestellt. An den zeitlichen Verlauf des ESA Signals wurde ein exponentieller Fit angepasst. Für D149 in Lösung ergibt sich eine Zeitkonstante von  $\tau_1 = (300 \pm 50)$  ps und für D149 adsorbiert auf ZnO zwei Zeitkonstanten zu  $\tau_1 = (150 \pm 20)$  fs und  $\tau_2 = (170 \pm 20)$  ps. Der erste sehr schnelle Abfall  $\tau_1$  des Signals kann der Injektion von Elektronen in das Leitungsband des ZnO zugewiesen werden. Dieser schnelle Abfall ist in einem Wellenlängenbereich von 580 nm bis 700 nm zu



**Abbildung 4.4** – Zeitlicher Verlauf des ESA Maximum für a) D149 in Lösung und b) D149 adsorbiert auf ZnO. Entnommen aus [110]

sehen. Vergleicht man diese Zeitkonstante mit der Relaxation des angeregten Zustand in den Grundzustand  $S_1 \rightarrow S_0$ , so ist die Injektion drei Größenordnungen schneller. Dies deutet auf eine sehr effektive Ladungsträgertrennung hin. Der Ladungstransfer lässt ein oxidiertes Farbstoffmolekül zurück, was durch die optischen Banden (OX) bei 450 nm und 650 nm zu sehen ist [115, 116]. Da bei diesen Wellenlängen auch das ESA Signal im Spektrum zu sehen ist, kommt es zu einer Überlagerung beider Signale. Daher kann im Transientenspektrum in Abbildung 4.3 nur eine Überlagerung beider Signale (ESA+OX) analysiert werden. Der zeitliche Verlauf bei 650 nm zeigt eine zweite Zeitkonstante, die mit  $(170 \pm 20)$  ps bestimmt wurde. Diese Zeitkonstante wurde zunächst als Relaxation des angeregten Zustands in den Grundzustand beschrieben [110], in weiteren Überlegungen jedoch eher einer Injektion in Oberflächenzustände des ZnO zugeordnet und in weiterführenden Arbeiten als zusätzlicher Mechanismus der Elektroneninjektion berücksichtigt [117]. Da nach 170 ps immer noch ein deutliches Signal (ESA + OX) zu sehen ist, wird dieses Signal dem oxidierten Farbstoffmolekül zugeordnet. Das Signal fällt in dem Zeitfenster der Messung nicht ab und hat somit eine Lebensdauer von über 1 ns. Durch das Auftreten der Bande des oxidierten Farbstoffs ist ein direkter Hinweis gegeben, dass ein Elektronentransfer aus dem angeregten Zustand des Farbstoffs in das ZnO stattfindet.

Durch die Injektion des Elektrons aus dem angeregten Zustand in das Leitungsband des Halbleiters verschwindet das ESA Signal innerhalb von etwa  $(170 \pm 20)$  ps. Da jedoch keine Veränderung in dem GSB Signal zu sehen ist, deutet dies auf einen vergleichsweise langsamen Rücktransfer von Elektronen aus dem Leitungsband des ZnO zum oxidierten Farbstoff hin. Diese Beobachtung ist sehr wichtig für die effektive Funktionsweise einer auf D149 und ZnO basierenden DSC. Da in diesem Experiment der Farbstoff nicht im Kontakt mit einem Redoxelektrolyten stand, kann die gefundene Zeitkonstante mit größer 1 ns der Rekombinationszeit zwischen injiziertem Elektron und oxidierten Farbstoffmolekül zugeordnet werden.



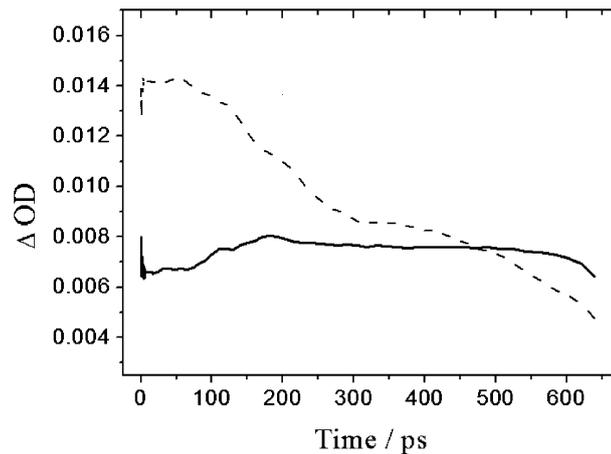
**Abbildung 4.5** – OD Spektrum zu unterschiedlichen Zeitpunkten, an Luft im oberen Bild und im Kontakt mit Stickstoff im unteren Bild. Entnommen aus [110]

## **Der Einfluss der Umgebungsatmosphäre auf das Transientenabsorptionsspektrum**

Da DSCs bevorzugt an normaler Atmosphäre gefertigt werden, wurde auch der Einfluss der Gasatmosphäre auf das Transientenspektrum untersucht. Beide Transientenspektren sind in Abbildung 4.5 dargestellt. Besonders auffällig ist die spektrale Veränderung der OD Maxima für die Probe im Kontakt mit Luft. Hier beobachtet man eine deutliche Verschiebung des Spektrums hin zu längeren Wellenlängen. Hingegen tritt diese Verschiebung nicht im Kontakt mit Stickstoff auf. Die Atmosphäre kann keinen Einfluss auf die Injektion des Elektrons in den Halbleiter haben, da keine Veränderung in den Zeitkonstanten des ESA Signals zu sehen war. Allerdings ist eine Veränderung im GSB Signal zu sehen. Für die Anwesenheit von Luft beobachtet man einen schnelleren Abfall des GSB Signals, was auf eine erhöhte Rekombinationsrate in Anwesenheit von Luft hindeutet. Adsorbierte Wasser- und/oder Sauerstoffmoleküle können die Oberflächenladung des Halbleiters beeinflussen. Die injizierten Elektronen können durch die Oberflächenadsorbate gebunden werden. Dies kann ein elektrisches Feld verursachen und damit die sich zeitlich verändernde Absorption der Farbstoffmoleküle erklären.

## **Der Einfluss eines Redoxelektrolyten auf die Photodynamik in DSCs**

In diesem Abschnitt soll der Einfluss des Redoxelektrolyten auf die Photodynamiken in einer DSC eingegangen werden. Die Zeitkonstanten für die Injektion in das ZnO, die in dem vorherigen Kapitel gefunden wurden, wiesen keine signifikante Veränderung gegenüber dem Kontakt mit einem Redoxelektrolyten auf. Deshalb wurde das Signal (OX) der oxidierten Farbstoffmoleküle näher analysiert. In einer DSC ist die Regeneration des Farbstoffs sehr wichtig und sollte deshalb auch auf einer schnellen Zeitskala stattfinden. In Abbildung 4.6 ist der zeitliche Verlauf des (ESA+OX) Signals bei 445 nm zu sehen. Da das ESA Signal schon innerhalb von 170 ps abgeklungen ist, kann der weitere Abfall des Signals durch die Regeneration des Farbstoffs erklärt werden. Die zeitliche Auflösung der Messapparatur ermöglicht es jedoch nicht, genaue Angaben über die Regenerationszeit des Farbstoffes zu machen. Es lässt sich aber sagen, dass diese Zeit  $\tau_3 \geq 1\text{ns}$  sein muss. Da im Kontakt mit Luft dieser Abfall des Signals

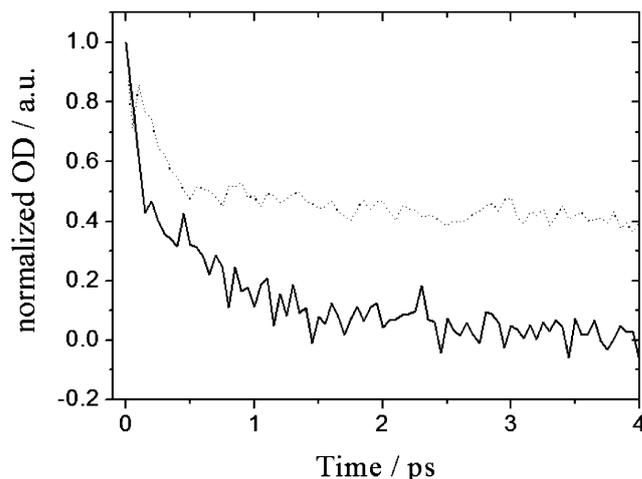


**Abbildung 4.6** – Zeitlicher Verlauf des Transienten des ESA+OX Signals bei einer Wellenlänge von 445 nm. Im Kontakt mit Luft (-) und im Kontakt mit einem Redoxelektrolyten (—). Entnommen aus [110]

nicht zu erkennen ist, kann der Abfall der Regeneration der oxidierten Farbstoffmoleküle zugeordnet werden. Für  $\text{TiO}_2$  wurde in Übereinstimmung mit den hier präsentierten Ergebnissen auch eine Regenerationszeit von  $\tau_3 \geq 1\text{ns}$  berichtet [118].

In einem weiteren Experiment wurde der Einfluss von  $\text{Li}^+$  auf die Injektion in den Halbleiter untersucht. Für  $\text{TiO}_2$  wurde berichtet, dass  $\text{Li}^+$  Kationen zu einer Absenkung der Leitungsbandkante führen, was wiederum die Injektion in den Halbleiter beschleunigen soll [119, 120].

In Abbildung 4.7 ist das ESA Signal bei 620 nm dargestellt. In einem Fall enthält der Elektrolyt  $\text{Li}^+$  Kationen. Die Zugabe von  $\text{Li}^+$  führt auch für  $\text{ZnO}$  zu einer deutlichen Verkürzung der Injektionsdauer. Diese Beobachtung kann durch eine bessere energetische Überlappung des angeregten Zustands des Farbstoffs mit dem Leitungsband des Halbleiters erklärt werden. Eine Injektionszeit von  $\tau_1 \leq 150\text{fs}$  ist die Folge. Diese liegt am Detektionslimit des Versuchsaufbaus. Vergleicht man die Injektionszeiten mit dem Elektrolyten ohne  $\text{Li}^+$ , so ergeben sich Injektionszeiten von  $\tau_1 = 230 \pm 40\text{fs}$  und  $\tau_2 = 6,3 \pm 1,8\text{ps}$ , welche wesentlich größer sind. Für  $\text{TiO}_2$  wurde berichtet, dass  $\text{TBA}^+$  Kationen die Elektroneninjektion verlangsamen [119]. Eventuell verursachen die  $\text{TBA}^+$  Kationen auch für  $\text{ZnO}$  eine Verlangsamung der Elektroneninjektion. Diese Ergebnisse zeigen, dass auch für  $\text{ZnO}$  basierende DSCs die Kationen im

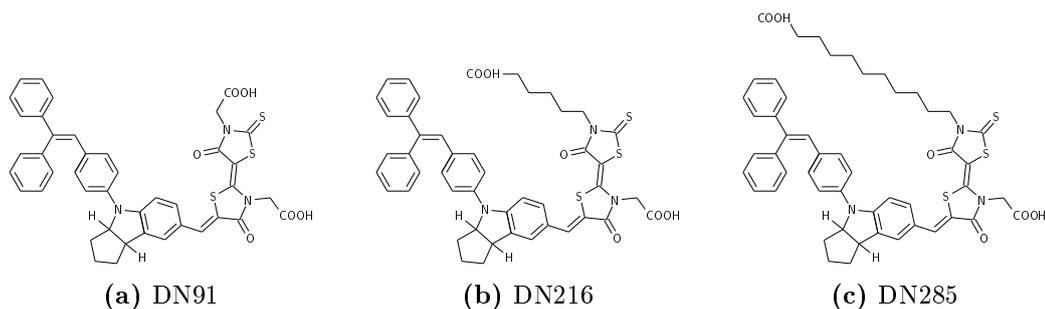


**Abbildung 4.7** – Zeitlicher Verlauf des ESA Signals mit  $\text{Li}^+$  (-) und ohne  $\text{Li}^+$  (...) im Redoxelektrolyten. Entnommen aus [110]

Elektrolyten eine entscheidende Rolle spielen.

#### 4.1.2 Einfluss der Kettenlänge der Ankergruppe auf die Injektionsdynamik in farbstoffsensibilisierten ZnO

Da Indolinfarbstoffe mit einer Ankergruppe zur Desorption von der ZnO Oberfläche neigen [35], wurden von H. Miura unterschiedliche Indolinfarbstoffe mit zwei Ankergruppen bereitgestellt. Durch Messungen von Felix Fiehler und Jane Falgenhauer konnte gezeigt werden, dass mit diesen Farbstoffen sogar bessere Effizienzen als mit D149 erreicht werden können [121]. Farbstoffe mit zwei Ankergruppen zeigen keine Desorption durch Zugabe von häufig verwendeten Zusätzen in Elektrolyten und eignen sich deshalb besser zur Verwendung als Sensibilisatoren als der bekannte Indolinfarbstoff D149. Für die Langzeitstabilität der DSC sind Farbstoffe mit zwei Ankergruppen eine wichtige Weiterentwicklung. Durch die unterschiedliche Kettenlänge der Ankergruppen kann es zu einer Veränderung der Orientierung der Farbstoffmoleküle auf der Oberfläche kommen. Dies kann zur Folge haben, dass der Energietransfer zwischen dem Farbstoffmolekül und dem Halbleiter sich verändert. Während eines Forschungsaufenthaltes von Iulia Minda an der Justus-Liebig-Universität Giessen wurden mit diesen Farbstoffen Solarzellen charakterisiert und in Stellenbosch auf ihre Injektionsdynamiken hin untersucht. Die Farbstoffe unterscheiden sich

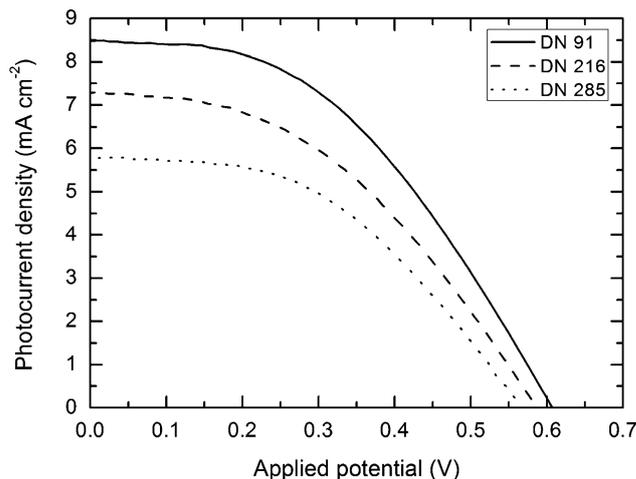


**Abbildung 4.8** – Unterschiedliche Indolinderivate mit zwei Ankergruppen.

durch die Kettenlänge ihrer zweiten Ankergruppe und sind in Abbildung 4.8 dargestellt. Für die fs-TAS Messungen an der Universität Stellenbosch wurde der Aufbau der farbstoffsensibilisierten Solarzelle angepasst. Die photoaktive Fläche wurde dabei auf eine Größe von  $3,14 \text{ cm}^2$  erweitert, da für die Messungen die Probe im Laserstrahl bewegt werden muss, um eine Photodegradation der bestrahlte Fläche zu vermeiden. Zudem wurde die Abscheidedauer der porösen Schicht auf 5 min verringert und die Einlegedauer in der Farbstofflösung auf 1 min angepasst. Diese Modifikationen waren notwendig, da sonst die optische Dichte der Proben für die Laserspektroskopie zu hoch gewesen wäre. Als Elektrolyt wurde eine Lösung bestehend aus  $0,5 \text{ M PMII}$  und  $0,05 \text{ M I}_2$  gelöst in Acetonitril verwendet. Das genaue experimentelle Vorgehen ist in der gemeinsam erstellten Publikation beschrieben [117].

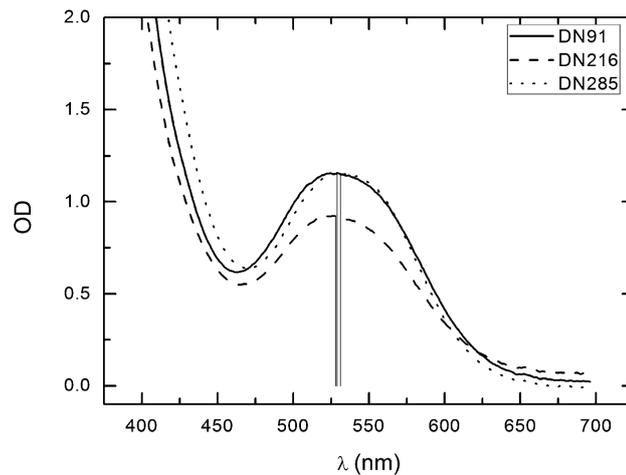
### Photovoltaische Kenndaten der Testzellen

In Abbildung 4.9 sind die IU-Kennlinien gemessen unter AM 1.5 Bedingungen dargestellt. Dabei ist auffällig, dass der Kurzschlussstrom  $I_{sc}$  und die Leerlaufspannung  $V_{oc}$  synchron zur Kettenlänge der Ankergruppen ansteigen. Beide Werte nehmen dabei in der Anordnung  $\text{DN91} > \text{DN216} > \text{DN285}$  zu. Da eine relativ große photoaktive Fläche von  $3,14 \text{ cm}^2$  verwendet wurde, sind die Füllfaktoren FF der Solarzellen gering, da der Serienwiderstand durch die langen Ableitungswege im FTO erhöht wird. Die erreichten Effizienzen der Solarzellen korrelieren deshalb auch mit der Kettenlänge in der Anordnung  $\text{DN91} > \text{DN216} > \text{DN285}$ . Die gemessenen Unterschiede in  $I_{sc}$  können durch eine Variation der Menge an Farbstoff auf der Oberfläche des Halbleiters verursacht sein. Durch die unterschiedlich langen Kettenlängen der Ankergruppe kann je-



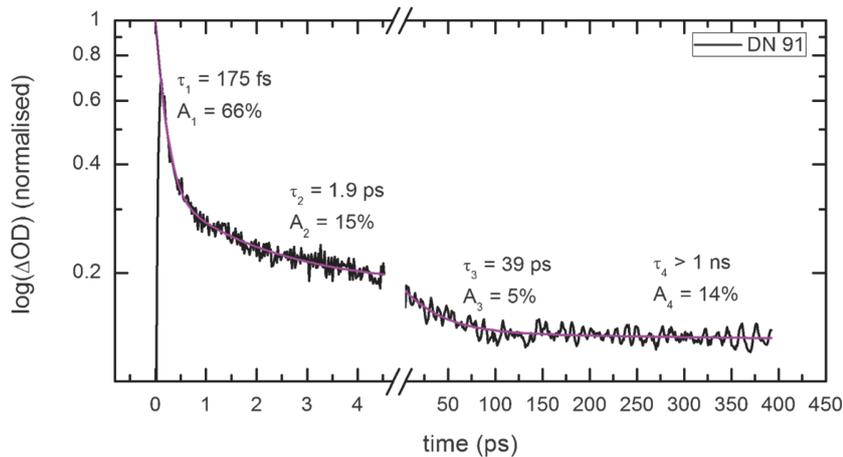
**Abbildung 4.9** – IU-Kennlinien der DSCs sensibilisiert mit den unterschiedlichen Indolinfarbstoffen.

doch auch die molekulare Orientierung des Farbstoffes auf der Halbleiteroberfläche verändert werden. Dies bewirkt eine Veränderung des Orbitalüberlapps des angeregten Zustandes des Farbstoffes mit dem Leitungsband des Halbleiters. Da alle Filme für nur 1 min sensibilisiert wurden, müsste die Adsorptionskinetik der Farbstoffe stark unterschiedlich sein, um die Veränderungen in  $I_{sc}$  erklären zu können. Um dies zu überprüfen wurden UV-VIS-Spektren der Proben vermessen. Diese sind in Abbildung 4.10 zu sehen. Elektroden aller drei Farbstoffe zeigen den gleichen Verlauf der Absorption und unterscheiden sich nur im Wert des Absorptionsmaximums bei ca. 530 nm. Um eine Abschätzung für die relative Quanteneffizienz der Solarzellen zu erhalten, wurde der Kurzschlussstrom  $I_{sc}$  durch die Absorption der Proben geteilt. Der Wert für DN91 wurde dabei auf 1 normiert. Durch diese Abschätzung ergaben sich Werte von 0,91 für DN216 und 0,68 für DN285. Um die Unterschiede erklären zu können, wurde mittels der fs-TAS die Injektionsdynamik der unterschiedlichen Farbstoffe analysiert. Spektrale Veränderungen im Bereich des sichtbaren Teils des Spektrums wurden dabei mit den zuvor erhaltenen Werten für D149 verglichen [110]. Da in Kapitel 4.1.1 in Abbildung 4.3 ein typisches fs-TAS Spektrum von D149 zu sehen ist, wurde hier aufgrund des nahezu identischen Verlaufs auf eine erneute Abbildung für alle drei Farbstoffe verzichtet. Wichtig ist der zeitliche Verlauf der unterschiedlich auftretenden Veränderungen in der optischen Dichte. Dabei ist das Bleichen des Grundzustandes (GSB) im



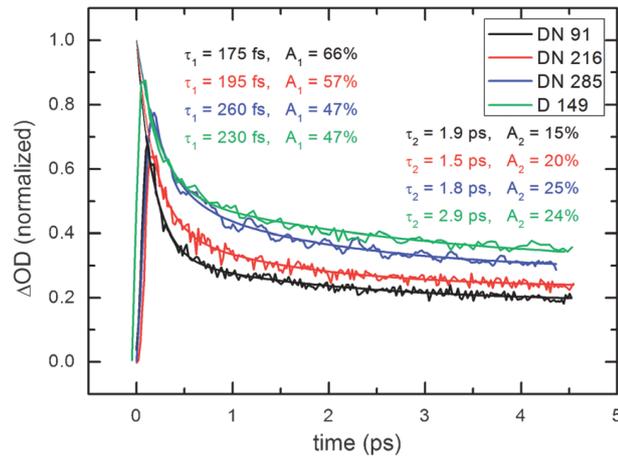
**Abbildung 4.10** – UV-VIS Absorptionsspektren der vermessenen sensibilisierten ZnO-Schichten mit unterschiedlichen Indolinfarbstoffen.

Bereich von 500 nm bis 600 nm, die Absorption des angeregten Zustandes und des oxidierten Farbstoffes (ESA+OX) bei 600 nm bis 700 nm und eine Bande des oxidierten Farbstoffes unterhalb von 480 nm (OX) zu sehen. Das ESA+OX Signal kann dabei als Indikator für die Besetzung des ersten angeregten Zustandes genommen werden. Jedoch enthält das Signal Anteile der Absorption des angeregten Zustandes  $S_1$  und des Grundzustandes des oxidierten Farbstoffmoleküls [115, 116]. Für die Analyse der Injektionsdynamiken wurde der zeitliche Verlauf der optischen Dichte bei 680 nm analysiert, da diese Wellenlänge dem Maximum des ESA+OX Signals entspricht. Der zeitliche Verlauf des ESA+OX Signals für DN91 in einer farbstoffsensibilisierte Solarzelle in Abbildung 4.11 dargestellt. Der zeitliche Verlauf des Signals kann dabei durch einen exponentiellen Abfall mit vier Zeitkonstanten  $\tau_1$  bis  $\tau_4$  beschrieben werden. Die dazugehörigen Amplituden sind mit  $A_1$  bis  $A_4$  angegeben. Die Zeit  $t = 0$  wurde dabei auf das Eintreffen des Pumpstrahls auf die Probe gesetzt. Die ersten beiden Zeitkonstanten  $\tau_1$  und  $\tau_2$  können dabei sehr schnell ablaufenden Prozessen zugeordnet werden.  $\tau_1$  mit  $(175 \pm 10)$  fs liegt am Rande der Auflösung der Messapparatur und kann der Injektion von Ladungsträgern aus heißen angeregten Zuständen des Farbstoffmoleküls in das Leitungsband des Halbleiters zugeordnet werden. Die Injektion aus dem ersten angeregten Zustand in das Leitungsband und mögliche Oberflächenzustände ist wesentlich langsamer und erfolgt in  $\tau_2$   $(1,9 \pm 0,3)$  ps. Durch die Injektion verliert das Si-



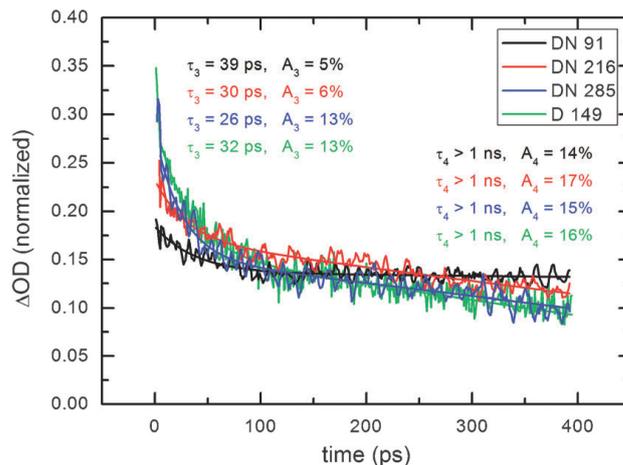
**Abbildung 4.11** – Zeitlicher Verlauf der ESA+OX Signals bei  $(680 \pm 5)$  nm kurzes Zeitfenster und  $(675 \pm 5)$  nm langes Zeitfenster. Die vier ermittelten Zeitkonstanten mit ihren relativen Amplituden sind aus exponentiellen Fits ermittelt. Bild entnommen aus [117].

gnal 81 % des Ausgangswertes und die darauf folgenden Prozesse geschehen zu wesentlich späteren Zeiten.  $\tau_3$  mit  $(39 \pm 4)$  ps kann durch die Relaxation des angeregten Zustandes in den Grundzustand des Moleküls gedeutet werden. Die letzte Zeitkonstante  $\tau_4$  mit  $\geq 1$  ns liegt am Rande des Detektionslimits und wird der Regeneration des oxidierten Farbstoffmoleküls durch den Redoxelektrolyten zugeschrieben. In Abbildung 4.12 sind die unterschiedlichen zeitlichen Verläufe der unterschiedlichen Indolinfarbstoffe in den ersten Pikosekunden dargestellt. Hier lassen sich deutliche Unterschiede zwischen den verschiedenen Farbstoffen feststellen. Auffällig ist der Anstieg der Injektionszeit mit der Kettenlänge der zweiten Ankergruppe  $\tau_1$  DN91 < DN216 < DN285. Dies spricht für eine Veränderung der Orientierung des Farbstoffmoleküls auf der Oberfläche des Halbleiters. Dadurch kann es zu einer besseren Orbitalüberlappung des angeregten Zustandes mit dem Leitungsband des Halbleiters kommen, wodurch die Injektion des Elektrons in den Halbleiter vereinfacht abläuft. Diese sehr schnelle Injektion wird zudem durch den sehr schnellen Anstieg des Signals des oxidierten Farbstoffs bei  $(480 \pm 5)$  nm in Abbildung 4.15 bestätigt. Für den Farbstoff mit der längsten zweiten Ankergruppe DN285 scheint diese die Injektionsdynamiken nicht mehr zu beeinflussen. Bei dem direkten Vergleich mit dem Farbstoff D149 mit nur einer Ankergruppe fällt auf, dass die beiden Zeit-



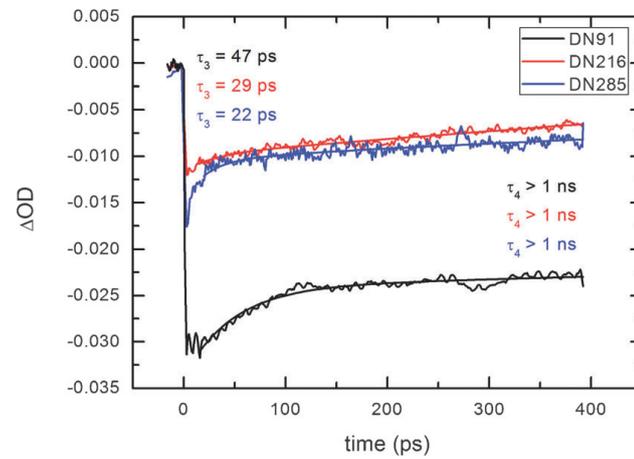
**Abbildung 4.12** – Unterschiedliche Indolinderivate mit zwei Ankergruppen. Zeitlicher Abfall auf der kurzen Zeitskala. Bild entnommen aus [117].

konstanten  $\tau_{1, \text{DN285}} = (260 \pm 20)$  fs und  $\tau_{1, \text{D149}} = (230 \pm 20)$  fs relativ ähnlich ausfallen. Zudem beobachtet man einen Abfall der relativen Änderung von  $A_1$  mit ansteigender Kettenlänge  $\text{DN91} < \text{DN216} < \text{DN285}$ , wobei sich die relative Änderung der Amplitude der von D149 nähert. Dies spricht dafür, dass bei zu langer Kettenlänge kein Einfluss auf die Injektionsdynamik des Indolinfarbstoffs festgestellt werden kann. Die zweite Zeitkonstante  $\tau_2$  mit 1,5 ps bis 2 ps scheint dabei nicht von der Kettenlänge der unterschiedlichen Farbstoffe beeinflusst zu werden. Dies spricht für eine wesentlich geringere Kopplung der Oberflächenzustände mit dem angeregten Zustand des Farbstoffmoleküls. Die Injektion in Oberflächenzustände wurde bereits für mit Perylenfarbstoff sensibilisierte Solarzellen beobachtet und deckt sich mit den hier ermittelten Werten [122]. Für DN285 sind die ermittelten Zeitkonstanten relativ ähnlich zu D149, sodass vielleicht eine Anbindung durch die zweite Ankergruppe nicht stattfindet, oder die Anbindung keine Auswirkung auf die Injektionsdynamik des Farbstoffes hat. Bei Betrachtung der längeren Zeitskala in Abbildung 4.13 ist ersichtlich, dass die beiden Zeitkonstanten  $\tau_3 = (30 \pm 10)$  ps und  $\tau_4$  sich nicht wesentlich von der Kettenlänge der Ankergruppen unterscheiden. Da  $\tau_3$  der Relaxation des angeregten Farbstoffes in den Grundzustand zugeschrieben wird, wäre eine Abhängigkeit von der Kettenlänge auch verwunderlich. Die Regeneration der Farbstoffe kann durch sperrende Seitengruppen an dem Farbstoff beeinflusst werden. Da DN285 ja eine sehr lange Seitenkette aufweist, kann

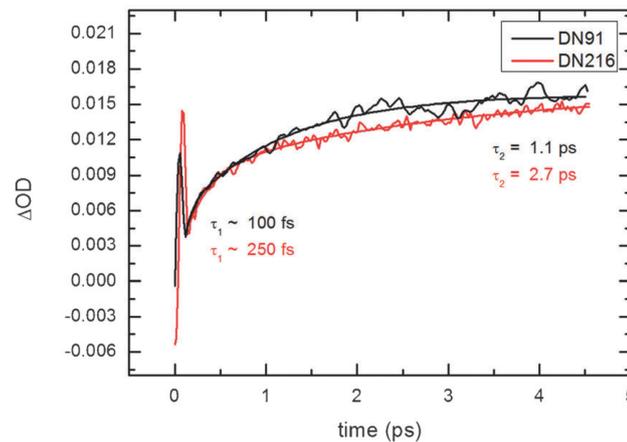


**Abbildung 4.13** – Unterschiedliche Indolinderivate mit zwei Ankergruppen. Zeitlicher Abfall auf einer längeren Zeitskala. Bild entnommen aus [117].

die Regeneration durch die Diffusion von Ionen zum Farbstoff hin beeinflusst werden. Dies kann jedoch zeitlich durch das vorgegebene Setup nicht untersucht werden, da  $\tau_4$  nicht genau bestimmt werden kann. Die Relaxation in den Grundzustand, durch  $\tau_3$  beschrieben, wird durch das Signal der Grundzustandsbleichung in Abbildung 4.14 unterstützt. Die aus dem GSB Signal ermittelten Werte für  $\tau_3$  ähneln dabei den gewonnenen Zeitkonstanten aus dem ESA-OX Signal. Dadurch wird die These unterstützt, dass  $\tau_3$  durch die Relaxation aus dem angeregten Zustand des Farbstoffmoleküls in den Grundzustand zu erklären ist. Ein andere Möglichkeit zur Population des Grundzustands kommt nur durch die Regeneration des Farbstoffmoleküls durch den Redoxelektrolyten in Frage. Zudem fehlen im Signal die beiden ultraschnellen Zeitkonstanten  $\tau_1$  und  $\tau_2$ , was eine Bestätigung für die Injektion des Elektrons aus dem angeregten Zustand in das Leitungsband des Halbleiters ist. Anhand der relativen Amplituden der Signale lässt sich zudem feststellen, dass für DN91 und DN216 ein größerer Anteil der Elektronen in das Leitungsband des Halbleiters injiziert wird. Anhand der Bande des oxidierten Farbstoffmoleküls bei  $(480 \pm 5)$  nm in Abbildung 4.15 lässt sich erkennen, dass der Anstieg der Bande mit den Zeitkonstanten  $\tau_1$  und  $\tau_2$  beschrieben werden kann. Dadurch ist sicher, dass das Signal des oxidierten Farbstoffes durch die Injektion von Elektronen aus dem angeregten Zustand in das Leitungsband des Halbleiters verursacht wird. Leider stand zum Zeitpunkt der Messungen noch keine Möglichkeit zur Verfügung,



**Abbildung 4.14** – Zeitlicher Verlauf der Grundzustandsbleichung bei  $(570 \pm 5)$  nm. Bild entnommen aus [117].



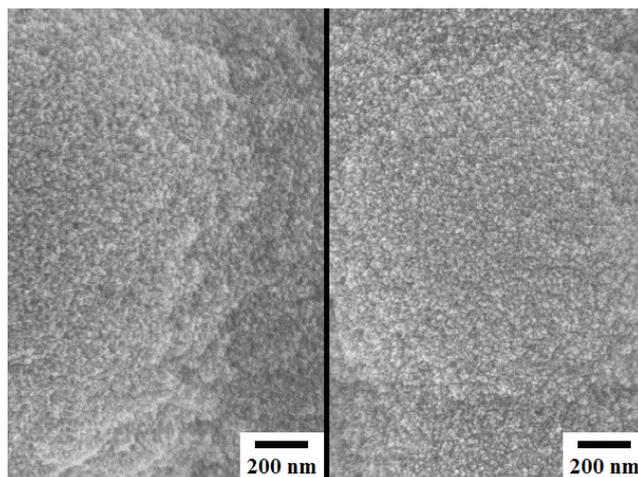
**Abbildung 4.15** – Zeitlicher Verlauf des Signals des oxidierten Farbstoffes bei  $(480 \pm 5)$  nm. Bild entnommen aus [117].

die Signatur der injizierten Elektronen im Leitungsband des Halbleiters direkt nachzuweisen. Die Absorptionsbande der freien Elektronen liegt im Bereich des infraroten Lichtes [123]. Das Setup in Stellenbosch wurde daraufhin zum Ende dieser Arbeit für die Messungen im infraroten Spektralbereich erweitert. Dies ermöglicht nun die Injektionsdynamiken weiter zu studieren und zwischen der Injektion in Oberflächenzustände und in das Leitungsband des Halbleiters zu separieren. Für weiterführende Arbeiten sind die beiden Farbstoffe DN91 und DN216 sehr vielversprechende Kandidaten. Durch die zweite Ankergruppe wird die Anbindung auf der Halbleiteroberfläche verbessert und die Injektionskinetik wird gegenüber D149 beschleunigt.

## 4.2 Einfluss der Gegenionen auf die Ladungstransferkinetik in DSCs bei der elektrochemischen Abscheidung

Zusammen mit Max Beu wurden alternative Abscheidebäder für die elektrochemische Abscheidung von ZnO untersucht. Dabei wurde das Gegenion des Leitsalzes und der Zinkionenquelle getauscht. Alternativ zu den am häufigsten eingesetzten  $\text{Cl}^-$  Anionen wurden  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{ClO}_4^-$  und  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  für die Abscheidung von ZnO getestet [124]. Dabei wurde die Konzentration der Leitsalze zu  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  und der Zinksalze zu  $5 \text{ mmol L}^{-1}$  gewählt. Da für das  $\text{ClO}_4^-$  Anion das Wachstum der ZnO-Schichten identisch zu den Schichten mit  $\text{Cl}^-$  war, wurde dieses Anion weiter untersucht. Im Fokus stand dabei nicht die morphologische Veränderung des ZnO, sondern der Einfluss der Anionen auf das elektronische System des Halbleiters.

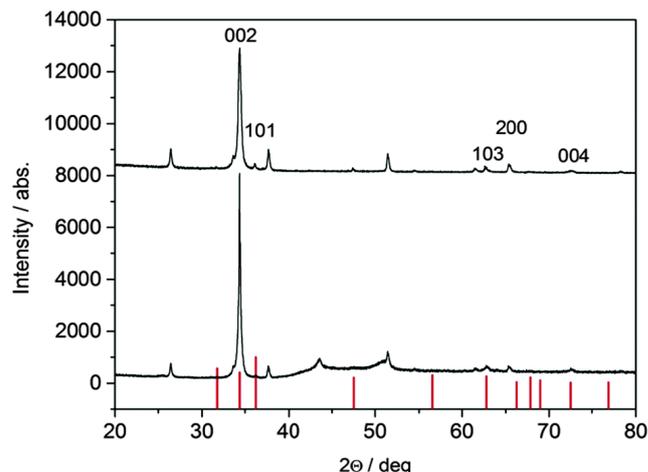
Die folgenden Ergebnisse wurden in *Phys. Chem. Chem Phys.*, **2015**, 17, 1883-1890 veröffentlicht. Die Herstellung der Proben ist in [96] genau beschrieben und wird hier nur im Überblick dargestellt. Die hier untersuchten Proben wurden alle auf einer gesputterten Blockierschicht untersucht, um den Einfluss der Blockierschicht bei den ZnO-Schichten identisch zu halten.



**Abbildung 4.16** – Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von porösem ZnO, abgeschieden in einem Chlorid-basierten Medium (links) und einem Perchlorat-basierten Elektrolyten (rechts).

#### 4.2.1 Untersuchung der Morphologie und Kristallinität

In der Abbildung 4.16 ist eine Rasterelektronenmikroskopieaufnahme von zwei porösen ZnO-Schichten gezeigt, die mittels eines  $\text{Cl}^-$  oder  $\text{ClO}_4^-$  Bades abgeschieden wurde. Die Morphologie beider Proben erscheint identisch, sodass davon ausgegangen werden kann, dass die Gegenionen die Morphologie während der elektrochemischen Abscheidung nicht wesentlich beeinflussen. Allein das strukturdirigierende Agens EosinY beeinflusst das Wachstum und erzeugt einen porösen Film. Für Chlorid-basierende Elektrolyte wurde diese Morphologie ebenfalls berichtet [33]. Zudem wurde auch die innere Oberfläche der Proben untersucht, um sicherzustellen, dass die unterschiedlichen Gegenionen nicht die innere Oberfläche verändern. Dies wurde durch das Readsorptionsverfahren von EosinY untersucht, bei dem aus einer Lösung mit einer bekannten Menge EosinY der Farbstoff auf die Oberfläche adsorbiert wird. Anschließend wird der Farbstoff in 20 mL einer alkalischen Lösung mit 10,5 pH desorbiert. Mittels UV-VIS Spektroskopie kann über den Absorptionskoeffizienten von EosinY ( $1,03 \times 10^5 \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) dessen Konzentration im Film bestimmt werden [125]. Durch die mittlere Filmdicke der Filme von  $4,5 \mu\text{m}$  und der Dichte von ZnO von  $5,61 \text{g cm}^{-3}$  kann mittels der berechneten Fläche eines EosinY-Moleküls  $3,32 \text{nm}^2$  die innere Oberfläche berechnet werden [126]. Die mittels Chlorid und Perchlorat abgeschiedenen Filme werden im folgenden



**Abbildung 4.17** – Röntgendiffraktogramm eines porösen Films abgeschieden aus einer Chlorid-haltigen Lösung (unten) und einer Perchlorat haltigen Lösung (oben). In Rot sind die Reflexe eines Pulverdiffraktogramms von ZnO eingezeichnet [130].

Text mit  $\text{ZnO}(\text{Cl}^-)$  und  $\text{ZnO}(\text{ClO}_4^-)$  abgekürzt. Durch obige Messung konnte gezeigt werden, dass die Mittelwerte der inneren Oberflächen von jeweils vier Proben mit  $(180,3 \pm 1,2) \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$  für  $\text{ZnO}(\text{Cl}^-)$  und  $(180,8 \pm 1,3) \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$  für  $\text{ZnO}(\text{ClO}_4^-)$  identisch waren. Daher konnte ausgeschlossen werden, dass eine Veränderung in der inneren Oberflächen Grund für eine unterschiedliche Rekombinationsdynamik war. Da jedoch auch die kristalline Orientierung einen Einfluss auf die Ladungsträgerrekombination haben kann, wurde mittels Röntgenbeugung (XRD) eine Analyse der Filme durchgeführt [127–129]. Das Röntgendiffraktogramm ist in Abbildung 4.17 zu sehen. Beide Filme sind kristallin und weisen eine c-Achsen Orientierung auf. Dies ist durch den starken (002) Reflex zu erkennen, der in der Referenz sonst nicht so ausgeprägt ist. Diese starke Orientierung ist typisch für ZnO, welches in Gegenwart von EosinY abgeschieden wurde [131]. Anhand der Halbwertsbreite des (002) Reflexes ergibt sich, berechnet durch die Scherrer-Gleichung, eine mittlere Domänengröße von 25 nm  $\text{ZnO}(\text{Cl}^-)$  gegenüber 36 nm  $\text{ZnO}(\text{ClO}_4^-)$ . Somit lässt sich sagen, dass  $\text{ZnO}(\text{ClO}_4^-)$  eine etwas größere Kristallinität besitzt.

Probe	$\eta/\%$	$I_{sc}/\text{mA cm}^{-2}$	$V_{oc}/\text{V}$	FF /%
EC/ZnO(ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	4,05 ± 0,35	10,01 ± 0,98	0,566 ± 0,01	71 ± 1
<b>SP/ZnO(ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>)</b>	4,36 ± 0,21	10,54 ± 0,63	0,568 ± 0,001	73 ± 1
EC/ZnO(Cl <sup>-</sup> )	4,83 ± 0,31	11,19 ± 0,95	0,613 ± 0,004	71 ± 2
<b>SP/ZnO(Cl<sup>-</sup>)</b>	4,60 ± 0,04	10,55 ± 0,40	0,600 ± 0,01	75 ± 3

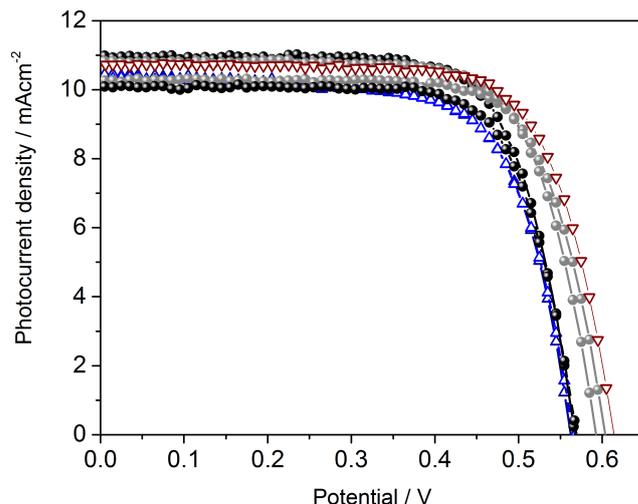
**Tabelle 4.1** – Mittelwert der photovoltaischen Kenndaten angegeben mit Standardabweichung der Messwerte. Die Nomenklatur der Proben entspricht der Nomenklatur im Text. Die für die weitere Diskussion relevanten Proben sind fett dargestellt.

## 4.2.2 Photovoltaische Charakteristika

Neben der bereits etablierten Methode zur Fertigung effizienter ZnO-basierter DSCs, der Abscheidung von ZnO(Cl<sup>-</sup>), wurden auch Photoelektroden mit ZnO(ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) untersucht. Es sollten dabei der Ladungstransport und die Rekombination analysiert werden, um DSCs basierend auf ZnO weiter zu optimieren.

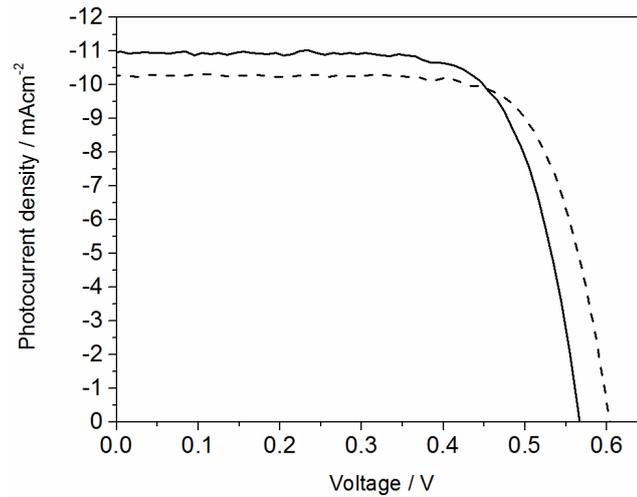
Dazu wurden (1) eine Blockierschicht und eine poröse Schicht elektrochemisch abgeschieden aus einer Perchlorat-basierten Lösung (EC/ZnO(ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>)), (2) eine gesputterte Blockierschicht und eine poröse Schicht aus einer Perchlorat-basierten Lösung (SP/ZnO(ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>)), (3) eine gesputterte Blockierschicht und eine poröse Schicht elektrochemisch abgeschieden aus einer Chlorid-haltigen Lösung (SP/ZnO(Cl<sup>-</sup>)) und (4) eine etablierte DSC mit einer Blockierschicht und einer porösen Schicht aus einer Chlorid-haltigen Lösung (EC/ZnO(Cl<sup>-</sup>)) abgeschieden und verglichen.

Um einen direkten Vergleich beider Herstellungsmethoden, unter Ausschluss der Eigenschaften der Blockierschicht zu gewährleisten, wurden Typ 2 (SP/ZnO(ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>)) und Typ 3 (SP/ZnO(Cl<sup>-</sup>)) für die Analyse ausgewählt. Die gesputterte Blockierschicht erwies sich dabei als ebenfalls geeignet, um die unerwünschte Rekombination zwischen Elektrolyt und FTO zu unterdrücken. Dies lässt sich an den Kenndaten in Tabelle 4.2 und den IU-Kennlinien in Abbildung 4.18 erkennen. Für alle Kennlinien schwankt der Kurzschlussphotostrom  $I_{sc}$  um  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  bis  $10,5 \text{ mA cm}^{-2}$ , was durch eine unterschiedliche Menge an Farbstoff adsorbiert auf dem porösen ZnO zu erklären ist. Durch die Variation der Menge an Farbstoff wird das Licht unterschiedlich stark absorbiert,



**Abbildung 4.18** – IU-Kennlinien gemessen unter AM 1.5 Bedingungen: (blaue Dreiecke) (EC/ZnO(ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>)), (schwarze Punkte) (SP/ZnO(ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>)), (graue Punkte) (SP/ZnO(Cl<sup>-</sup>)) und (rote Dreiecke) (EC/ZnO(Cl<sup>-</sup>)).

wodurch diese Schwankungen zu erklären sind. Die Schwankung der Leerlaufspannung  $V_{oc}$  wird in späteren Kapiteln noch genauer diskutiert. Zwischen der elektrochemisch abgeschiedenen und der gesputterten Schicht lässt sich somit kein Unterschied erkennen. Für die genauere Analyse des Ladungstransfers in den Schichten wurden zwei repräsentative Proben der jeweiligen Abscheidemethoden ausgewählt. Die IU-Kennlinie der jeweiligen Proben ist in Abbildung 4.19 zu sehen. Für jede Art der Präparation wurden mindestens zwei Zellen gefertigt. Der Mittelwert der Kenndaten mit der dazugehörigen Standardabweichung ist in Tabelle 4.2 für alle Proben dargestellt. Hier zeigt sich deutlich, dass eine Variation von  $I_{sc}$  nicht signifikant ist und durch die unterschiedliche Menge von adsorbierten Farbstoff zu erklären ist. Alle Proben zeigen einen sehr guten Füllfaktor FF von über 70 %, der typisch ist für effiziente DSCs. Einen signifikanten Unterschied erkennt man jedoch in der Leerlaufspannung  $V_{oc}$  der Proben. Für die Proben, welche in Gegenwart von Chlorid abgeschieden wurden, ist eine Erhöhung der  $V_{oc}$  von etwa 30 mV bis 40 mV im Vergleich zu den aus Perchlorat abgeschiedenen Filmen zu erkennen. Dieser Anstieg der Leerlaufspannung kann nur durch eine Veränderung des Fermi-niveaus im Halbleiter verursacht werden. Das Redoxpotential des Elektrolyten wird nur durch die Konzentration der beteiligten Reaktanten beeinflusst und kann diese Spannungsveränderung nicht erklären. Daher kann diese Beobachtung nur durch

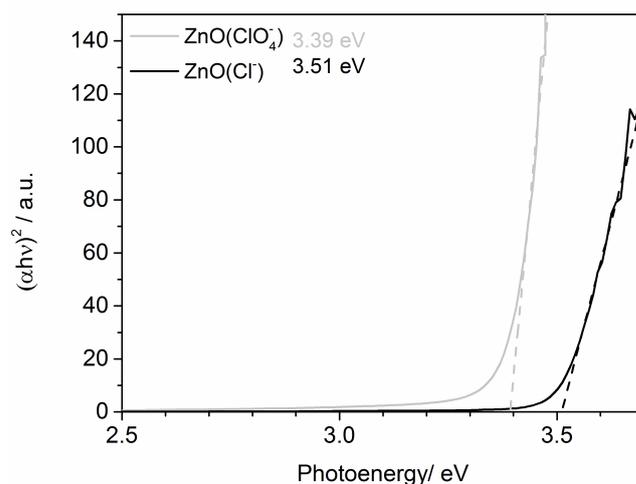


**Abbildung 4.19** – IU-Kennlinien gemessen unter AM 1.5 Bedingungen: (—) ZnO(SP/(Cl<sup>-</sup>)) und (-) ZnO(SP/(ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>)).

Probe	C / at.%	O / at.%	Cl / at.%	Zn / at.%
SP/ZnO(Cl <sup>-</sup> )	17,74 ± 0,42	50,76 ± 1,70	0,16 ± 0,02	31,44 ± 1,96
SP/ZnO(ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	14,64 ± 2,06	59,92 ± 6,23	0,16 ± 0,06	21,91 ± 5

**Tabelle 4.2** – Mittelwert der aus EDX-Messungen ermittelten Atomkonzentrationen angegeben mit Standardabweichung der Messwerte.

eine Dotierung des ZnO hervorgerufen werden. Diese bewirkt eine Zunahme der Besetzung von Defekten in der Bandlücke oder in Leitungsband. Dadurch wird das Fermi-niveau in Halbleiter angehoben. Dieser Effekt wird als Burstein-Moss-Effekt bezeichnet und bewirkt, dass sich  $V_{oc}$  erhöht und eine Verschiebung in der chemischen Kapazität  $C_{\mu}$  zu beobachten ist. Um die Dotierung nachzuweisen wurden EDX Messungen an den Elektroden durchgeführt. Es konnte jedoch kein Unterschied in dem Cl<sup>-</sup> Gehalt zwischen den Proben festgestellt werden. Für beide Proben ist aus Tabelle 4.2 zu entnehmen, dass der Cl<sup>-</sup> Gehalt um 0,16 at% lag. Jedoch war nur eine Veränderung des elektronischen Systems von Filmen zu beobachten, die aus einem Chlorid-haltigen Medium elektrochemisch abgeschieden wurden. Dies ist an der Veränderung der  $V_{oc}$  und der Bandlücke zu erkennen. Die Bandlücke wurde mittels optischer Absorption bestimmt. In Abbildung 4.20 ist der Tauc-Plot für beide Proben gezeigt. Aus der Grafik lässt sich die Bandlücke direkt ablesen. Für ZnO(Cl<sup>-</sup>)

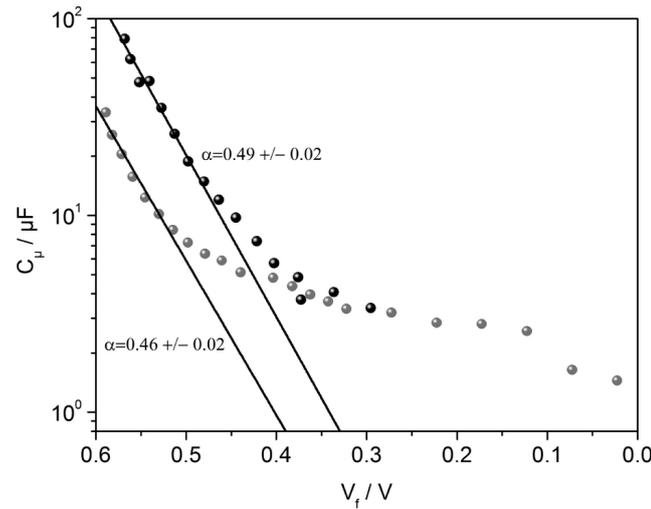


**Abbildung 4.20** – Tauc-Plot zur Bestimmung der Bandlücke von  $\text{ZnO}(\text{Cl}^-)$  und  $\text{ZnO}(\text{ClO}_4^-)$ .

beträgt sie 3,51 eV, für  $\text{ZnO}(\text{ClO}_4^-)$  beträgt sie 3,39 eV. Dieser experimentelle Nachweis der veränderten Bandlücke deutet auf den Burstein-Moss-Effekt hin. Da jedoch nicht nachgewiesen werden konnte, dass Chlorid für die ungewollte Dotierung des ZnO verantwortlich ist, könnte auch eine unterschiedliche Dotierung mit natürlichen Defekten der Grund sein. Die Chloridionen könnten dabei das Wachstum des elektrochemisch abgeschiedenen ZnO beeinflussen und so mehr Defekte im Kristallgitter erzeugen. Es ist auch zu sehen, dass die Schwankung der  $V_{oc}$  für  $\text{ZnO}(\text{Cl}^-)$  wesentlich größer ist als für  $\text{ZnO}(\text{ClO}_4^-)$ . Daher scheint diese ungewollte Dotierung im Falle von Perchlorat als Gegenion bei der elektrochemischen Abscheidung nicht aufzutreten.

### 4.2.3 Untersuchung der Rekombination an der Halbleiter/Elektrolyt-Grenzfläche

Inwieweit die Dotierung einen Einfluss auf die Rekombination an der Halbleiter/Elektrolyt-Grenzfläche hat, wurde mittels Impedanzspektroskopie und IMPS/IMVS Messungen untersucht. Dazu wurden die Impedanzspektren unter AM 1.5 Bedingungen bei verschiedenen Spannungen gemessen. Um die Solarzellen bei den unterschiedlich angelegten Spannungen vergleichen zu können, wurden die Spannungen um den Spannungsabfall des Serienwiderstandes korrigiert, um die innere Zellspannung  $V_f$  zu erhalten [43]. In Abbildung 4.21

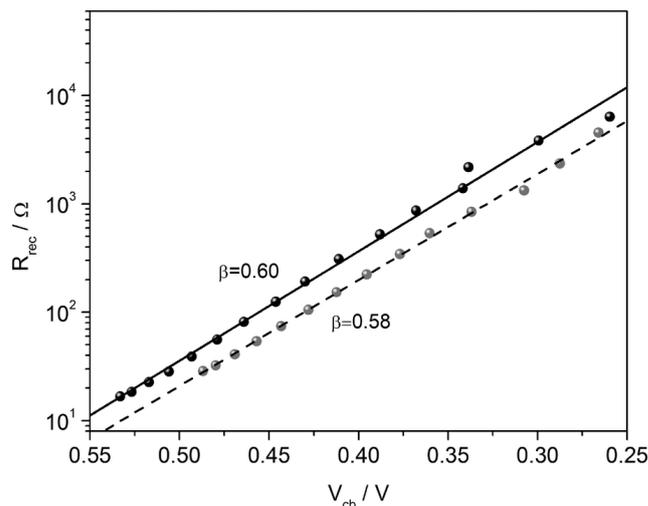


**Abbildung 4.21** – Chemische Kapazität aufgetragen gegen die innere Spannung der Zellen: (graue Kreise) SP/ZnO(Cl<sup>-</sup>) und (schwarze Kreise) SP/ZnO(ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>). Die eingezeichneten Linien entsprechen linearen Fits nach Gleichung 4.1 aus denen  $\alpha$  berechnet werden kann. Die Fehlerangabe stammt von der Abweichung des Fits.

ist die chemische Kapazität  $C_\mu$  beider Proben gegen die innere Spannung  $V_f$  aufgetragen. Die chemische Kapazität lässt sich wie folgt beschreiben.

$$C_\mu = C_{0,\mu} \exp\left(\frac{\alpha e V_f}{k_B T}\right) \quad (4.1)$$

Dabei ist  $\alpha$  ein Parameter, der die Weite der Fallenverteilung unterhalb des Leitungsbandes beschreibt,  $k_B$  die Boltzmannkonstante und  $T$  die Temperatur in Kelvin. Da für beide Proben ein nahezu identischer Wert für  $\alpha$  ermittelt wurde (Abbildung 4.22), kann man von einer gleichen Weite der Fallenverteilung bei den Proben ausgehen. Dies ermöglicht die Korrektur der Unterschiede in der Leitungsbandkante zwischen den Proben. Um beide linearen Fits zur Deckung zu bringen ist eine Verschiebung von 70 mV nötig. Diese erhöhte Leitungsbandkante wird durch die Dotierung des ZnO verursacht und den daraus folgenden Burstein-Moss-Effekt. Da dies nur eine mögliche Erklärung für einen erhöhten  $V_{oc}$ -Wert ist und auch die Rekombinationsrate entscheidend ist, wurde zudem der Rekombinationswiderstand  $R_{rec}$  der beiden Proben verglichen. Dieser ist in Abbildung 4.22 für beide Proben dargestellt. Der Rekombinationswiderstand ist gegen eine um den Unterschied der Leitungsbandkanten korrigierte Spannung aufgetragen. Dadurch ist der direkte Vergleich des Rekombinati-

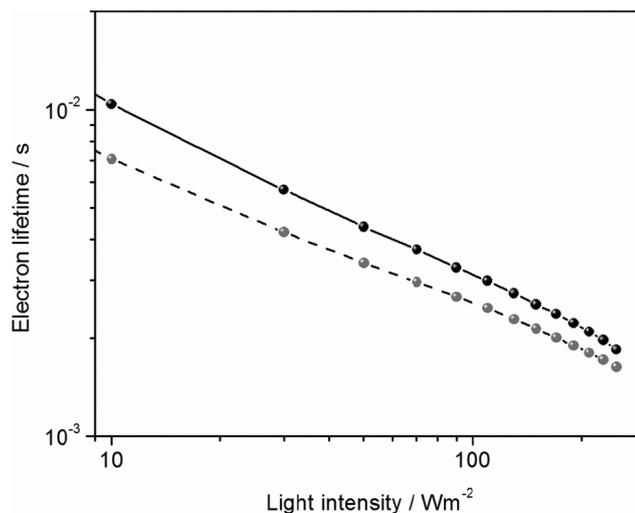


**Abbildung 4.22** – Rekombinationswiderstand aufgetragen gegen die um den Leitungsbandunterschied korrigierte Spannung: (graue Kreise) SP/ZnO(Cl<sup>-</sup>) und (schwarze Kreise) SP/ZnO(ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>).

onswiderstands zwischen mehreren Proben möglich [43, 132]. Für den komplett vermessenen Spannungsbereich liegt der Rekombinationswiderstand von SP/ZnO(ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) höher als bei SP/ZnO(Cl<sup>-</sup>). Da  $R_{\text{rec}}$  sensitiv auf Rekombination aus Oberflächendefekten reagiert, besitzt SP/ZnO(ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) deutlich weniger Oberflächendefekte [133]. Vergleicht man den gemessenen Unterschied in der  $V_{\text{oc}}$  von etwa 30 mV bis 40 mV mit dem Unterschied der Leitungsbandkanten von etwa 70 mV, so kommt es zu einer Beeinflussung beider Effekte, die in einer leicht erhöhten  $V_{\text{oc}}$  für SP/ZnO(Cl<sup>-</sup>) resultieren. Die höhere Rekombinationsrate von SP/ZnO(Cl<sup>-</sup>) ist dabei für die nur um 30 mV erhöhte Leerlaufspannung verantwortlich. Durch einen linearen Fit durch Gleichung 4.2 kann der  $\beta$ -Parameter bestimmt werden.

$$R_{\text{rec}} = R_{0,\text{rec}} \exp\left(-\frac{\beta e V_f}{k_B T}\right) \quad (4.2)$$

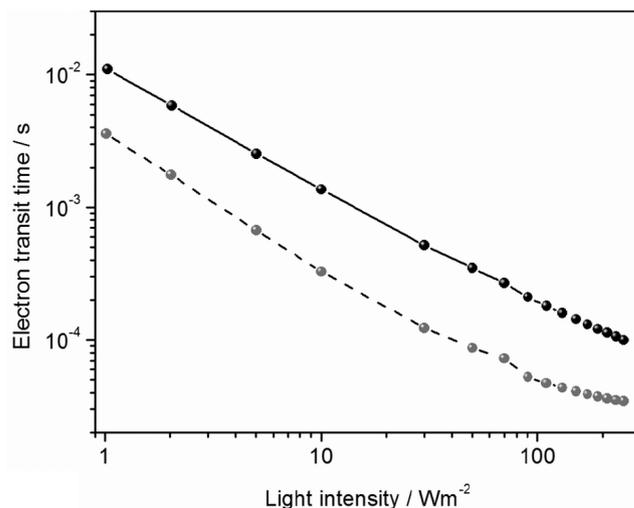
Dabei steht  $e$  für die Elementarladung,  $V_f$  für die innere Zellspannung und  $\beta$  steht für die Reaktionsordnung der Rekombinationsreaktion an der Halbleiter/Elektrolyt Grenzfläche [43]. Der  $\beta$ -Wert betrug für SP/ZnO(ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) 0,60 und SP/ZnO(Cl<sup>-</sup>) 0,58 und ist nahezu identisch. Daher scheint die Dotierung keinen Einfluss auf die Reaktionsordnung an der ZnO/Elektrolyt Grenzfläche zu nehmen. Typische Werte für  $\beta$  liegen im Bereich von 0,6 0,7 für ZnO und TiO<sub>2</sub> [37].



**Abbildung 4.23** – Elektronenlebensdauer aufgetragen gegen die einstrahlte Lichtintensität: (graue Kreise) SP/ZnO(Cl<sup>-</sup>) und (schwarze Kreise) SP/ZnO(ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>).

#### 4.2.4 Elektronenlebensdauer und Transitzeit in elektrochemisch abgeschiedenem ZnO

Neben der Untersuchung der Rekombinationsrate wurden auch der Elektronentransit im Halbleiter und die Lebensdauer von den injizierten Elektronen untersucht. Die Elektronenlebensdauer  $\tau_n$  ist dabei von der Rekombination der Elektronen abhängig und kann dadurch eine zusätzliche Bestätigung neben der Impedanzspektroskopie liefern. Die Elektronenlebensdauer  $\tau_n$  und die Elektronentransitzeit  $\tau_t$  wurden durch Anpassen des imaginären Teils der Messantwort, wie in den Grundlagen beschrieben, gewonnen. In Abbildung 4.23 ist  $\tau_n$  gegen die Lichtintensität aufgetragen. Auch für  $\tau_n$  zeigt sich, dass diese höher ist für SP/ZnO(ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>). Das bestätigt die Ergebnisse, die mittels der Impedanzspektroskopie ermittelt wurden. Das Ergebnis kann mittels des Modells des Freilassens und Fangens von Elektronen aus Fallenzuständen beschrieben werden. Bei diesem Modell wird angenommen, dass unter Leerlaufbedingungen das Freilassen und Fangen von Elektronen schnell gegenüber der Rekombination von Elektronen oder deren Transport im porösen Netzwerk ist. Rekombination, die durch Fallenzustände begünstigt wird, wird in diesem Modell



**Abbildung 4.24** – Elektronentransitzeit beider Proben aufgetragen gegen die Lichtintensität: (graue Kreise) SP/ZnO(Cl<sup>-</sup>) und (schwarze Kreise) SP/ZnO(ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>).

vernachlässigt [133]. Die Elektronenlebensdauer ergibt sich zu

$$\tau_n = \left( 1 + \frac{C_{\mu,\text{traps}}}{C_{\mu,\text{cb}}} \right) \tau_f \quad (4.3)$$

Dabei ist  $\tau_f$  die Lebensdauer von freien Elektronen im Leitungsband,  $C_{\mu,\text{traps}}$  die chemische Kapazität von ungefüllten Fallenzuständen und  $C_{\mu,\text{cb}}$  die chemische Kapazität von verfügbaren Zuständen im Halbleiter. Daher ist für eine gegebene Beweglichkeit der freien Elektronen  $\mu_e$  im Halbleiter das Verhältnis der beiden chemischen Kapazitäten bestimmend für  $\tau_n$ . Da die Dotierung des ZnO die Fallenzustände auffüllt und damit  $C_{\mu,\text{traps}}$  deutlich gegenüber  $C_{\mu,\text{cb}}$  verändert wird (siehe Abbildung 4.21), ändert sich das Verhältnis beider chemischer Kapazitäten zueinander. Dies führt dazu, dass  $\tau_n$  laut Gleichung 4.3 verringert wird. Erklären lässt sich dies durch die injizierten Elektronen, die nun im geringeren Umfang in langlebigeren Fallenzuständen gefangen werden können und mit höherer Wahrscheinlichkeit aus dem Leitungsband rekombinieren. Dadurch, dass im Fall von den in einem Perchlorat-haltigen Medium abgeschiedenen ZnO mehr nicht besetzte Zustände vorhanden sind, ändert sich das Verhältnis der beiden chemischen Kapazitäten. Die chemische Kapazität der Fallenzustände ist so deutlich höher, was zu einer Erhöhung von  $\tau_n$  führt. Diese unterschiedliche Besetzung der Fallenzustände beeinflusst auch den Elektronentransport im ZnO. In Abbildung 4.24 ist die Elektronentransitzeit  $\tau_d$  der

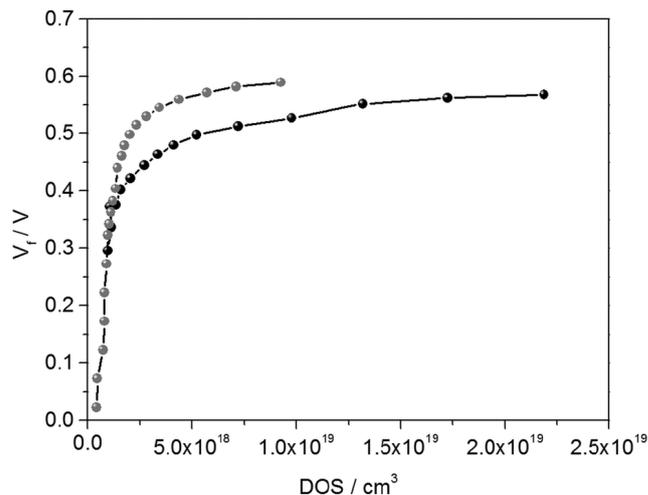
Filme gegen die Lichtintensität dargestellt. Die Elektronentransitzeit  $\tau_d$ , welche unter Kurzschlussbedingungen gemessen wird, gibt Hinweise auf den Elektronentransport im Halbleiter. Da unter Kurzschlussbedingungen das Einfangen und Freilassen von Elektronen gegenüber dem Transport nicht mehr wesentlich schneller erfolgt, wird  $\tau_d$  von der Wahrscheinlichkeit des Einfangens eines Elektrons während des Transports beeinflusst. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron in einem Fallenzustand eingefangen wird, hängt von der Konzentration von unbesetzten Zuständen unter der Leitungsbandkante ab. Der Transport der Elektronen in SP/ZnO(Cl $\Gamma$ ) ist deutlich schneller als für SP/ZnO(ClO $_4^-$ ). Erklären lässt sich dies dadurch, dass in Fall von SP/ZnO(Cl $\Gamma$ ) mehr Fallenzustände durch die Dotierung besetzt sind und dadurch der Transport von freien Elektronen im Leitungsband ungehindert erfolgen kann. Die ermittelten Elektronentransitzeiten liegen dabei in der gleichen Größenordnung wie bei identisch präparierten ZnO-Schichten [134]. Die Verteilung der Zustandsdichte von Fallenzuständen (eng. density of states DOS) in den Proben kann direkt mittels Impedanzspektroskopie über die chemische Kapazität errechnet werden [43].

#### 4.2.5 Beeinflussung der Rekombination und des Elektronentransports durch die Verteilung der Fallenzustände

Aus  $C_\mu$  kann die besetzbare Zustandsdichte nach Gleichung 4.4 berechnet werden. Dies ist nur möglich, wenn  $C_{\mu,traps} \gg C_{\mu,cb}$ . Dabei ist  $A$  die geometrische Fläche der solaraktiven Schicht,  $d$  die Dicke der aktiven Schicht und  $p$  die Porosität der Schicht, welche als 0,6 angenommen wurde [135, 136].

$$\text{DOS} = \frac{C_\mu}{eAd(1-p)} \quad (4.4)$$

In Abbildung 4.25 wurde die DOS nach Gleichung 4.4 berechnet. Die Proben, welche aus einem Chlorid-haltigen Medium abgeschieden wurden, zeigen eine niedrigere DOS bei gleicher  $V_f$ . Im vorherigen Kapitel wurde der  $\beta$ -Parameter für beide Proben als nahezu identisch bestimmt. Daher ist die Breite der Fallenzustandsverteilung unterhalb der Leitungsbandkante als identisch anzusehen. Dies bedeutet, dass bei einer gegebenen  $V_f$  für SP/ZnO(Cl $\Gamma$ ) mehr Fallen durch



**Abbildung 4.25** – Innere Spannung der Zellen geplottet gegen die Zustandsdichte von Fallenzuständen im Halbleiter: (graue Kreise) SP/ZnO(Cl<sup>-</sup>) und (schwarze Kreise) SP/ZnO(ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>).

die Dotierung besetzt sind. Dadurch werden injizierte Ladungsträger in der SP/ZnO(Cl<sup>-</sup>)-Probe weniger oft gefangen und die Ladungsträger können sich dadurch im Halbleiter schneller bewegen. Dies deckt sich mit der kürzeren  $\tau_n$  und der niedrigeren  $\tau_d$  für die Probe.

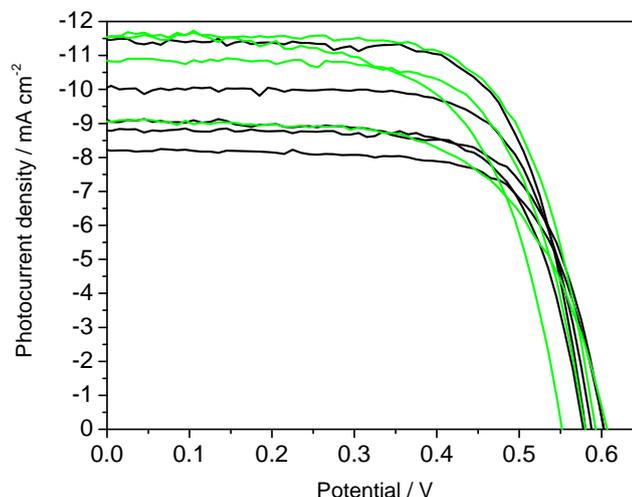
### 4.3 Modifizierung der ZnO Oberflächenrekombination durch chemische Veränderung des ZnO oder Adsorption von Molekülen

Durch zahlreiche Arbeiten wurde berichtet, dass die erhöhte Rekombinationsrate ein großes Problem des ZnO gegenüber TiO<sub>2</sub> ist. Deshalb wurde versucht, diese durch eine Oberflächenmodifikation zu beeinflussen [36, 37]. Bereits für TiO<sub>2</sub> ist bekannt, dass die Adsorption von Molekülen mit sperrenden Gruppen die Rekombinationsrate beeinflussen kann [137]. Die chemische Instabilität des ZnO sollte zudem für die gezielte Modifizierung der ZnO-Oberfläche genutzt werden. Verfahren wie chemisches Ätzen oder der Austausch des Gegenions zu einer thermodynamisch stabileren Verbindung, ermöglichen so eine große Bandbreite der Modifizierung gegenüber TiO<sub>2</sub>. Daher wurde das Ätzen mit HCl, KOH und NH<sub>3</sub> zur Verminderung von Oberflächendefekten untersucht.

Zudem wurde durch Aufbringen von Passivierungsschichten von  $\text{ZnO}_{1+x}$  und  $\text{ZnS}$  versucht die Oberflächenrekombinationsrate zu vermindern. Die Carboxylatgruppe, die zur Verankerung von Farbstoffen verwendet wird, verändert die Oberfläche des  $\text{ZnO}$  [138, 139]. In der selben Veröffentlichung erscheint die Anbindung mittels einer Thiolgruppe als sehr vielversprechend. Deshalb wurde das Coadsorbat von Octansäure zu Octanthiol verändert. Die Auswirkung auf die Photoelektrochemie in DSCs wurde analysiert und mögliche Ursachen für Veränderungen werden diskutiert.

### 4.3.1 Oberflächenmodifikation mit Ammoniak

In Abbildung 4.26 werden die Referenzproben mit den mit  $\text{NH}_3$  modifizierten Proben verglichen. Anhand der IU-Kennlinien kann man keinen signifikanten Unterschied in der Leerlaufspannung zwischen den Proben feststellen. Betrachtet man jedoch den Kurzschlussstrom, so fällt auf, dass dieser für die mit  $\text{NH}_3$  modifizierten Proben im Mittel höher ist. In Tabelle 4.3 sind für alle Kennlinien die photovoltaischen Daten mit ihren Mittelwerten und der Standardabweichung aufgelistet. Die Behandlung mit  $\text{NH}_3$  scheint dabei sonst keine



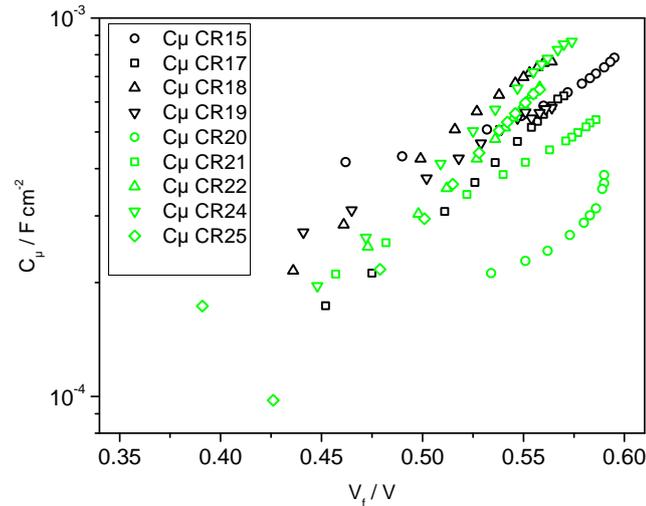
**Abbildung 4.26** – IU-Kennlinien der mit  $\text{NH}_3$  modifizierten Proben im Vergleich mit Referenzproben: (schwarz) Referenzprobe und (grün)  $\text{NH}_3$  behandelte Proben.

größeren Veränderungen in der Photoelektrochemie in den Solarzelle zu verursachen. Auffällig ist die größere Schwankungsbreite der Parameter für die

Probe	$\eta/\%$	$I_{sc}/\text{mA cm}^{-2}$	$V_{oc}/\text{V}$	FF /%
CR15 Ref 1	3,75	9,05	0,60	69
CR17 Ref 2	4,62	11,46	0,58	70
CR18 Ref 3	4,17	10,10	0,59	70
CR19 Ref 4	3,63	8,78	0,58	72
CR20 NH <sub>3</sub>	3,49	8,20	0,60	71
CR21 NH <sub>3</sub>	3,42	9,05	0,61	62
CR22 NH <sub>3</sub>	3,95	11,57	0,55	62
CR24 NH <sub>3</sub>	4,69	11,55	0,58	69
CR25 NH <sub>3</sub>	4,29	10,82	0,58	69
Ref	4,04 ± 0,39	9,85 ± 1,05	0,59 ± 0,01	70 ± 1
NH <sub>3</sub>	3,97 ± 0,48	10,24 ± 1,37	0,58 ± 0,02	67 ± 4

**Tabelle 4.3** – Photovoltaischen Kenndaten angegeben mit Standardabweichung und Mittelwert der Messwerte: (schwarz) Referenzproben und (grün) mit NH<sub>3</sub> behandelte Proben.

mit NH<sub>3</sub> behandelten Proben. Dies kann durch die erhöhte Anzahl an Proben verursacht werden. Zudem konnte auch nicht überprüft werden, inwieweit die Ätzrate des ZnO in der Probenserie konstant und reproduzierbar war. Erst durch die starke Verdünnung des NH<sub>3</sub> 0,4 M war es überhaupt möglich, die Ätzrate so niedrig zu halten, dass sich während der Behandlungsdauer das ZnO nicht auflöste. Ob eine Veränderung in der Rekombinationsrate durch die Behandlung mit NH<sub>3</sub> erreicht werden konnte, wurde mittels Impedanzspektroskopie untersucht. In Abbildung 4.27 ist die chemische Kapazität der Proben gegen die interne Spannung aufgetragen. Die chemischen Kapazitäten der mit NH<sub>3</sub> behandelten Proben sind gegenüber den Referenzproben nicht signifikant verändert. Durch das chemische Ätzen mit NH<sub>3</sub> hätte es zu einer Veränderung der inneren Oberfläche des ZnO kommen können. Da in den chemischen Kapazitäten keine deutliche Veränderung auftritt, scheint die innere Oberfläche nicht wesentlich verändert worden zu sein. In der Publikation von Pradhan et al. wird angenommen, dass sich die NH<sub>3</sub>-Moleküle auf der Oberfläche anlagern und als Oberflächendipol agieren [140]. Das würde zu einer Bandverbiegung an der Halbleiter/Elektrolyt-Grenzfläche führen, die durch eine Verschiebung

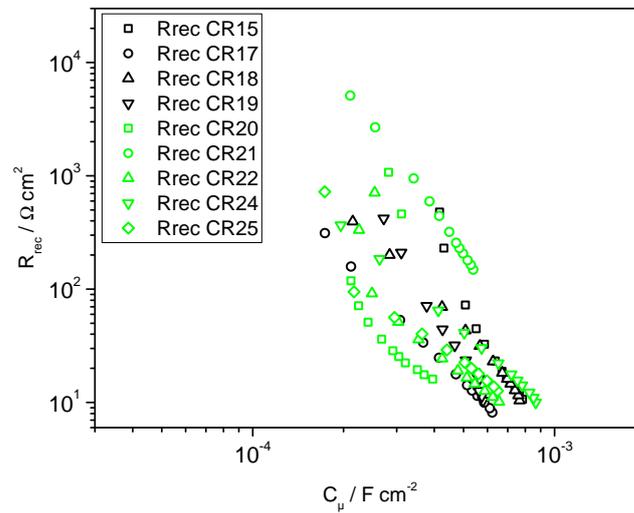


**Abbildung 4.27** – Chemische Kapazität aufgetragen gegen die innere Zellspannung.

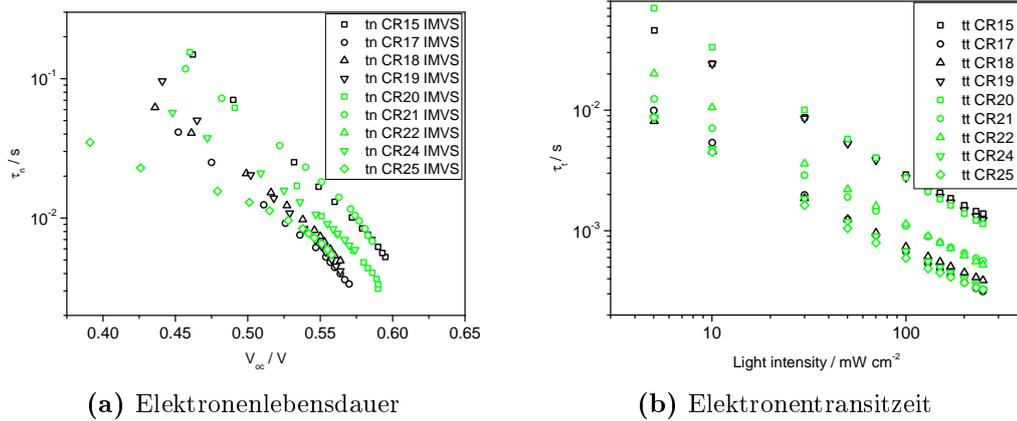
der chemischen Kapazität und einer Veränderung von  $V_{oc}$  zu sehen wäre. Da dieses Verhalten nicht beobachtet worden ist, kann diese Annahme hier nicht bestätigt werden. Aus der Steigung von  $C_\mu$  lässt sich die Breite der Fallenverteilung  $\alpha$  berechnen. Die Werte sind in Tabelle 4.4 gelistet. Für die mit  $\text{NH}_3$  behandelten Proben ist  $\alpha$  im Mittel etwas größer als für die Referenzproben. Die Oberflächenbehandlung muss also eine Auswirkung auf die Verteilung der Fallenzustände unterhalb der Leitungsbandkante haben. Da  $\alpha$  größere Werte annimmt, besitzen die Proben weniger energetisch tiefe Fallenzustände, die sich auf den Transport von injizierten Ladungsträgern im Halbleiter auswirken müssten. Inwiefern sich diese unterschiedliche Fallenverteilung auf die Rekombination auswirkt, kann direkt mittels des Rekombinationswiderstandes  $R_{rec}$  ermittelt werden. Wegen der unterschiedlichen  $\alpha$ -Werte ist es jedoch nicht möglich, über  $C_\mu$  die Unterschiede der Leitungsbandkante zwischen den Proben zu korrigieren. Deshalb wurde ersatzweise  $R_{rec}$  gegen  $C_\mu$  in Abbildung 4.28 aufgetragen [141, 142]. Durch die Behandlung mit  $\text{NH}_3$  ist keine deutliche Erhöhung von  $R_{rec}$  zu erkennen. Allein bei Probe CR21 erkennt man einen deutlichen Anstieg des Rekombinationswiderstands, was jedoch durch andere Messungen nicht bestätigt werden konnte. Somit lässt sich sagen, dass eine  $\text{NH}_3$ -Behandlung keine Erhöhung des Rekombinationswiderstandes zur Folge hat. Anscheinend findet keine Adsorption von  $\text{NH}_3$ -Molekülen auf der ZnO-

Probe	$\alpha$	$\beta$
CR15 Ref 1	0,25	0,73
CR17 Ref 2	0,28	0,79
CR18 Ref 3	0,26	0,73
CR19 Ref 4	0,17	0,77
CR20 NH <sub>3</sub>		0,81
CR21 NH <sub>3</sub>	0,18	0,70
CR22 NH <sub>3</sub>	0,33	0,56
CR24 NH <sub>3</sub>	0,31	0,73
CR25 NH <sub>3</sub>	0,37	0,61
Ref	$0,24 \pm 0,05$	$0,76 \pm 0,03$
NH <sub>3</sub>	$0,30 \pm 0,08$	$0,68 \pm 0,1$

**Tabelle 4.4** – Ermittelte Parameter der mit NH<sub>3</sub> behandelten Proben.



**Abbildung 4.28** – Rekombinationswiderstand dargestellt gegen die chemische Kapazität.



**Abbildung 4.29** – Elektronenlebensdauer und Elektronentransitzeit ermittelt aus IMVS- und IMPS-Messungen.

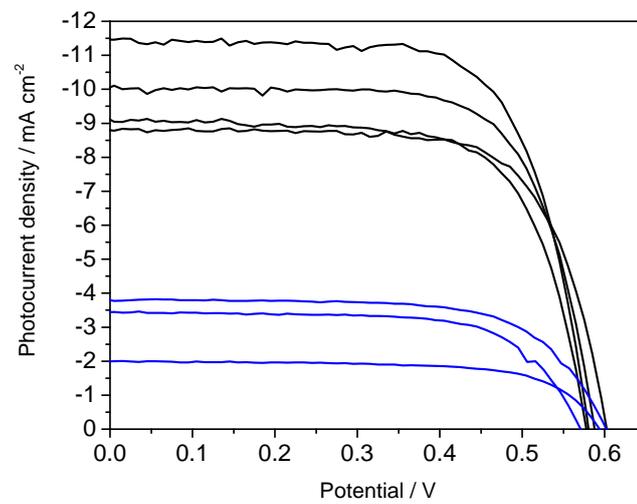
Oberfläche statt, sodass die Rekombinationsrate beeinflusst werden könnte. Die veränderte Fallenverteilung hat jedoch einen Einfluss auf die Steigung von  $R_{rec}$ . Da der  $\beta$ -Faktor nur durch eine Auftragung von  $R_{rec}$  gegen  $V_f$  bestimmt werden kann, wurde zur Bestimmung der Steigung eine entsprechende Analyse durchgeführt. Die ermittelten Werte sind in Tabelle 4.4 dokumentiert. Für die mit  $\text{NH}_3$  behandelten Proben treten dabei auch deutlich kleinere Werte als in den Referenzproben auf. Dies deutet darauf hin, dass die veränderte Fallenverteilung, wie sie durch die chemische Kapazität gesehen wurde, zu einer Veränderung in der Rekombinationsrate führt. Da die  $\beta$ -Werte der mit  $\text{NH}_3$  behandelten Proben tendenziell kleiner werden, nimmt die Rekombinationsrate an der Halbleiter/Elektrolyt-Grenzfläche mit steigender angelegter Spannung zu. Die Elektronenlebensdauer aus IMVS ist gegen die Leerlaufspannung und die Elektronentransitzeit aus IMPS gegen die Lichtintensität in Abbildung 4.29 aufgetragen. Da die IMVS-Messung unter Leerlaufbedingungen durchgeführt wurde, sind in dieser Messung die spannungsabhängigen Veränderungen der Rekombinationsrate nicht zu beobachten. Anhand der aus der IMVS gewonnen Elektronenlebensdauern kann keine Beeinflussung durch die Behandlung mit  $\text{NH}_3$  festgestellt werden. Betrachtet man die Elektronentransitzeit, so variiert diese unabhängig von der Vorbehandlung um bis zu einen Faktor 10. Die große Varianz lässt keine Aussage zu, ob die durch die  $\text{NH}_3$ -Behandlung veränderte Fallenverteilung einen Einfluss auf den Transport der injizierten Ladungsträger nimmt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Behandlung mit  $\text{NH}_3$  nicht die erhoffte Verbesserung in den Solarzeleigenschaften brachte. Es konnte festgestellt werden, dass sich die Fallenverteilung im ZnO verändert, dies jedoch keine deutliche Veränderung in den Rekombinationsdynamiken verursacht. Die Ergebnisse von Pradhan et al. konnten somit nicht für DSCs bestätigt werden [140]. Eine Adsorption von  $\text{NH}_3$  und eine damit einhergehende Bandverbiegung hätte sich deutlich auf die Rekombinationsdynamiken ausgewirkt. Für organische und Perowskitsolarzellen kann diese Veränderung jedoch eine Veränderung in der Rekombinationsdynamik ermöglichen, da dort wesentlich schnellere Zeitkonstanten für die Rekombination von Ladungsträgern berichtet wurden [143, 144].

### 4.3.2 Oberflächenbehandlung mit $\text{H}_2\text{O}_2$

Durch die Behandlung mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  wurde in der Literatur gezeigt, dass die Oberfläche des ZnO gezielt verändert werden kann [145–149]. Eine nicht mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  behandelte Schicht zeigte dabei erst durch die Behandlung mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  in einem Transistoraufbau ein sperrendes Verhalten. Dabei wird dem  $\text{H}_2\text{O}_2$  eine reinigende und defektheilende Wirkung zugeschrieben. Ob sich diese Behandlung positiv auf die Photoelektrochemie in DSCs auswirkt, sollte deshalb näher untersucht werden.

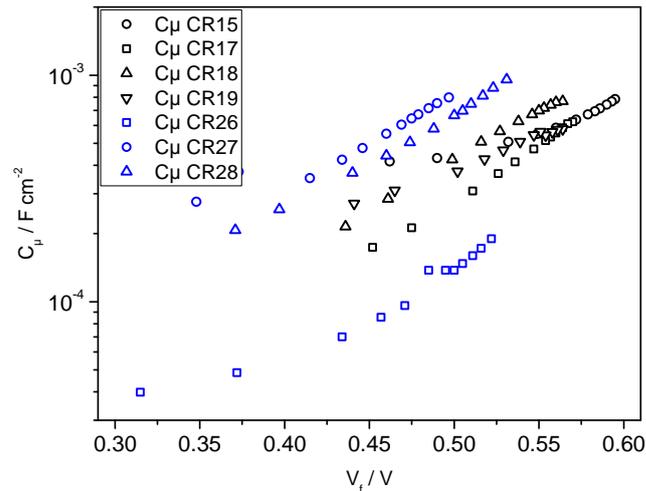
In Abbildung 4.30 sind die IU-Kennlinien der behandelten und der Referenzproben dargestellt. Bei den mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  behandelten Proben ist  $I_{\text{sc}}$  deutlich geringer als bei den Referenzproben. Dies kommt durch die wesentlich geringere Adsorption von Farbstoffmolekülen zustande. Die Schichten waren bereits bei Betrachtung mit dem Auge erkennbar heller als die Referenzproben. Die Anbindung der Farbstoffmoleküle muss also durch die Behandlung mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  verändert werden. Eine Ursache kann die Absättigung von OH-Gruppen auf der Oberfläche sein. Dadurch können die Farbstoffmoleküle an diese Stellen nicht mehr anbinden.  $V_{\text{oc}}$  zeigt zwischen den Proben keine deutliche Veränderung. In Tabelle 4.5 sind die Kenndaten aller Proben aufgelistet. Nur durch den niedrigeren Photostrom weisen die Proben eine deutlich geringere Effizienz auf. Trotz des Problems der Anbindung des Farbstoffs wurden die Proben charakterisiert, um Aufschluss über die Ladungsträgerrekombination an der Halbleiter/Elektrolyt-Grenzfläche zu erlangen. In Abbildung 4.31 ist die che-



**Abbildung 4.30** – IU-Kennlinien der mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  behandelten Proben im Vergleich mit den Referenzproben.

Probe	$\eta/\%$	$I_{sc}/\text{mA cm}^{-2}$	$V_{oc}/\text{V}$	FF /%
CR15 Ref 1	3,75	9,05	0,60	69
CR17 Ref 2	4,62	11,46	0,58	70
CR18 Ref 3	4,17	10,10	0,59	70
CR19 Ref 4	3,63	8,78	0,58	72
CR26 $\text{H}_2\text{O}_2$	0,81	2,00	0,58	69
CR27 $\text{H}_2\text{O}_2$	1,34	3,45	0,57	69
CR28 $\text{H}_2\text{O}_2$	1,54	3,77	0,60	68
Ref	$4,04 \pm 0,39$	$9,85 \pm 1,05$	$0,59 \pm 0,01$	$70 \pm 1$
$\text{H}_2\text{O}_2$	$1,23 \pm 0,31$	$3,07 \pm 0,77$	$0,58 \pm 0,01$	$67 \pm 4$

**Tabelle 4.5** – Photovoltaischen Kenndaten angegeben mit Standardabweichung und Mittelwert der Messwerte.

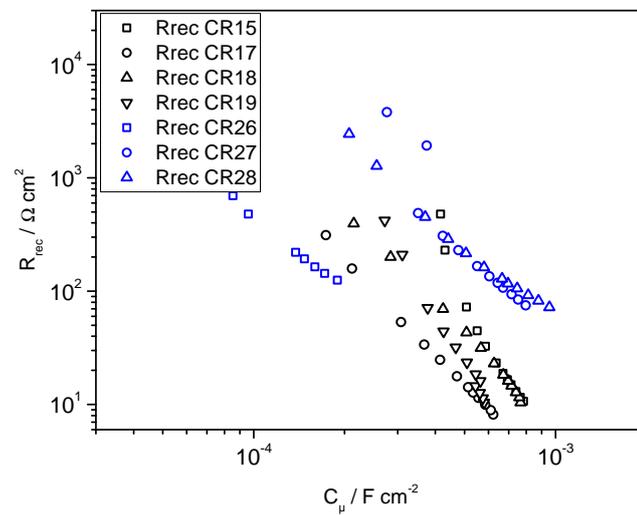


**Abbildung 4.31** – Chemische Kapazität aufgetragen gegen die innere Zellspannung.

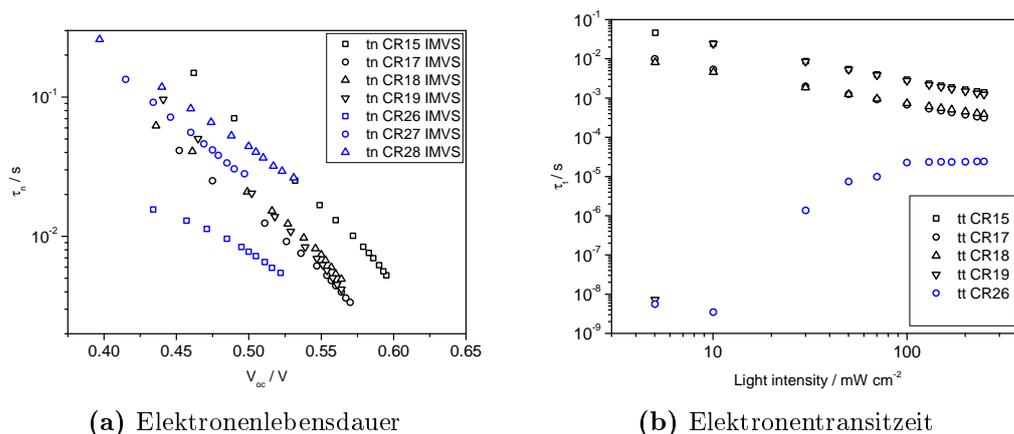
mische Kapazität der vermessenen Proben dargestellt. Hier ist eine deutliche Zunahme von  $C_\mu$  für einige der mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  behandelten Proben zu sehen. Die Probe CR26 muss als defekt angesehen werden, da die solaraktive Schicht Löcher aufwies. Dies deutet auf eine Veränderung der ZnO-Grenzfläche gegenüber den Referenzproben hin. Die Behandlung scheint keine Veränderung der Fallenverteilung im Halbleiter zu bewirken. Dies kann an den  $\alpha$ -Werten in Tabelle 4.6 gesehen werden, die sich nicht von denen der Referenzproben unterscheiden. Die höhere chemische Kapazität kann durch eine Verschiebung der Leitungsbandkante gedeutet werden. Um die Konsistenz zwischen den Analysen zu gewährleisten wurde der Rekombinationswiderstand dennoch gegen die chemische Kapazität aufgetragen. In Abbildung 4.32 ist der Rekombinationswiderstand gegen die chemische Kapazität aufgetragen. Aus der Grafik ist ersichtlich, dass im Bereich größerer  $C_\mu$  der Rekombinationswiderstand für die mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  behandelten Proben deutlich größer ist. Somit zeigt die Oberflächenbehandlung mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  den gewünschten Effekt der Reduzierung der Rekombinationsrate an der Halbleiter/Elektrolyt-Grenzfläche. Aus der Steigung des Rekombinationswiderstandes, aufgetragen gegen die innere Zellspannung, wurde der  $\beta$ -Faktor berechnet und in Tabelle 4.6 eingetragen. Der Faktor ist für die mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  behandelten Proben deutlich geringer, was auf eine Veränderung der Rekombinationsordnung hindeutet. Da jedoch  $R_{rec}$  deutlich erhöht gegenüber den Referenzproben ist kommt die Veränderung in der Rekombinationsord-

Probe	$\alpha$	$\beta$
CR15 Ref 1	0,25	0,73
CR17 Ref 2	0,28	0,79
CR18 Ref 3	0,26	0,73
CR19 Ref 4	0,17	0,77
CR26 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,30	0,63
CR27 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,26	0,68
CR28 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,25	0,56
Ref	$0,24 \pm 0,05$	$0,76 \pm 0,03$
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$0,27 \pm 0,03$	$0,62 \pm 0,06$

**Tabelle 4.6** – Ermittelte Parameter der mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> behandelten Proben.



**Abbildung 4.32** – Rekombinationswiderstand aufgetragen gegen die chemische Kapazität.



**Abbildung 4.33** – Elektronenlebensdauer und Elektronentransitzeit ermittelt aus IMVS- und IMPS-Messungen.

nung erst für geringe chemische Kapazitäten zum Tragen. Mittels IMVS und IMPS wurde zusätzlich die Elektronenlebensdauer und die Elektronentransitzeit bestimmt. Die beiden Zeiten sind in Abbildung 4.33 dargestellt. Dabei zeigt sich, dass auch die Elektronenlebensdauern aus den IMVS-Messungen höhere Werte aufweisen als die Referenzproben. Die Proben CR15 und CR26 weichen dabei von den anderen Messwerten ab, was durch den Defekt von Probe CR26 zu erklären ist. Da Probe CR15 besonders intensiv gefärbt war, könnte bei dieser Probe die Oberflächenbelegung mit Farbstoff gegenüber den anderen Proben erhöht gewesen sein. Da so die Oberfläche besser bedeckt ist, sinkt auch die Rekombinationsrate an der nun besser abgeschirmten Oberfläche. Besonders interessant waren die Messwerte aus der IMPS-Messung. Diese waren schwer auszuwerten, da fast kein Messsignal erhalten wurde. Für die Probe CR26 sind die gewonnenen Messwerte exemplarisch dargestellt. Gegenüber den Referenzproben ist die Transitzeit deutlich reduziert. Dies würde für einen effizienteren Elektronenabtransport sprechen. Diese Messdaten können jedoch mit Fehlern behaftet sein und sollten deshalb mit Vorsicht behandelt werden.

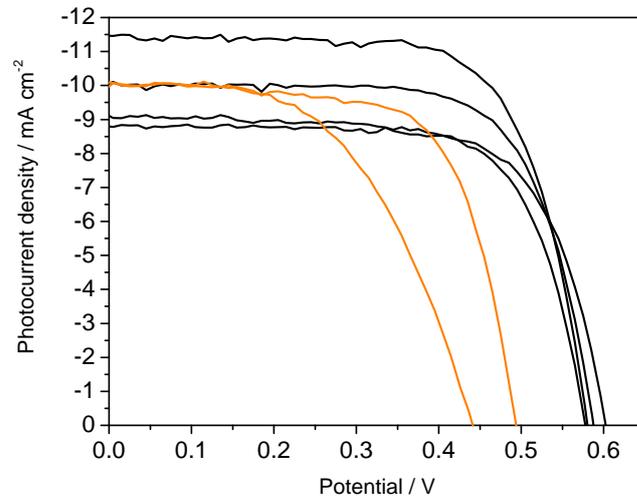
Insgesamt scheint sich die Behandlung mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  positiv auf die Rekombinationsdynamik auszuwirken. Nachteilig war jedoch die wesentlich geringere Farbstoffadsorption auf der ZnO-Oberfläche. Eine mögliche Ursache ist die Sättigung von  $\text{OH}^-$ -Gruppen an der Halbleiteroberfläche, die vorteilhaft für die

Anbindung des Farbstoffs sind. Es wurde zudem untersucht, ob die Behandlung mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  auch nach der Adsorption des Farbstoffs möglich ist. Jedoch zeigte sich auch durch dieses Verfahren keine Verbesserung. Interessant dürfte diese Oberflächenbehandlung für Perowskitsolarzellen sein, da der Perowskit keine chemische Verankerung auf der Oberfläche des ZnO benötigt.

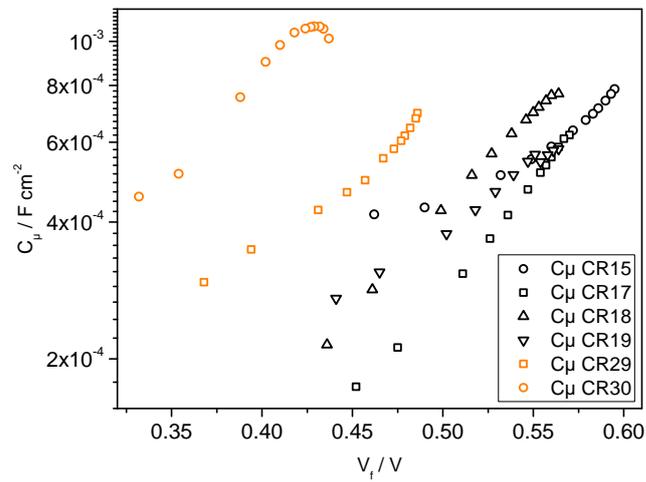
### 4.3.3 Octanthiol als Coadsorbent bei der Sensibilisierung

Coadsorbente spielen bei der Sensibilisierung von ZnO eine große Rolle. In der Vergangenheit wurde Cholsäure erfolgreich zur Unterdrückung der Agglomeratbildung bei der Sensibilisierung mit Idolinfarbstoffen eingesetzt [150]. Jedoch ist auch bekannt, dass die Cholsäure zu einer Bandverbiegung und Beeinflussung der Defektniveaus im Halbleiter beitragen kann [142]. Bei der Verwendung von Octansäure als Coadsorbent werden sogar bessere Effizienzen als mit Cholsäure erzielt [151]. Dies wird durch die bessere Anpassung der Molekülgröße ermöglicht, da so der Farbstoff effizienter durch den Redoxelektrolyten regeneriert werden kann. Allerdings verursacht die Carboxylatgruppe eine Schädigung des ZnO, wodurch es zu Veränderungen in der Fallenverteilung der Oberflächenzustände kommen könnte. Für die Anbindung mit einer Thiolgruppe wurden wesentlich weniger Schädigungen der ZnO-Oberfläche berichtet [138, 139]. Daher wurde das erfolgreiche Coadsorbent Octansäure durch Octanthiol ersetzt und die Photoelektrochemie solcher Zellen analysiert.

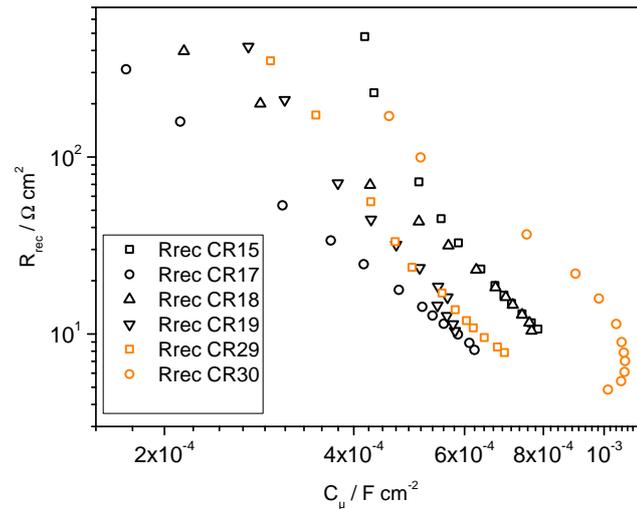
In Abbildung 4.34 sind die IU-Kennlinien der Referenzproben und der mit Octanthiol als Coadsorbent verwendeten Proben dargestellt. Im Vergleich zu den Referenzproben zeigen die mit Octanthiol als Coadsorbent eingesetzten Proben einen annähernd gleichen  $I_{sc}$ . Daher scheint die Veränderung der Ankergruppe des Coadsorbentes keinen Einfluss auf die adsorbierte Farbstoffmenge zu haben. Schaut man sich jedoch  $V_{oc}$  an, so haben die mit Octanthiol behandelten Proben eine um etwa 100 mV geringere Photospannung. Der Einbruch der Photospannung kann nicht so einfach erklärt werden. Eine mögliche Ursache wäre eine Bandverbiegung des ZnO oder eine deutliche Zunahme der Rekombinationsrate. Beide Annahmen können mittels der Impedanzspektroskopie näher untersucht werden. In Abbildung 4.35 ist die Kapazität gegen die innere Spannung aufgetragen. Da für die mit Octanthiol behandelten Proben die gemessene Kapazität Bereiche mit unterschiedlichen Steigungen zeigt, kann nicht genau



**Abbildung 4.34** – IU-Kennlinien der Referenzproben und der mit Octanthiol behandelten Proben: (schwarz) Referenzproben und (orange) Octanthiol behandelte Proben.

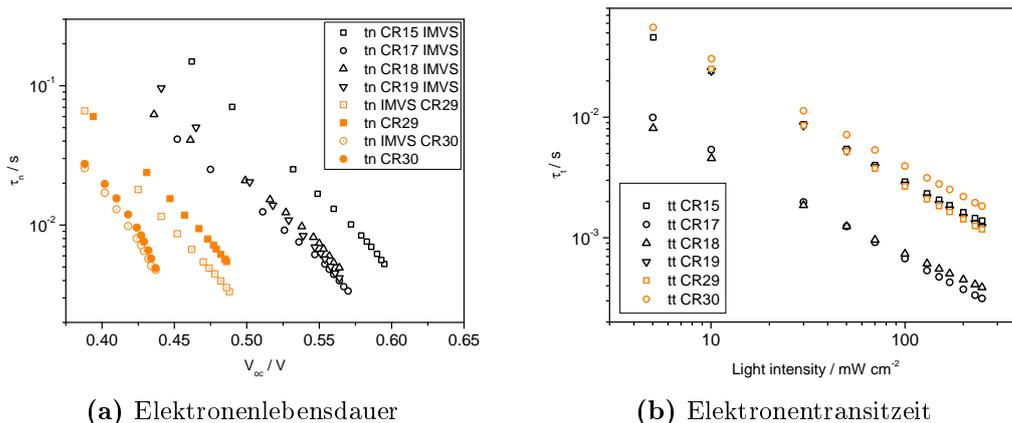


**Abbildung 4.35** – Chemische Kapazität aufgetragen gegen die innere Zellspannungen der Referenzproben (schwarz) und Octanthiol als Coadsorbat (orange).



**Abbildung 4.36** – Rekombinationswiderstand dargestellt gegen die chemische Kapazität.

gesagt werden, welcher Anteil der Kapazität der chemischen Kapazität zugeordnet werden kann. In seltenen Fällen können die Helmholtzkapazität für hohe Spannungen und die Kapazität an der Grenzfläche Elektrolyt/Blockierschicht beobachtet werden. Beide Fälle treten ein, wenn die Kapazitäten größer als die chemische Kapazität der gemessenen Schichten werden [152]. Für die mit Octanthiol behandelten Proben scheint die chemische Kapazität daher geringer gegenüber den anderen beiden Kapazitäten zu sein. Gegenüber den Referenzproben sind die Kapazitäten deutlich verschoben, was auf eine Verschiebung der Leitungsbandkante hindeuten könnte. Da gegenüber den Referenzproben die Photospannung um bis zu 150 mV geringer ist und auch die Kapazitäten solch eine große Verschiebung aufweisen, liegt es nahe, dass eine Verschiebung der Leitungsbandkante vorliegt. Betrachtet man den Rekombinationswiderstand in Abbildung 4.36, so sieht man keine deutliche Veränderung von  $R_{\text{rec}}$  gegenüber den Referenzproben. Anhand von  $R_{\text{rec}}$  kann also nicht von einer Veränderung der Rekombinationsrate gesprochen werden. Mögliche Defekte, die durch die Ankergruppe an der ZnO-Oberfläche entstehen, scheinen somit die Rekombination an der Halbleiter/Elektrolyt-Grenzfläche nicht wesentlich zu beeinflussen. Betrachtet man jedoch  $\tau_n$  aus der IMVS und berechnet  $\tau_n$  aus der Impedanzspektroskopie, so liegt  $\tau_n$  wesentlich niedriger für die mit Octanthiol behandelten Proben. Diese Diskrepanz zwischen  $R_{\text{rec}}$  und  $\tau_n$  wird vielleicht durch die Auftragung gegen die chemische Kapazität für  $R_{\text{rec}}$  und

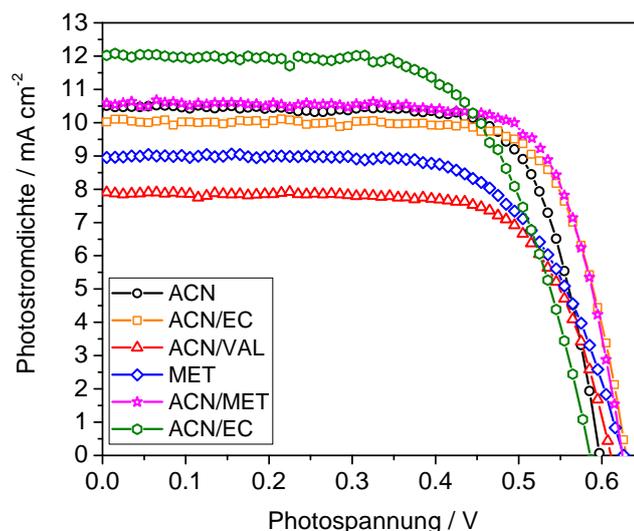


**Abbildung 4.37** – Elektronenlebensdauer und Elektronentransitzeit ermittelt aus IMVS- und IMPS-Messungen.

gegen die Leerlaufspannung für  $\tau_n$  verursacht. Trägt man jedoch  $R_{rec}$  gegen  $V_f$  auf, so tritt keine Veränderung gegenüber der Auftragung gegen die chemische Kapazität ein. Deshalb lässt sich mit hoher Wahrscheinlichkeit sagen, dass die niedrigere Leerlaufspannung für die mit Octanthiol behandelten Proben durch eine Bandverbiegung, verursacht durch die Thiolgruppe, der bestimmende Faktor ist. Die Elektronenlebensdauer aus der IMVS deutet zudem auf eine erhöhte Rekombinationsrate hin. Hingegen ist der Elektronentransfer im Halbleiter nicht durch die Wahl des Coadsorbates beeinflusst. Anhand der Elektronentransitzeit ist kein Unterschied im Elektronentransfer im Halbleiter zu beobachten.

## 4.4 Einfluss des Elektrolyten auf die Ladungstransferkinetik in DSCs

Der Elektrolyt für elektrochemisch abgeschiedene ZnO-basierte farbstoffsensibilisierte Solarzellen wurde bislang kaum optimiert. Häufig wurde ein Elektrolyt verwendet, der aus 1 M TPAI und 0,1 M  $I_2$ , gelöst in einer 1:4 vol. %-Mischung Acetonitril/Ethylencarbonat, besteht [33]. Dieser Elektrolyt stammt aus den Anfangszeiten der Entwicklung von DSCs [13]. Guerin et al. verbesserten den Elektrolyten, indem sie 0,5 M PMII und 0,05 M  $I_2$  in Acetonitril verwendeten [153]. In diesem Kapitel sollen deshalb unterschiedliche Lösungs-



**Abbildung 4.38** – IU-Kennlinien der farbstoffsensibilisierten Solarzellen mit ACN (Acetonitril), VAL (Valeronitril), MET (Methoxypropionitril) und EC (Ethylencarbonat) als Lösungsmittel. Es sind jeweils die beste Probe aus einer Messreihe dargestellt.

mittel und deren Mischungen auf ihre Eignung getestet werden. Dazu wurde als Grundlage der verbesserte Elektrolyt (0,5 M PMII und 0,05 M I<sub>2</sub>) gewählt und gezielt die Lösungsmittel variiert. Als Sensibilisatoren wurden zwei unterschiedliche Farbstoffe verwendet. Magne et al. konnten durch einen Farbstoffcocktail die Absorption für ZnO-basierte Solarzellen bereits deutlich verbessern [154]. Dazu wurde eine Mischung aus D149 und D131 als Sensibilisatoren verwendet. In dieser Arbeit wird zum ersten Mal eine Cosensibilisierung von DN350 mit D131 verwendet. Dabei weist DN350 im Vergleich zu D149 eine zu längeren Wellenlängen hin verschobene Absorption auf und sollte sich daher noch besser zur Cosensibilisierung mit D131 eignen [155].

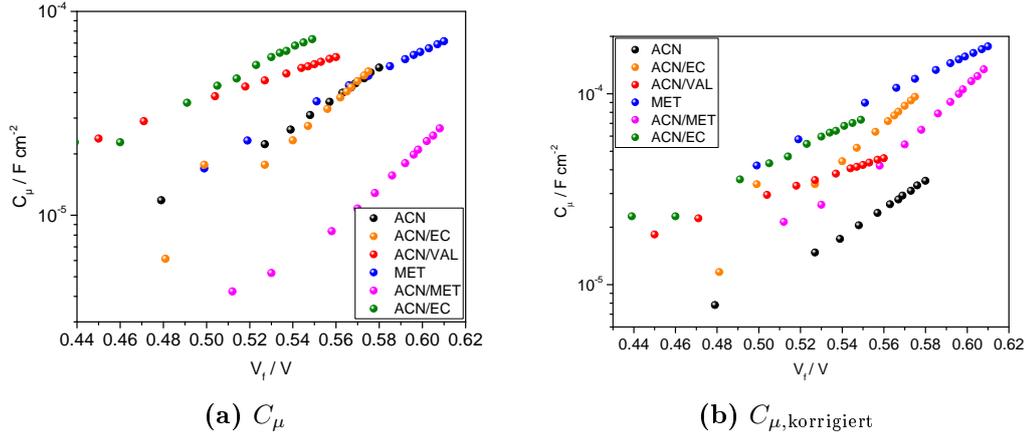
In Abbildung 4.38 sind die IU-Kennlinien der jeweils besten Solarzelle, gemessen unter AM 1,5 Bedingungen, verschiedenfarbig dargestellt. In Grün ist dabei die Probe mit dem am meisten verwendeten Elektrolyten (1 M TPAI und 0,1 M I<sub>2</sub>) zu sehen. Sie dient als Referenzprobe. Mit diesem Elektrolyten wird der höchste Kurzschlussstrom  $I_{sc} = 12,02 \text{ mA cm}^{-2}$  erreicht. Die Leerlaufspannung  $V_{oc}$  mit 0,58 V stellt allerdings den geringsten Messwert in der Probenreihe dar. Auch der Füllfaktor FF der Solarzelle ist mit 67% geringer als bei den anderen Proben. Vergleicht man den Elektrolyten mit dem nur auf Acetonitril

Probe	Lösungsmittel	$\eta/\%$	$I_{sc}/\text{mA cm}^{-2}$	$V_{oc}/\text{V}$	FF /%
2	ACN	4,62	10,50	0,60	74
14.9	ACN/EC (4:1)	4,73	10,02	0,63	75
29.1	ACN/Val (85:15)	3,44	7,90	0,61	72
26.1	MET	3,73	8,95	0,63	67
24.9	ACN/MET (4:1)	4,95	10,58	0,61	76
8.15	ACN/EC (1:4)	4,61	12,02	0,58	67

**Tabelle 4.7** – Photovoltaische Kenndaten der jeweils besten Probe aus einer Serie.

basierten Elektrolyten in Schwarz, so wird mit dem neueren Elektrolyten eine etwas höhere  $V_{oc}$  erreicht. Da jedoch auch FF von 67 % auf 74 % verbessert wird, wird dadurch eine verbesserte Effizienz von 4,62 % erreicht. Die Ursache für den höheren Füllfaktor kann durch die verringerte Viskosität des Elektrolyten und dem damit verminderten Serienwiderstand erklärt werden. Die erhöhte  $V_{oc}$  kann jedoch nicht so einfach erklärt werden und bedarf einer genaueren Analyse. Ersetzt man das Lösungsmittel durch Methoxypropionitril, so wurde eine Desorption der beiden Farbstoffe beim Befüllen der Solarzelle sichtbar. Dadurch ist zu erklären, dass  $I_{sc}$  deutlich geringer ist als bei den anderen Solarzellen. Allein bei dem Elektrolyten, bestehend aus Acetonitril und Valeronitril, wurde eine noch stärkere Desorption der beiden Farbstoffe sichtbar. Diese Probe weist dadurch auch den geringsten  $I_{sc}$  Wert in der Serie auf. Fügt man dem auf Acetonitril basierenden Elektrolyten nur etwas Ethylencarbonat oder Methoxypropionitril zu, so beobachtet man eine deutliche Steigerung von  $V_{oc}$  auf 0,63 V für ACN/EC und 0,61 V für ACN/MET. Zudem kommt es zu einer Verbesserung von FF von 74 % für reines Acetonitril auf 75 % für ACN/EC und 76 % für ACN/MET. Da der Elektrolyt ACN/MET außerdem auch einen höheren  $I_{sc}$  Wert von  $10,58 \text{ mA cm}^{-2}$  gegenüber ACN/EC mit  $10,02 \text{ mA cm}^{-2}$  aufweist, erreicht der Elektrolyt ACN/MET die höchste Effizienz von 4,95 % gegenüber ACN mit 4,62 %. Alle Kenndaten sind in Tabelle 4.7 zusammengestellt.

Die Unterschiede in der Photoelektrochemie zwischen den Proben wurden durch eine genaue Analyse der Rekombination an der Halbleiter/Elektrolyt-

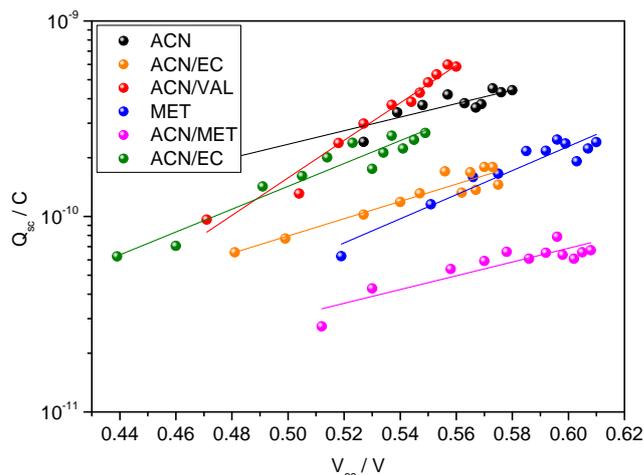


**Abbildung 4.39** – Chemische Kapazität und um die Zustandsdichte der Fallenzustände korrigierte chemische Kapazität.

Grenzfläche analysiert. Der Effekt der unterschiedlichen Lösungsmittel wird diskutiert. In Abbildung 4.39 ist die chemische Kapazität aller Proben gegen die Leerlaufspannung aufgetragen. Dabei ist zu sehen, dass je nach Elektrolyt deutlich unterschiedliche Steigungen in den chemischen Kapazitäten auftreten. Dadurch lässt sich zwischen den Proben der Unterschied in der Leitungsbandkante  $\Delta E_c$  nicht korrigieren, da eine Verschiebung der Kapazitäten auf ein gleiches Niveau nicht möglich ist. Aus der Steigung kann die Breite der Fallenzustände unter der Leitungsbandkante  $\alpha$  bestimmt werden. Die chemische Kapazität ist dabei wie folgt definiert.

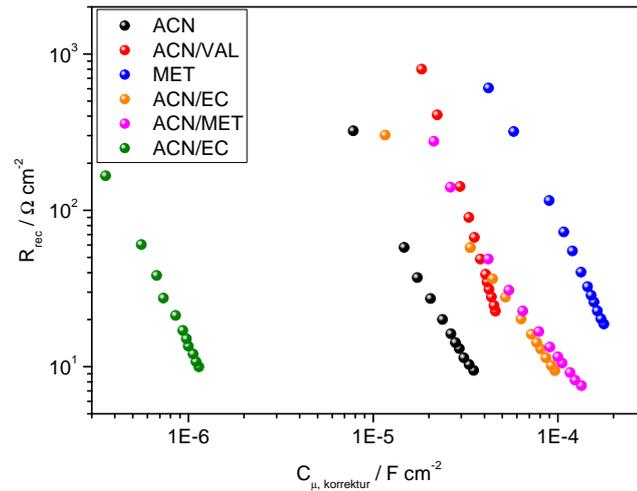
$$C_\mu = \alpha N_t \frac{e^2}{k_b T} \exp \left[ \alpha \frac{q V_f}{k_b T} \right] \quad (4.5)$$

Dabei ist  $N_t$  die Zustandsdichte der Fallenzustände im Halbleiter,  $V_f$  die innere Zellspannung,  $k_b$  die Boltzmannkonstante,  $T$  die Temperatur in Kelvin,  $e$  die Elementarladung und  $E_c$  die Position der Leitungsbandkante. Da bei der Korrektur von  $\Delta E_c$  angenommen wird, dass  $N_t$  für jede Probe identisch ist, können Fehler in der Auswertung auftreten. Rudolph et al. zeigten, dass  $N_t$  zwischen den Proben sehr stark schwanken kann und eine Korrektur bei großer Abweichung von  $N_t$  zwischen den Proben durchgeführt werden sollte [156]. Deshalb wurde  $C_\mu$  analog zu dem von Rudolph et al. beschriebenen Verfahren korrigiert.  $N_t$  wurde dabei durch die Ladungsmenge  $Q_{sc}$ , welche durch Integration von Stromtransienten gewonnen wurde, bestimmt.  $Q_{sc}$  galt dabei als Maß für  $N_t$ . Analog zu der Korrektur von  $C_\mu$  wurde eine Referenzprobe



**Abbildung 4.40** – Gespeicherte Ladungsmenge im Halbleiter aufgetragen gegen die dazugehörige Leerlaufspannung. Die Linien stellen lineare Fits dar zur Verdeutlichung des Verlaufs.

ausgewählt und die anderen Proben auf diese bezogen. In Abbildung 4.40 ist  $Q_{sc}$  gegen die Leerlaufspannung  $V_{oc}$  aufgetragen. Aus der Auftragung geht hervor, dass deutliche Unterschiede in  $Q_{sc}$  zwischen den Proben auftreten. Diese wurden auf ACN/EC als Referenzprobe angeglichen.  $C_{\mu}$  wurde um die ermittelten Faktoren korrigiert. Da stark unterschiedliche  $\alpha$ -Werte zwischen den Proben auftreten, ist eine Korrektur der Spannungen nicht möglich. Deshalb wurde der Rekombinationswiderstand  $R_{rec}$  gegen  $C_{\mu}$  aufgetragen (Abbildung 4.41), um Unterschiede zwischen den Rekombinationsraten zu verdeutlichen. Der Elektrolyt, basierend auf einer Mischung von Acetonitril/Ethylencarbonat (1:4), weist einen deutlich geringeren Rekombinationswiderstand als alle anderen Proben auf. Dies korreliert mit dem gemessenen Wert für  $V_{oc}$ , der auch am niedrigsten für diesen Elektrolyten ist. Bei der Verwendung von purem Acetonitril ist die Rekombination an der Grenzfläche deutlich gesenkt, da die Probe einen wesentlich größeren Rekombinationswiderstand aufweist. Durch den Einsatz von Valeronitril und Acetonitril wird eine weitere Verbesserung erzielt. Mit purem Methoxypropionitril wird dabei der größte Wert für  $R_{rec}$  erreicht. Da es mit diesem Lösungsmittel leider zur Desorption der Farbstoffe kommt, sollten stärker anbindende Farbstoffe mit zwei Ankergruppen getestet werden. Hierfür würden sich Tests mit DN91, DN216 und DN285 anbieten. Die Elektrolyte ACN/EC und ACN/MET weisen einen gegenüber reinem Acetonitril



**Abbildung 4.41** – Rekombinationswiderstand der mit unterschiedlichen Elektrolyten befüllten Solarzellen gegen die korrigierte chemische Kapazität aufgetragen.

erhöhten Rekombinationswiderstand auf, sodass sich beide Elektrolytkombinationen anbieten. Da Methoxypropionitril jedoch eine geringere Viskosität hat, bleibt dadurch der Serienwiderstand in der Solarzelle niedrig. Die erhaltenen Werte für  $R_{\text{rec}}$  korrelieren sehr gut mit den gemessenen Werten für  $V_{\text{oc}}$ , sodass die gemessene Leerlaufspannung im wesentlichen von  $R_{\text{rec}}$  in der Solarzelle abhängig erscheint. Der Füllfaktor der Solarzellen scheint durch die Viskosität und damit dem Serienwiderstand der Solarzellen beeinflusst zu werden. Da jedoch die Donornummer  $DN$  eines Lösungsmittels für eine mögliche Bandverbiegung an der Halbleiter/Elektrolyt-Grenzfläche verantwortlich ist, soll diese mit den Werten in Tabelle 4.8 diskutiert werden. Zudem soll überprüft werden, ob sich eine Veränderung zwischen den  $\beta$ -Werten durch die Variation der Lösungsmittel ergibt. Die Donornummer unterscheidet sich zwischen den unterschiedlichen Mischungen der Lösungsmittel nur geringfügig. Dadurch kann eine Bandverbiegung, verursacht durch ein Lösungsmittel mit einer hohen Donornummer, für die Erhöhung von  $V_{\text{oc}}$  ausgeschlossen werden. In der Tabelle 4.8 sind dabei die Donornummern der jeweils reinen Lösungsmitteln bei einer Mischung angegeben. Die Donornummer einer Mischung von Lösungsmitteln kann näherungsweise durch folgende Gleichung abgegeben werden.

$$DN = \sum N_i \quad (4.6)$$

Probe	Lösungsmittel	DN (kcal/mol)	Viskosität(cp)	$\alpha$	$\beta$
2	ACN	14,1	0,33	0,39	0,90
14.9	ACN/EC (4:1)	14,1-16,4	0,33-90	0,50	0,97
29.1	ACN/Val (85:15)		0,33-0,78	0,21	0,83
26.1	MET	16,1	1,1	0,33	0,81
24.9	ACN/MET (4:1)	14,1-16,1	0,33-1,1	0,60	0,97
8.15	ACN/EC (1:4)	14,1-16,4	0,33-90	0,34	0,82

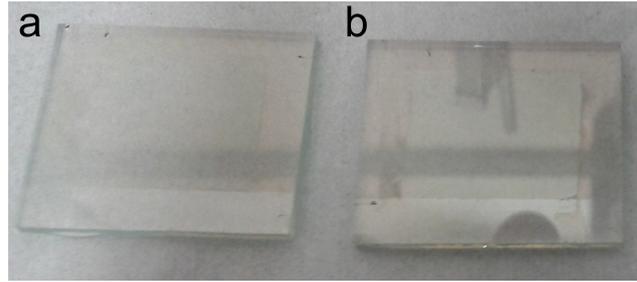
**Tabelle 4.8** – Eigenschaften der Lösungsmittel und alpha- und beta-Werte, ermittelt aus der Impedanzspektroskopie. Werte für DN und Viskosität entnommen aus [157].

Dabei kann über den Molenbruch  $N_i$  der einzelnen Komponenten die Donornummer angenähert werden. Die verwendeten Mischungen würden sich so noch weiter angleichen. Die ermittelten  $\beta$  Werte sind sehr groß, was daran liegen könnte, dass die Impedanzspektroskopie nicht unter variierendem Potential unter AM 1.5 Bedingungen durchgeführt wurde. Stattdessen wurde die Lichtintensität durch eine rote LED variiert und bei der entsprechenden Leerlaufspannung gemessen. Unter Leerlaufbedingungen können die Messdaten mit den Ergebnissen der IMVS-Messungen verglichen werden. Jedoch lässt sich anhand der Werte erkennen, dass die Mischungen der Lösungsmittel einen Anstieg von  $\beta$  bewirken.

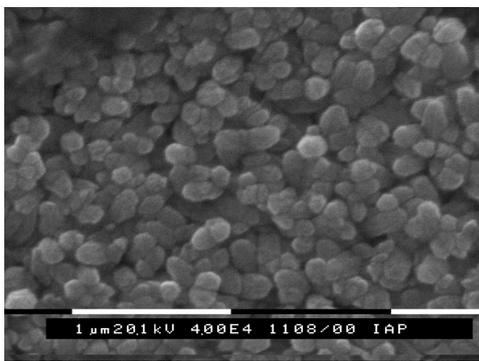
Zusammenfassend kann der Anstieg von  $V_{oc}$  durch den Anstieg von  $R_{rec}$  erklärt werden. Besonders die Mischung aus Acetonitril und Methoxypropionitril bringt eine deutliche Verbesserung der Solarzellenkenndaten. Da jedoch Valeronitril und Methoxypropionitril eine Desorption der Farbstoffe bewirkt, kann durch die Verwendung von zweiwertigen Farbstoffen der Photostrom noch verbessert werden. Entscheidend scheint sich die Donornummer des Elektrolyten auf den Ladungstransfer an der Grenzfläche Halbleiter/Elektrolyt auszuwirken. Elektrolyte mit großen Donornummer zeigen erhöhte  $V_{oc}$  Werte durch einen größeren Oberflächendipol.

## 4.5 Elektrochemische Abscheidung von kompakten ZnO-Blockadeschichten

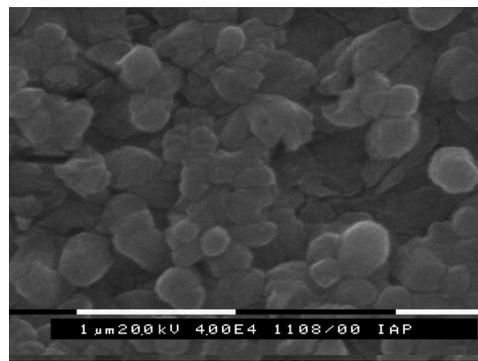
Für die Etablierung von Perowskitsolarzellen in der Arbeitsgruppe war es essentiell rissfreie blockierende ZnO-Schichten zur Verfügung zu haben. Obwohl in Zusammenarbeit mit Max Beu die elektrochemische Abscheidung soweit verbessert wurde, dass reproduzierbare ZnO-Schichten elektrochemisch abgeschieden werden konnten, erwies sich die elektrochemische Aktivierung dennoch als nicht zuverlässige Methode. Da für eine kompakte ZnO-Schicht die Keimbildungsrate auf dem Substrat essentiell ist, muss diese reproduzierbar gegeben sein. Die elektrochemische Aktivierung des FTO ist dabei von der Sauerstoffsättigung im Elektrolyten und der Vorbehandlung der FTO-Elektrode abhängig [131]. Dabei werden besonders die physikalischen Vorgänge bei der Aktivierung noch nicht weitreichend verstanden. Die Stromdichte zu Beginn einer elektrochemischen Aktivierung ist dabei von der Beschaffenheit des Substrats abhängig. Oft wird die Aktivierung für einen bestimmten Zeitraum durchgeführt und die jeweiligen Elektroden erreichen zu unterschiedlichen Zeitpunkten den Sättigungsstrom der Sauerstoffreduktion. Dies wirkt sich auf die Anzahl von Keimbildungszentren aus. Die resultierenden ZnO-Schichten weisen unterschiedliche Morphologien auf. Aus diesem Grund wurden alternative Methoden für die Aktivierung des ZnO in der Literatur gesucht. Oft wird dort eine dünne Schicht aus ZnO-Nanopartikeln oder Dünnschichten aus ZnO, hergestellt mittels chemischer Pyrolyse von Vorläuferverbindungen, verwendet. Da diese Verfahren sehr aufwendig sind, oder den Einsatz von hohen Temperaturen erforderlich machen, musste eine Alternative gefunden werden. Diese sollte keine hohen Temperaturen für die Aktivierung erfordern, und sie sollte nicht mehr Zeit als die elektrochemische Aktivierung benötigen. Diese Kriterien erfüllt eine chemische Aktivierung des FTO [158]. Auf der FTO-Oberfläche bildet sich eine dünne Schicht MnOOH, die als Kristallisationskeim während der Abscheidung dient. In der Abbildung 7 der Publikation ist ein FTO-Substrat neben einem mit MnOOH beschichteten Substrat dargestellt [158]. Auf den behandelten Substraten sieht man deutlich winzige Körner, die offenbar für die Keimbildung des ZnO hilfreich sind. Die Anzahl der Körner ist dabei von der Temperatur der Synthese und der Konzentration der eingesetzten Reaktanten abhängig. Durch



**Abbildung 4.42** – Bild von abgeschiedenen ZnO-Filmen auf elektrochemisch aktivierten FTO (a) und  $\text{KMnO}_4$  aktivierten FTO (b).



(a) chemisch aktiviert



(b) elektrochemisch aktiviert

**Abbildung 4.43** – Zwei unterschiedliche Blockierschichten die jeweils für 250 s elektrochemisch abgeschieden wurden.

die Aktivierung mit  $\text{KMnO}_4$  konnte eine gleichmäßige Keimbildung des ZnO gewährleistet werden. In Abbildung 4.42 sieht man zwei Substrate; ein Substrat, auf dem ZnO auf einem mit  $\text{KMnO}_4$  aktivierten Substrat abgeschieden wurde und ein Substrat, auf dem ZnO nach der elektrochemischen Aktivierung abgeschieden wurde. Im direkten Vergleich wirkt das chemisch aktivierten Substrate (b) wesentlich transparenter als das elektrochemisch aktivierte Substrat (a). Dies deutet darauf hin, dass auf Substrat (b) die ZnO-Schicht wesentlich homogener gewachsen ist als auf Substrat (a). Diese Annahme bestätigen auch Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop in Abbildung 4.43, wo zu sehen ist, dass auf einem aktivierten FTO-Substrat das ZnO homogener wächst. Da feinste Risse, die dennoch zur Kontaktbildung zwischen dem Perowskit und FTO ausreichen, nicht im Rasterelektronenmikroskop zu sehen sind, müssen Alternativen für die Prüfung als Blockierschicht gefunden werden [159]. Übli-

cherweise wird spiro-OMeTAD als p-Leiter für den Rückkontakt in festkörperbasierten Dünnschichtsolarzellen verwendet. Deshalb kann mit einer Schicht von spiro-OMeTAD, welches auf die Blockierschicht aufgebracht wurde, das Sperrverhalten der Blockierschicht getestet werden. Jedoch steht in Perowskitsolarzellen der Perowskit im direkten Kontakt mit der Blockierschicht. Da der Perowskit wesentlich leitfähiger als jeder organische Lochleiter ist, wirken sich kleinste Risse in der Blockierschicht negativ auf das Sperrverhalten der Blockierschicht aus. Deshalb ist spiro-OMeTAD durch seine molekulare Größe eher ungeeignet. Es kann nicht in die kleinsten Poren einer Blockierschicht eindringen und diese auf ihre Dichte prüfen. Zudem weist spiro-OMeTAD durch seine Dotierung an Luft und der daraus resultierenden, sich verändernden Kontakteinstellung am Rückkontakt einen weiteren Parameter auf, der schlecht zu kontrollieren ist und dadurch die Interpretation der Messergebnisse zusätzlich erschwert. Der Perowskit hingegen besteht aus ionischen Verbindungen, die in die kleinsten Poren eindringen können. Deshalb sollte ein möglichst kleines Molekül gefunden werden, das an der FTO-Elektrode elektrisch umgesetzt wird, jedoch nicht an der Blockierschicht. Hierfür eignet sich Kaliumhexacyanoferrat(II/III), das erfolgreich für den Nachweis von Löchern in  $\text{TiO}_2$  verwendet wurde [160, 161]. Cyclovoltammetrie erwies sich als eine effiziente Methode, wodurch selbst feinste Risse in der Blockierschicht nachgewiesen werden können. Es wurden  $\text{TiO}_2$ -Blockierschichten mit ZnO-Blockierschichten, welche durch die elektrochemische Abscheidung gefertigt wurden, verglichen um alle Schichten auf ihre Eignung zu testen. Dabei wurden unterschiedliche Verfahren gewählt, um die Schichten zu fertigen. Diese Verfahren werden im folgenden Kapitel näher vorgestellt.

#### 4.5.1 Aktivierung und elektrochemische Abscheidung von ZnO

Alle Substrate wurde wie in Kapitel 3.1 beschrieben gereinigt und anschließend für die Aktivierung mit  $\text{MnOOH}$  im Stickstoffstrom getrocknet. Die Substrate wurden anschließend, mit der FTO-Seite nach oben zeigend, in ein Glasgefäß mit Schraubverschluss gelegt. Das Gefäß wurde in ein  $85^\circ\text{C}$  heißes Ölbad eingetaucht. Nun wurde für eine Weile gewartet, dass die Substrate die glei-

che Temperatur erreichen. In das Gefäß wurden anschließend 100 mL einer 5 mM  $\text{KMnO}_4$ (Roth)-Lösung in Wasser gegeben und es wurden 200  $\mu\text{L}$  Butanol(Roth) hinzugeben. Nach 20 min Reaktionsdauer wurden die Substrate aus der Lösung entfernt und mit Wasser gespült. Um Agglomerate auf der Oberfläche zu entfernen wurden die Substrate für 1 min im Ultraschallbad in deionisiertem Wasser gereinigt. Alle Substrate wurden bis zu ihrer Verwendung in deionisiertem Wasser gelagert.

Die elektrochemische Abscheidung von ZnO wurde wie in Kapitel 3.1 beschrieben durchgeführt. Dabei wurden unterschiedliche Zeiten für die elektrochemische Abscheidung des ZnO untersucht. Die Abscheidung des ZnO fand dabei bei einem Potential von  $-1060\text{ mV}$  gegen Ag/AgCl in einer 0,1 M Lösung KCl mit 5 mM  $\text{ZnCl}_2$  statt. Als Gegenelektrode wurde ein Platindraht verwendet. Für die nicht aktivierten Substrate wurde für 15 min eine elektrochemische Aktivierung bei einem Potential von  $-1160\text{ mV}$  gegen Ag/AgCl durchgeführt. Das  $\text{ZnCl}_2$  wurde nach der Aktivierung hinzugegeben und die Abscheidung des ZnO anschließend fortgesetzt.

## 4.5.2 Herstellung von $\text{TiO}_2$ -Blockierschichten

Die Herstellung von  $\text{TiO}_2$ -Blockierschichten erfolgte auf zwei unterschiedliche Arten. Zum einen wurde eine Methode entwickelt, die dünne  $\text{TiO}_2$ -Blockierschichten mittels Schleuderbeschichtung ermöglichen sollte [67, 162]. Zum anderen wurde ein Synthese veröffentlicht, die es ermöglicht dünne Schichten von  $\text{TiO}_2$  bei  $100\text{ }^\circ\text{C}$  zu fertigen [163].

### Gesinterte $\text{TiO}_2$ -Blockierschichten

In zwei unterschiedlichen Schnappdeckelgläsern wurden jeweils 2,53 mL Ethanol(Roth) gegeben. Dabei wurde in ein Schnappdeckelglas 35  $\mu\text{L}$  2 M HCl(Roth) hinzugegeben. In das andere Schnappdeckelglas wurden 370  $\mu\text{L}$  Titanisopropoxid mittels einer Spritze hinzugefügt. Die erste Lösung wurde anschließend unter Rühren tropfenweise zur zweiten Lösung hinzugetropft. Die vereinten Lösungen wurden mittels eines Schleuderbeschichters bei 2000 rpm für 45 s auf die Substrate aufgeschleudert. Die Proben wurden auf einer Heizplatte 10 min bei  $150\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt und anschließend für 30 min im Röhrenofen bei  $450\text{ }^\circ\text{C}$



**Abbildung 4.44** – Probe die mittels Klebeband für die Cyclovoltammetrie maskiert wurde.

kalziniert. Da vermutet wurde, dass durch das Kalzinieren der Proben Risse im Film entstehen, wurden einige Proben in einer wässrigen Lösung aus 0,02 M  $\text{TiCl}_4$  bei  $70^\circ\text{C}$  für 10 min im Ölbad nachbehandelt. Bei der Nachbehandlung sollten die Risse durch amorphes  $\text{TiO}_2$  geschlossen werden. Anschließend wurden die Proben erneut bei  $500^\circ\text{C}$  im Röhrenofen kalziniert.

### Niedertemperatur- $\text{TiO}_2$ -Blockierschichten

In Schraubdeckelgläser wurde eine  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  Lösung  $\text{TiCl}_4$  in Wasser gefüllt. Die Substrate wurden mit der FTO-Seite nach obenweisend in die Schraubdeckelgläser gelegt. Die Schraubdeckelgläser wurden anschließend in einem Ölbad bei  $70^\circ\text{C}$  für 60 min erhitzt. Nach dem Erhitzen wurden die Substrate aus den Schraubdeckelgläsern entfernt und mit Wasser abgespült. Vor der Verwendung der Substrate wurden die Proben bei  $100^\circ\text{C}$  getrocknet.

### 4.5.3 Durchführung der Cyclovoltammetrie

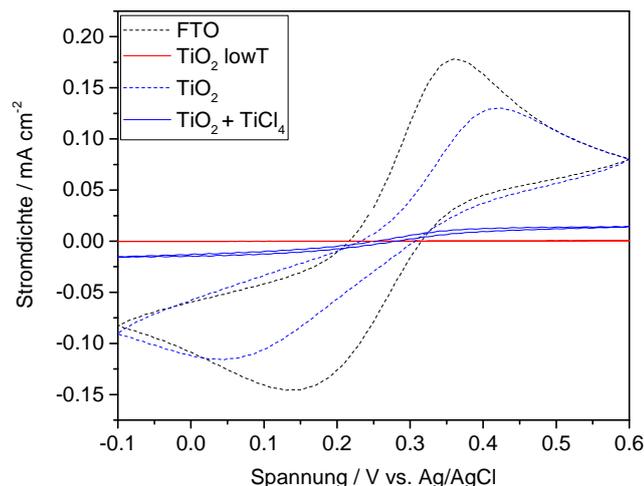
In ein Verpackungklebeband von Tesa wurde ein  $1 \text{ cm}^2$  großes Quadrat ausgeschnitten. Das so vorbereitete Verpackungklebeband wurde mittig auf die Blockierschicht geklebt. Ein typisches Substrat ist in Abbildung 4.44 zu sehen. Dadurch konnte sichergestellt werden, dass der Elektrolyt nur im Kontakt mit der  $1 \text{ cm}^2$  großen ausgeschnittenen Fläche war. Das Substrat wurde anschlie-

ßend in einen wässrigen Elektrolyten bestehend aus  $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$  Kaliumhexacyanoferrat(II),  $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$  Kaliumhexacyanoferrat(III) und  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  KCl eingetaucht. Neben Wasser wurde zusätzlich eine pH 11 Pufferlösung (Roth) als Lösungsmittel verwendet. Als Gegenelektrode kam ein Platinblech zum Einsatz. Als Referenzelektrode wurde eine RedRod-Referenzelektrode (Radiometer Analytical) verwendet. Das gemessene Potential wurde anhand der Redoxspannung des Kaliumhexacyanoferrat(II/III)-Redoxpaares korrigiert. Das Potential ist dabei pH-unabhängig und beträgt  $240 \text{ mV}$  gegen  $\text{Ag/AgCl}$  [160]. Die Messung wurde mit einem Iviumstat Potentiostat (Ivium Technologies) in einer Dreielektrodenanordnung durchgeführt. Für jede Probe wurden unterschiedliche Vorschubgeschwindigkeiten und mehrere Zyklen vermessen.

Das Flachbandpotential von  $\text{ZnO}$  beträgt in etwa  $-0,3 \text{ V}$  vs.  $\text{Ag/AgCl}$  bei pH 4,0 und variiert um ca.  $59 \text{ mV}$  pro pH Einheit [164–166]. Das pH-abhängige Flachbandpotential von Anatase  $\text{TiO}_2$  beträgt  $\varphi_{\text{FB}} = -0,36 \text{ V} - 59 \text{ mV} \cdot \text{pH}$  [167]. Daher ist das Redoxpotential von  $\text{FeCN}_6^{3-/4-}$  ausreichend positiv gegenüber dem Flachbandpotential von  $\text{ZnO}$  und  $\text{TiO}_2$ , um einen sperrenden Kontakt zu erzeugen.

### Cyclovoltammetrie an $\text{ZnO}$ - und $\text{TiO}_2$ -Blockierschichten

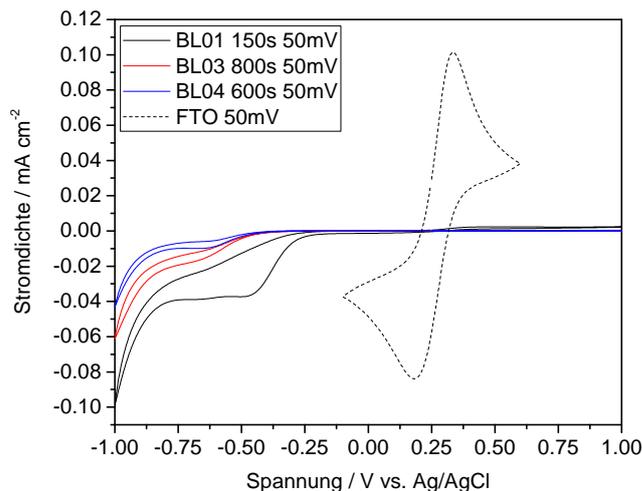
In Abbildung 4.45 ist das Cyclovoltammogram von FTO und unterschiedlichen  $\text{TiO}_2$ -Blockierschichten zu sehen. Anhand des FTO sind deutlich der Oxidations- und Reduktionspeak des Kaliumhexacyanoferrat(II/III) sichtbar. Die Probe  $\text{TiO}_2$ , welche durch Aufschleudern von Titanisopropoxid und anschließendem Sintern hergestellt wurde, zeigt noch eine gewisse Stromdichte mit dem Redoxpaar. Da die Peaklagen der Redoxpeaks deutlich vom Ursprung verschoben sind, sind kleine Bereiche vorhanden, wo der Elektrolyt Kontakt zum FTO hat. Die Verschiebung der Peaklagen lässt sich durch die verhinderte Diffusion der Redoxspezies zu der FTO-Elektrode hin erklären [160, 161]. Bei der mit  $\text{TiCl}_4$  nachbehandelten Probe ist das Blockierverhalten wesentlich ausgeprägter, sodass die Behandlung feine Risse in der Blockierschicht erfolgreich schließt. Die bei niedrigen Temperaturen hergestellte  $\text{TiO}_2$ -Schicht scheint das beste Blockierverhalten der  $\text{TiO}_2$ -Proben aufzuweisen. Hier ist im Vergleich zum FTO kein Stromfluss bei der Lage des Oxidations- und Reduktionspeaks erkennbar. Da die elektrochemische Abscheidung eine direkte Kris-



**Abbildung 4.45** – Cyclovoltammogramm von unterschiedlichen  $\text{TiO}_2$  Schichten verglichen mit FTO. Die Vorschubgeschwindigkeit betrug  $200 \text{ mV s}^{-1}$  und der pH-Wert der Lösung betrug 5,74.

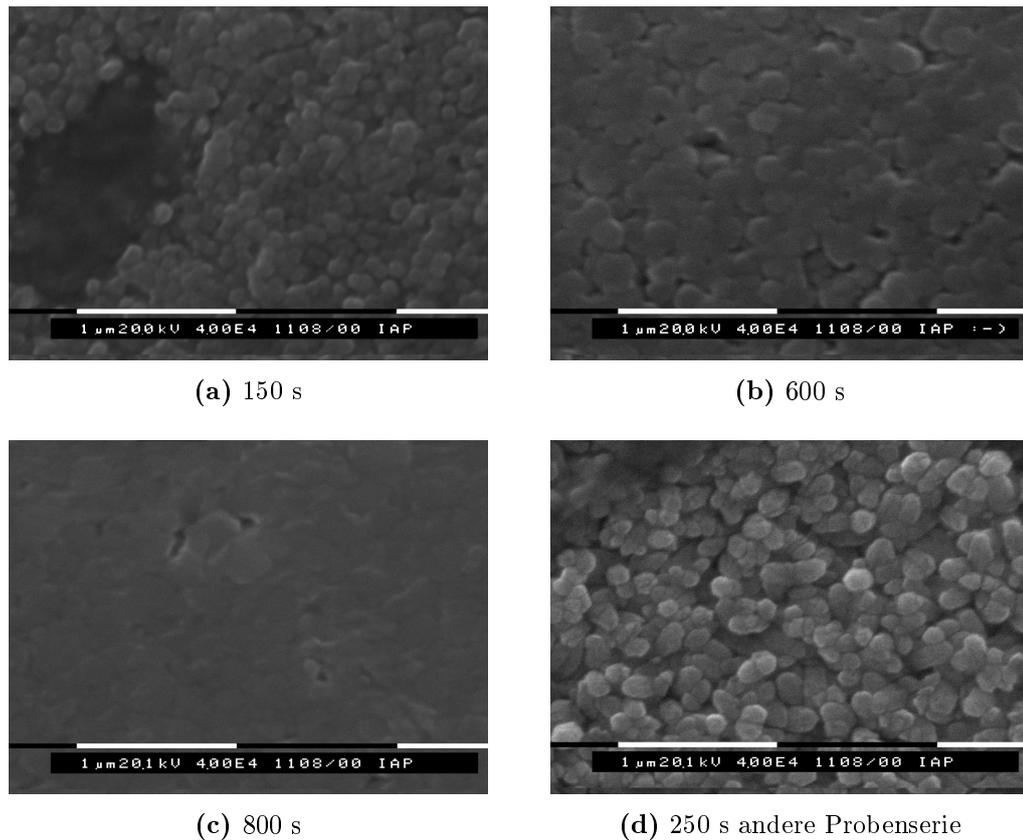
tallisation des ZnO auf elektrisch kontaktierten Flächen ermöglicht, sollte diese Methode ideal zur Erzeugung von Blockierschichten geeignet sein. In Abbildung 4.46 sind dabei die Cyclovoltammogramme von ZnO-Blockierschichten, abgeschieden für unterschiedlich lange Zeiten, zu sehen. Für alle der hier gezeigten ZnO-Blockierschichten konnte ein nahezu ideales Blockierverhalten nachgewiesen werden. Nur Probe BL01 zeigt bei den charakteristischen Lagen des Oxidations- und Reduktionspeaks des Kaliumhexacyanoferrats(II/III) eine geringe Austauschstromdichte. Deshalb sollte die elektrochemische Abscheidung des ZnO mindestens für 150 s durchgeführt werden. Für die Verwendung dieser Schichten in Perowskitesolarzellen wurde zur Sicherheit mit einer für 200 s abgeschiedenen Schicht Zellen gefertigt. Ein Anstieg der Stromdichte ist erst ab ca.  $-0,25 \text{ V}$  zu beobachten, was bei dem gemessenen pH-Wert von 5,74 etwa dem Flachbandpotential von ZnO entspricht.

Die Aktivierung des ZnO ist bei elektrochemisch abgeschiedenen Filmen der Schlüsselpunkt für eine kompakte Schicht. In einer weiteren Messreihe konnte trotz Aktivierung der FTO-Schichten kein blockierendes Verhalten festgestellt werden. Im direkten Vergleich beider Messreihen wurde deutlich, dass selbst feinste Kratzer auf dem FTO das Wachstum des ZnO maßgeblich stören können. In Abbildung 4.47 werden mehrere ZnO-Blockierschichten beider Messreihen verglichen. Dabei stammen die Proben (a-c) aus einer Messreihe.



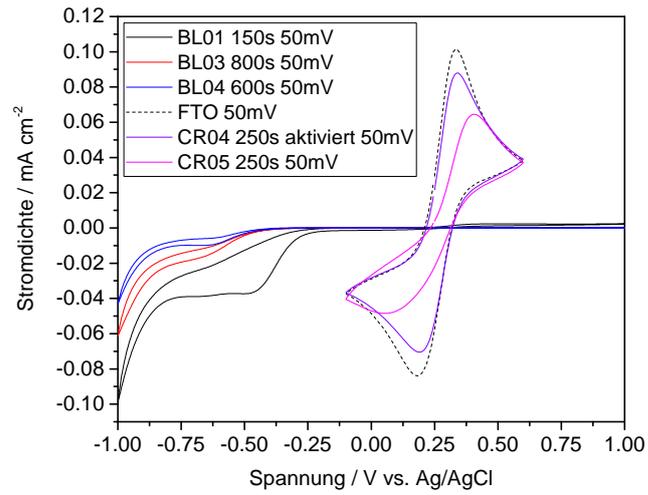
**Abbildung 4.46** – Cyclovoltammogramm von unterschiedlichen ZnO Schichten verglichen mit FTO. Die Vorschubgeschwindigkeit betrug  $50 \text{ mV s}^{-1}$  und der pH-Wert der Lösung betrug 5,74.

(d) stammt aus einer anderen Messreihe. Auffällig sind die größere Anzahl der Wachstumskeime der Proben (a-c) im Vergleich zu Probe (d). Hier sieht man, dass die Temperatur und Dauer der Aktivierung einen großen Einfluss auf die Anzahl der Keimbildungszentren hat und somit sehr wichtig für die erfolgreiche Fertigung einer Blockierschicht ist. Die Erhöhung der Abscheidendauer kann als Methode angesehen werden, um die Wahrscheinlichkeit für das Zusammenwachsen der Kristallisationskeime zu erhöhen. Vielleicht erscheint es auch lohnenswert die Konzentration des  $\text{ZnCl}_2$  zu erhöhen, um somit das laterale Wachstum der Kristallisationskeime zu beeinflussen. Die Cyclovoltammogramme in Abbildung 4.48 zeigen, dass die abgeschiedenen ZnO-Schichten keine blockierenden Eigenschaften aufweisen. Dies kann anhand der REM-Bilder in Abbildung 4.49 gut dargestellt werden, da einige Löcher in der ZnO-Schicht zu sehen sind. Dabei zeigt auch die ZnO-Schicht, welche auf einem aktivierten FTO abgeschieden wurde (CR04), kein blockierendes Verhalten. Die Schicht ohne eine Aktivierung weist sogar eine geringere Austauschstromdichte mit dem FTO auf als das aktivierte Substrat (CR05). Dies zeigt, dass das Zusammenwachsen der Kristallisationskeime der entscheidende Schritt für ein blockierendes Verhalten ist. Die hier dargestellten Ergebnisse zeigen, dass die elektrochemische Abscheidung von ZnO, bei sorgfältiger Kontrolle der chemischen Aktivierung, eine Methode darstellt, effektive Blockierschichten zu



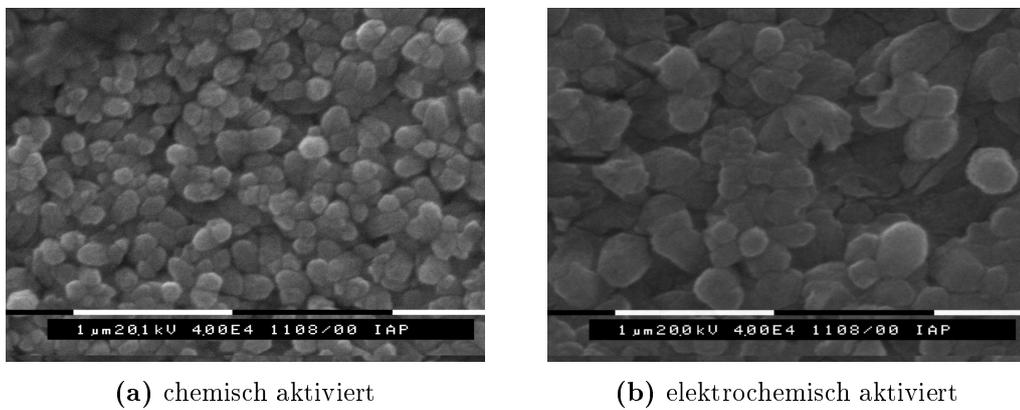
**Abbildung 4.47** – Vier unterschiedliche Blockierschichten die jeweils für 150 s, 250 s, 600 s und 800 s elektrochemisch abgeschieden wurden.

erstellen. Dies stellt die Grundlage für die Weiterentwicklung von Perowskit-solarzellen dar, die auf eine effektive Blockadeschicht angewiesen sind. Eine in Anwesenheit von Chloridionen abgeschiedene Blockierschicht ist wenig geeignet für die Verwendung in Perowskit-solarzellen [70]. Die Zersetzung des Perowskit erfolgt besonders schnell auf diesen Blockierschichten. Daher wurde in dieser Veröffentlichung eine zusätzliche Schicht ZnO aus einer nitratbasier-ten Abscheidung zur Passivierung verwendet. Diese zusätzliche ZnO-Schicht wächst sehr homogen und kann eventuelle Löcher in der vorhandenen ZnO-Schicht schließen. Diese Art der Passivierung wurde in der Probenserie nicht getestet. Jedoch stellt sie für die zukünftige Entwicklung von ZnO als Blockadeschicht einen wesentlichen Beitrag dar. Eventuell würde eine Abscheidung mit Perchlorat als Gegenion (4.2) einen ähnlichen Effekt bewirken. Diese Ansätze wurden allerdings im Kontext der Blockierschichten noch nicht weiter



**Abbildung 4.48** – Cyclovoltammogramme der beiden für 250 s abgeschiedenen Blockierschichten.

verfolgt.



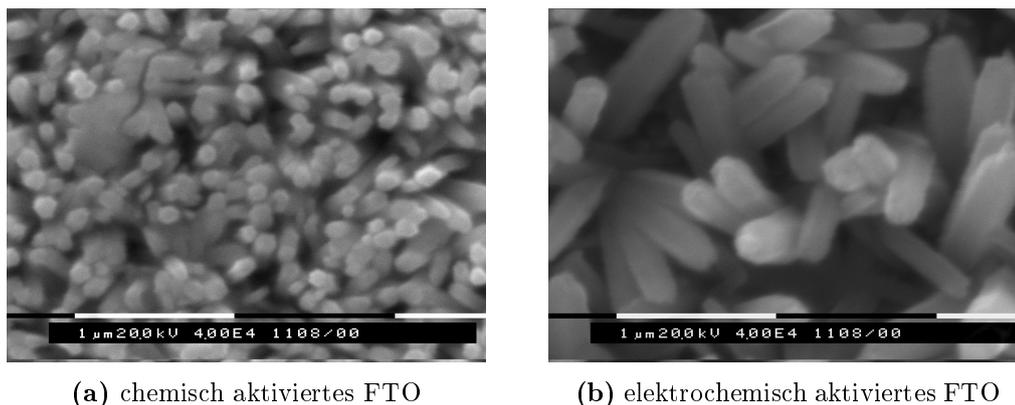
**Abbildung 4.49** – Zwei unterschiedliche Blockierschichten, die jeweils für 250 s elektrochemisch auf einem MnOOH aktivierten (1) und elektrochemisch aktivierten Substrat abgeschieden wurden (b).

## 4.6 Poröse Elektroden als effektiver Elektronen-ableiter in Perowskitsolarzellen

Da die Entwicklung der Perowskitsolarzellen von der festkörperbasierten Farbstoffsolarzelle ausging, wurde zu Beginn in diesem Forschungsfeld ausschließlich  $\text{TiO}_2$  als n-Leiter verwendet [27, 168]. Da  $\text{TiO}_2$  oft hohe Temperaturen für die Synthese einer kristallinen Schicht benötigt, eignet sich  $\text{ZnO}$ , da es bei moderaten Temperaturen kristallisiert. Mit der etablierten elektrochemischen Abscheidung von  $\text{ZnO}$  konnten kristalline Schichten unterhalb von  $100\text{ }^\circ\text{C}$  synthetisiert werden. Deshalb wurde gegen Ende dieser Arbeit ausgiebig die Kontaktphase Perowskit/ $\text{ZnO}$  erforscht. In diesem Kontext führten Michael Schäfer eine Bachelorthesis und Patrick Hofmann und Manuel Weiß eine Masterthesis in diesem Arbeitsgebiet durch. Gemeinsam wurden dabei die jeweiligen Ergebnisse diskutiert und ausgewertet.

### 4.6.1 $\text{ZnO}$ -Nanodrähte als Elektronenableiter in Perowskitsolarzellen

Die elektrochemische Abscheidung von  $\text{ZnO}$  ermöglicht es, durch die Wahl der  $\text{ZnCl}_2$ -Konzentration und der Abscheidetemperatur Nanodrähte auf einem FTO-Substrat abzuscheiden. Die offene Struktur eignet sich, um in den Zwischenraum Perowskit einzulagern. Dies ermöglicht, im Perowskiten erzeugte Ladungsträger effektiv abzuleiten. Da durch die Abscheidedauer die Länge der Nanodrähte beeinflusst werden kann, ist die elektrochemische Abscheidung eine interessante Methode zur Erzeugung von Nanodrähten. Dabei ist in Abbildung 4.50 der Unterschied zwischen einem mit  $\text{KMnO}_4$  aktivierten Substrat und einem nicht aktivierten Substrat dargestellt. Dabei ist für das Wachstum der  $\text{ZnO}$ -Nanodrähte die Keimbildung sehr wichtig. In Bild (a) sind wesentlich mehr Nanodrähte auf einem engeren Raum vorhanden. Die Nanodrähte haben dabei einen sehr geringen Durchmesser von  $(99 \pm 13)\text{ nm}$  und stehen vertikal zur Substratoberfläche. Das nicht aktivierte Substrat (b) weist deutlich weniger Nanodrähte pro Fläche auf. Die Nanodrähte sind zudem weniger orientiert gewachsen. Der Durchmesser beträgt  $(222 \pm 44)\text{ nm}$ . Die Aktivierung des Substrats zeigt also einen deutlichen Einfluss auf die Anzahl der Nanodrähte und



**Abbildung 4.50** – Rasterelektronenaufnahme von ZnO Nanodrähten: (a) abgeschieden auf  $\text{KMnO}_4$  aktivierten FTO und (b) auf nicht aktivierten FTO.

deren Orientierung auf dem Substrat. Dadurch war es möglich, den Abstand zwischen einzelnen Nanodrähten deutlich zu verringern. Dies sollte die Transportwege im Perowskiten verkürzen und so zu einem effektiveren Abtransport von Elektronen in der Solarzelle führen. Da für ZnO das Erhitzen der Perowskitschicht über  $70^\circ\text{C}$  nicht möglich ist, kann die Kristallinität des Perowskiten nicht verbessert werden. Durch Korngrenzen im Perowskiten verkürzen sich die Diffusionslängen der Ladungsträger deutlich, sodass die Ladungsträgertrennung durch eine poröse Matrix unterstützt werden muss.

#### 4.6.2 Passivierung der Nanodrähte mit ZnO abgeschieden aus Zinknitrat

Gegen Ende der Promotionsarbeit wurde eine Passivierung des elektrochemisch abgeschiedenen ZnO veröffentlicht, wodurch es möglich war effektive Solarzellen zu erstellen [70]. Diese Passivierung wurde für die hier beschriebenen Solarzellen übernommen. Die erste funktionierende Solarzelle mit ZnO wurde auf einer aus Nitrat abgeschiedenen Schicht ZnO hergestellt [72].

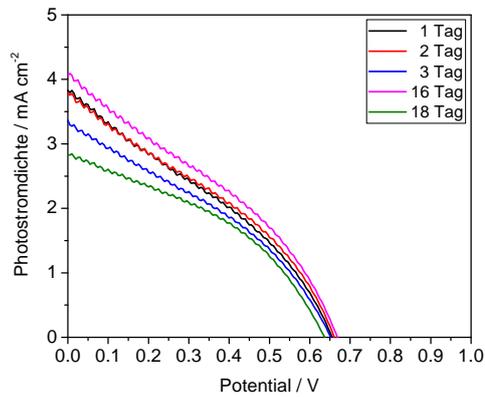
Die Passivierung der Nanodrähte wurde wie im experimentellem Teil beschrieben durchgeführt. Dabei wurde eine Zeitdauer von 20 s für die Abscheidung verwendet. Zur Sensibilisierung des ZnO wurde eine zweistufige Synthese für die Herstellung des  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  verwendet. Für die Umsetzung des  $\text{PbI}_2$  in  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  wurde eine Lösung von  $6\text{ mg mL}^{-1}$   $\text{PbI}_2$  in DMF verwendet.

Dadurch sollte die Größe der  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -Kristallite erhöht werden, um so die Diffusionslänge der Ladungsträger zu erhöhen und die Effizienz der Solarzelle zu steigern [169]. Aufgrund der mit Patrick Hofmann erarbeiteten Ergebnisse wurde als Lochleiter PTAA mit einem Goldkontakt zur Kontaktierung verwendet. Dieser Art des Zellaufbaus sollte mit in der Literatur bereits erfolgreich verwendeten Aufbauten verglichen werden.

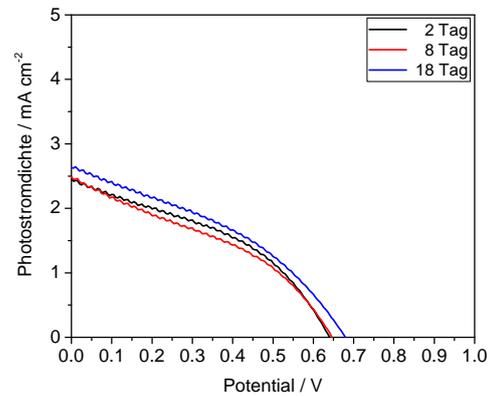
### Entwicklung der IU-Kennlinien im zeitlichen Verlauf

Mit Hilfe der zeitlichen Entwicklung der Kenndaten der Solarzellen sollte der zeitliche Verlauf der Kontakteinstellung an den Grenzflächen untersucht werden. Dies sollte Aufschluss geben, ob eine Lagerung der Proben in einer bestimmten Atmosphäre eine Veränderung der Zelleigenschaften bewirkt. Feuchtigkeit führt zur Degradation der Perowskitschicht. Dadurch wird die Funktion der Solarzelle zeitlich verändert. Spiro-OMeTAD benötigt allerdings Sauerstoff um eine Dotierung des Lochleiters zu gewährleisten.

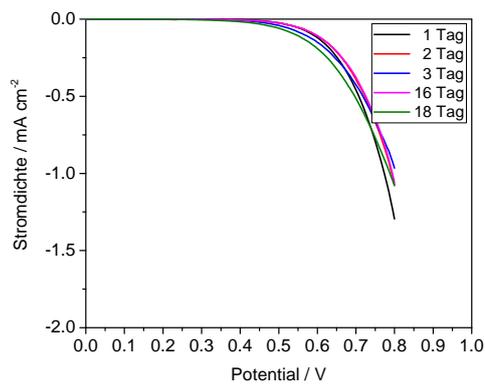
Zudem sollte untersucht werden, inwiefern die ZnO/Perowskit-Grenzfläche chemisch stabil ist. Die mit  $6 \text{ mg mL}^{-1}$   $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  umgesetzten  $\text{PbI}_2$ -Schichten erreichten nicht die von Zhang et al. erreichte Effizienz [70]. Mögliche Ursachen sollen anhand der in Abbildung 4.51 gezeigten IU-Kennlinien näher diskutiert werden. Der Aufbau der Zellen bestand aus einer Schichtfolge von FTO/ZnO/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /PTAA/Au. In Abbildung 4.51 sind die IU-Kennlinien einer Solarzelle zu sehen. Zuerst wurde die Solarzelle in Stickstoff gelagert und an verschiedenen Tagen die Hell- und Dunkelkennlinie vermessen (a,c). Dazu wurden die Solarzellen unter Stickstoffatmosphäre gelagert und nur zur jeweiligen Messung aus der Glovebox entfernt. Die Varianz des Photostroms kann nicht über eine Alterung der Zellen erklärt werden, da keine systematische Variation des Photostroms mit der Zeit auftritt. Die Schwankungen des Photostroms können durch Verdampfen von Rückständen der Lösungsmittel während der Präparation verursacht werden. Die Leerlaufspannung ist für alle Messungen nahezu identisch, sodass keine Veränderungen des Perowskiten bei der Lagerung unter Stickstoff festgestellt werden konnte. Betrachtet man sich den Verlauf der Dunkelkennlinien in (c), so korrelieren diese mit den Leerlaufspannungen der Hellkennlinien. Eine früher einbrechende Dunkelkennlinie weist dabei auf eine geringere Leerlaufspannung als bei der Hellkennlinie hin.



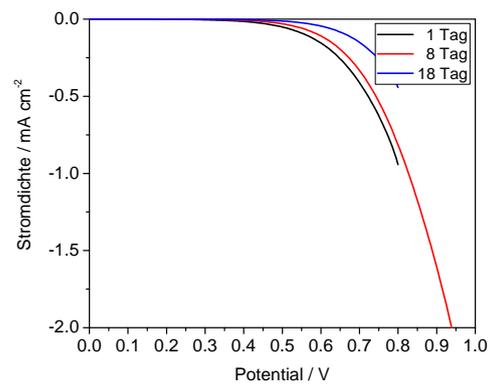
(a) IU-Kennlinien an Stickstoff gelagert



(b) IU-Kennlinien an Luft gelagert



(c) Dunkelkennlinien an Stickstoff gelagert



(d) Dunkelkennlinien an Luft gelagert

**Abbildung 4.51** – IU-Kennlinien eine Probe im zeitlicher Verlauf dargestellt. (a,c) IU-Kennlinien im zeitlichen Verlauf welche zwischen den Messungen unter Stickstoff gelagert wurden. (b,d) IU-Kennlinien im zeitlichen Verlauf welche zwischen den Messungen unter Luft gelagert wurden.

Da unter einer Lagerung in Stickstoff keine nennenswerten Veränderung zu sehen war, wurden die Solarzellen anschließend in trockener Luft in einem Exsikkator gelagert. In (b) sind dabei die Hellkennlinien an verschiedenen Tagen nach der Lagerung in Stickstoff zu sehen. Ausgehend von der letzten Messung in (a) ist der Kurzschlussstrom etwas gefallen. Dieser sinkt jedoch selbst nach 18 Tagen an Luft nicht weiter ab. Interessant bei der Lagerung an Luft ist, dass ein Anstieg der Leerlaufspannung zu beobachten ist. Dieser Trend wird durch das spätere Abknicken der Dunkelkennlinien unterstützt. Erklärt werden kann dies durch eine mögliche Photodotierung des Lochleiters, da auch diesem das Dotieragenz Li-TFSI, welches mit Sauerstoff reagiert, hinzugefügt wurde. Durch die Dotierung kommt es zu einem Absinken der Austrittsarbeit des Lochleiters, wodurch eine höhere Leerlaufspannung erreicht werden kann [90]. Eine andere Möglichkeit ist die Bildung von  $\text{PbI}_2$  durch die Degradation des Perowskiten. Das  $\text{PbI}_2$  kann zu einer Passivierung der Grenzflächen beitragen, sodass höhere Leerlaufspannungen durch die Verminderung der Rekombinationsreaktionen erreicht werden kann [170].

Diese Ergebnisse zeigen, dass mit PTAA als Lochleiter eine wesentliche Reduzierung der Degradation der Zellen möglich ist. Mit spiro-OMeTAD wurde von Hawash et al. die Bildung von Löchern im Lochleiter berichtet, wodurch es zu einer raschen Degradation des Perowskiten kommt [171]. Systematische Untersuchungen des Degradationsverhaltens beider Lochleiter liegen bisher in der Literatur noch nicht vor.

## 4.7 Planare Perowskitsolarzellen mit ZnO als elektronenselektive Schicht

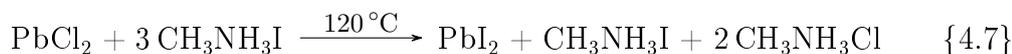
### 4.7.1 Zersetzung von $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ auf einer Schicht ZnO

Zu Beginn der Arbeit wurde auf einer elektrochemisch abgeschiedenen Schicht ZnO das gleiche experimentelle Vorgehen wie von Lee et al. getestet [27]. Dazu wurde wie im experimentellen Teil beschrieben, aus einer Lösung mit KCl und  $\text{ZnCl}_2$  eine Schicht ZnO für 10 min abgeschieden. Diese Schichten weisen eine Dicke von etwa 800 nm auf. Für die Aufbringung des Perowskiten wurde

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  und  $\text{PbCl}_2$  3:1 molar in DMF gelöst. Die Lösung wurde anschließend für 1500 rpm für 30 s aufgeschleudert und auf einer Heizplatte bei  $100\text{ }^\circ\text{C}$  45 min lang getrocknet. Alle diese Schritte wurden an Luft durchgeführt. Während der Trocknung fand eine Verfärbung von Weiß nach Gelb statt. Bei einigen Proben wurde der Film anschließend wieder weiß oder verfärbte sich schwarz. Die gewünschte Braunfärbung trat bei allen Proben nicht ein. Die Ausgangslösung wurde einige Male neu angesetzt. Doch diese Schritte führten nicht zum Erfolg. Die Luftfeuchtigkeit ist dabei essentiell für die Ausbildung des Perowskiten und sollte um 30 % liegen [172]. Erst in späteren Veröffentlichungen wurde auf die chemische Instabilität des Perowskiten hingewiesen [173, 174]. Eine weitere mögliche Erklärung ist die chemische Reaktivität des ZnO. Gegenüber Säuren ist ZnO nicht stabil und kann sich sehr leicht zersetzen. Die gewünschte Reaktion bei der Umsetzung der Ausgangsstoffe zum Perowskiten lässt sich wie folgt darstellen [175]:



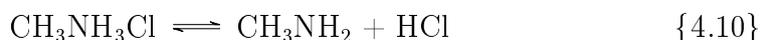
Diese Reaktion tritt allerdings nur unterhalb von  $120\text{ }^\circ\text{C}$  ein. Wird die Temperatur zu hoch gewählt kann sich auch  $\text{PbI}_2$  bilden [175]:



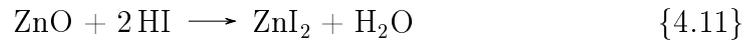
Das bei der Reaktion entstehende  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$  und  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  muss beim Erhitzen in die Gasphase übergehen. Bleiben Reste übrig, so ziehen die stark hygroskopischen Stoffe Wasser an, was wiederum eine Zersetzung des Perowskiten bewirken kann [176]:



Zudem kann sich das entstehende  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$  und  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  auch chemisch zersetzen. Bei erhöhten Temperaturen und Bestrahlung mit UV-Licht können sich folgende Produkte bilden [176]:



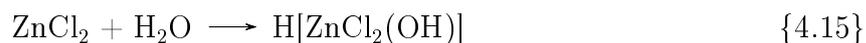
Die beiden entstehenden Säuren können mit ZnO reagieren. Dadurch bildet sich mehr Wasser, was eine Zersetzung der Perowskiten bewirkt:



Da  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$  und  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  eine Zersetzungstemperatur unter Stickstoff von jeweils  $226,7^\circ\text{C}$  und  $245^\circ\text{C}$  aufweisen, ist die Zersetzung der beiden Produkte eher unwahrscheinlich [177]. Jedoch kann das ZnO eine katalytische Wirkung auf die Zersetzungsreaktion haben, da die Bildung des Perowskiten auf FTO oder  $\text{TiO}_2$  kein Problem darstellt. Diese Ergebnisse brachten die Erkenntnis, dass mittels der von Lee et al. veröffentlichten Synthese ZnO als Elektrodenmaterial nur bedingt geeignet ist. Das ZnO würde eine Passivierung benötigen, was die Vorteile der einfachen Synthese zunichte machen würde. Zudem wurde nachgewiesen, dass sich  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  auch bei längerer Belichtung unter  $85^\circ\text{C}$  zersetzen kann [178]. Für  $\text{TiO}_2$  oder PEDOT:PSS hat das durch die Zersetzung entstehende HI keine schädliche Auswirkung. ZnO hingegen reagiert mit HI unter Bildung von  $\text{ZnI}_2$ , was zur Zerstörung der Solarzelle führt.

Die Prozesse, die beim Erhitzen zwischen einer ZnO/Perowskit-Grenzfläche ablaufen, werden bisher nicht vollständig verstanden. Zum damaligen Zeitpunkt gab es keine Veröffentlichungen, die dieses Thema behandelten.

Erst De Bastiani et al. untersuchten die Keimbildung von  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  auf ZnO und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , wo sie deutliche Unterschiede in der Morphologie des Perowskiten feststellten [179]. Zudem stellten sie fest, dass sich der Perowskit auf ZnO ohne Erhitzen ausbildete und 1 min bei  $100^\circ\text{C}$  ausreichend war für die vollständige Ausbildung des Perowskiten. Eine längere Heizdauer führte zur Zersetzung des Perowskiten. In einer detaillierteren Studie wird als mögliche Ursache die Reaktion von  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$  mit ZnO vorgeschlagen [180]:



Da nur das bei niedrigen Temperaturen synthetisierte ZnO zur Ausbildung des Perowskiten bei Raumtemperatur neigt, wird als mögliche Ursache die unterschiedliche Anzahl an Sauerstofffehlstellen im ZnO diskutiert. Diese sollen

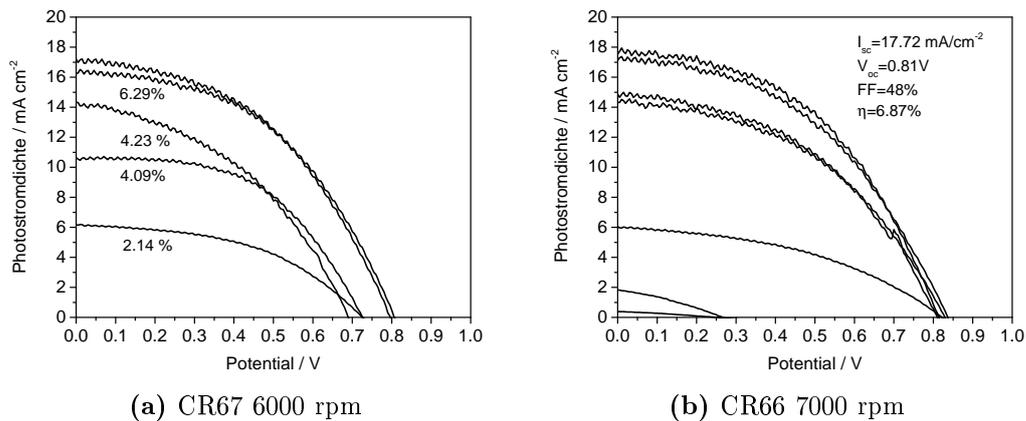
die Reaktivität des ZnO zusätzlich erhöhen. Diese Idee passt zu den Überlegungen, die in dieser Arbeit zu den Unterschieden der Gegenionen bei der elektrochemischen Abscheidung veröffentlicht wurden [96]. Die erhöhte Anzahl an Sauerstofffehlstellen kann auch die Ursache für die Dotierung des in Anwesenheit von Chloridionen abgeschiedenen ZnO sein. Demnach wäre das elektrochemisch abgeschiedene ZnO sehr reaktionsfreudig gegenüber  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ .  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  ist reaktionsträger gegenüber ZnO wegen der Elektronegativität der Verbindung [180].

#### 4.7.2 Sequentielle Abscheidung von $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

Erst durch eine weitere Veröffentlichung von Burschka et al. wurde ZnO wieder interessant [174]. In dieser Veröffentlichung wurde ein sequentielles Verfahren vorgestellt, wodurch es möglich war den Perowskiten bei geringeren Temperaturen zu synthetisieren. Dazu wurde in einem ersten Schritt  $\text{PbI}_2$  aus einer Lösung in DMF auf ein mesoporöses Netzwerk aus  $\text{TiO}_2$  aufgesponnen. Nach dem Trocknen der Schicht wurde der Perowskit durch die Interkalation von  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  aus Isopropanol hergestellt. Bei diesem Verfahren ist lediglich eine Temperatur von  $70^\circ\text{C}$  erforderlich, sodass das Verfahren auch problemlos für ZnO eingesetzt werden kann. Da bei dieser Methode selbst bei  $70^\circ\text{C}$  eine ausreichende Kristallisation des Perowskiten erreicht wurde, sollte getestet werden, ob auf das mesoporöse Netzwerk aus ZnO in weiteren Versuchen verzichtet werden kann.

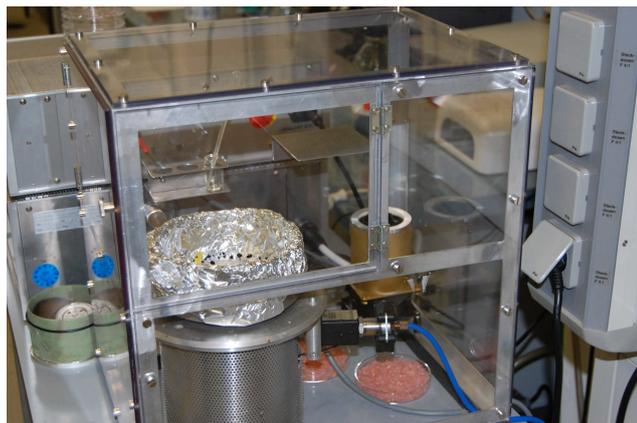
#### Sequentielle Abscheidung von $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ auf planaren Substraten

In Abbildung 4.52 sind dabei zwei IU-Kennlinien zu sehen, bei deren Darstellung das Verfahren von Burschka et al. angewendet wurde. Der Perowskit wurde dabei auf einer planaren Schicht von ZnO aufgebracht, die elektrochemisch aus einer Chlorid-haltigen Lösung für 10 min abgeschieden wurde. Als Lochleiter wurde spiroOMe-TAD mit einem Goldrückkontakt verwendet. Erst durch die Regulation der Luftfeuchtigkeit mittels einer Trockenbox konnten erfolgreich Zellen gefertigt werden. In der Trockenbox wurde die Temperatur auf  $70^\circ\text{C}$  eingestellt und mittels Kieselgel die relative Luftfeuchtigkeit auf etwa 30 % eingestellt. Das Aufschleudern des  $\text{PbI}_2$  und das Einlegen in die Lösung



**Abbildung 4.52** – IU-Kennlinien zweier planarer Perovskitsolarzellen mit ZnO als elektronenselektiver Schicht. Die Kennlinien wurden bei einer Belichtung von  $100 \text{ mW cm}^{-2}$  vermessen. Beide Proben unterscheiden sich durch die Aufschleudergeschwindigkeit des  $\text{PbI}_2$ .

von  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  wurde in dieser Trockenbox (Abbildung 4.53) durchgeführt. Da durch die hohe Umgebungstemperatur das Lösungsmittel beim Schleuderprozess schneller verdampfte, wurde die Umdrehungsgeschwindigkeit des Tellers bei Probe CR66 erhöht, um die Schichtdicke des  $\text{PbI}_2$  zu reduzieren. Die erste Messung der IU-Kennlinie lieferte einen Kurzschlussstrom von  $6,14 \text{ mA cm}^{-2}$  bei Probe CR67 und nur  $0,39 \text{ mA cm}^{-2}$  bei Probe CR66. Bei früheren Messungen wurde öfters festgestellt, dass eine Erwärmung eine leichte Verbesserung der Kenndaten bewirkt. Durch Zufall wurde festgestellt, dass eine Polarisierung der Proben bei  $-1 \text{ V}$  für  $300 \text{ s}$  im Dunkeln eine Verbesserung der Kenndaten bewirkt. Dieser Schritt wurde für beide Proben vor jeder Messung der Kennlinie erneut durchgeführt. Erst nach der fünften Behandlung fand eine Sättigung des Anstiegs der Solarzellenkenndaten statt. Für Probe CR67 konnten so ein Kurzschlussstrom von  $17,19 \text{ mA cm}^{-2}$ , eine Leerlaufspannung von  $0,80 \text{ V}$  und somit ein Wirkungsgrad von  $6,29\%$  erreicht werden. Für Probe CR66 mit dem etwas dünneren Film aus  $\text{PbI}_2$  wurden sogar ein Kurzschlussstrom von  $17,72 \text{ mA cm}^{-2}$ , eine Leerlaufspannung von  $0,81 \text{ V}$  und somit ein Wirkungsgrad von  $6,87\%$  erreicht. Aufgrund dieser guten Ergebnisse wurde von Patrick Hofman versucht diese Art der Zellproduktion zu reproduzieren. Leider konnte im Rahmen seines Vertiefungsmoduls diese Art der Zellpräparation nicht reproduzierbar etabliert werden. Auf einer  $\text{TiO}_2$  Blockierschicht konnten jedoch



**Abbildung 4.53** – Trockenbox für das Aufschleudern von Lösungen unter kontrollierbarer Atmosphäre.

reproduzierbar Zellen gefertigt werden [174]. Durch das Fehlen der mesoporösen Schicht aus  $\text{TiO}_2$  wurde allerdings nur eine Effizienz von 5,15 % erreicht. Es war ausgeschlossen, dass grundsätzliche Fehler bei der Präparation durchgeführt wurden. Zum damaligen Zeitpunkt waren die Ergebnisse, die für ZnO erreicht wurden, besser als andere auf ZnO basierende Perowskitesolarzellen. Im Vergleich zur aktuellen Literatur, wo eine vergleichbare Architektur mit elektrochemisch abgeschiedenen ZnO verwendet wurde, wird dort eine Zelle mit einem Kurzschlussstrom von  $11,4 \text{ mA cm}^{-2}$ , einer Leerlaufspannung von 0,89 V, einem Füllfaktor von 36 % und einem Wirkungsgrad von 3,69 % berichtet [70]. Damit ist die Präparation der Perowskitschicht bei erhöhten Temperaturen auch zum jetzigen Zeitpunkt noch ein interessanter Weg zur Synthese von Perowskitschichten. Da jedoch die sequentielle Abscheidung nach Burschka et al. für die Sensibilisierung von porösen Halbleiterelektroden entwickelt wurde, kann diese nicht so einfach für ein planares Zelldesign übertragen werden. Als Schlüsselpunkt gilt die vollständige Umsetzung des  $\text{PbI}_2$  zu  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . Diese ist, wie von Burschka berichtet, nur in einem porösen Netzwerk gegeben [181]. Für die vollständige Umsetzung werden mehrere Stunden benötigt, wobei sich jedoch der Perowskit in Isopropanol langsam auflöst [182]. Da Filme aus  $\text{PbI}_2$ , die aus einer Lösung von DMF aufgeschleudert worden sind, eine gewisse Porosität aufweisen, kann bei den obigen Proben vielleicht dennoch eine nahezu vollständige Umsetzung des  $\text{PbI}_2$  geglückt sein. Um diesen Ansatz erfolgreich etablieren zu können, muss die Porosität des  $\text{PbI}_2$  bei verschiedene

Temperaturen und Luftfeuchtigkeiten während des Aufschleuderns untersucht werden. In

### **4.7.3 Auswirkung der Polarisation des Perowskiten auf die Solarzellenkenndaten**

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Verbesserung der Solarzellenkenndaten durch Polarisation, die zum damaligen Zeitpunkt nicht erklärt werden konnten. Eine zuerst vermutete Einstellung der Kontakte durch die Dotierung des spiro-OMeTAD mittels Luftsauerstoff konnte ausgeschlossen werden. Erst die jüngste Literatur liefert Einblicke und mögliche Erklärungen für das beobachtete Verhalten [41, 183, 184]. Dabei ist die Wanderung von Iodid-Ionen im elektrischen Feld bestätigt [185]. Dadurch wird ein Dotierprofil erzeugt, wodurch die Ladungsträgertrennung in der Solarzelle verbessert wird. Dies ermöglicht die gezielte Dotierung der Perowskitschicht in Solarzellen und erklärt, warum manche Solarzellen erst nach einer Polarisierung funktionieren. Das Dotierprofil vor der Polarisierung hängt dabei stark von der verwendeten Synthese ab.

### **4.7.4 Verwendung der einstufigen Synthese von Bleiacetat mit Methyamoniumiodid**

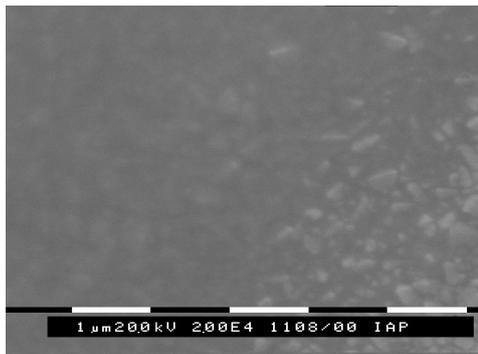
In aktuellen Veröffentlichung konnte durch die Verwendung von Bleiacetat anstelle von Bleiiodid die nötige Heizdauer auf 5 min gesenkt werden [177]. Diese für  $\text{TiO}_2$  entwickelte Synthese wurde deshalb für ZnO-basierte Perowskitsolarzellen getestet. Jedoch entfärbte sich die Perowskitschicht bereits nach einer dreiminütigen Heizphase bei  $100^\circ\text{C}$ . In Abbildung 4.54 (a,b) sind Proben zu sehen, die jeweils für 1 min und 3 min erhitzt wurden. Bereits nach wenigen Sekunden war ein intensiver Farbumschlag hin zu Braun zu beobachten. Der Farbumschlag von Braun nach Gelb geschah im gleichen Zeitraum. Auffällig ist, dass die Braunfärbung auf dem FTO erhalten blieb und keine Zersetzung des Perowskiten stattfand. Aufgrund dieser Beobachtungen wurde die Morphologie zu unterschiedlichen Zeitpunkten mit dem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Probe (a) wurde dabei für 30 min unter Stickstoffatmosphäre getrocknet. Anschließend fand kein Tempern der Probe statt. Der Film wies



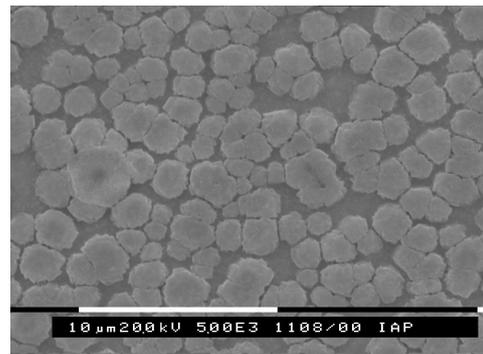
(a) 1min erhitzt



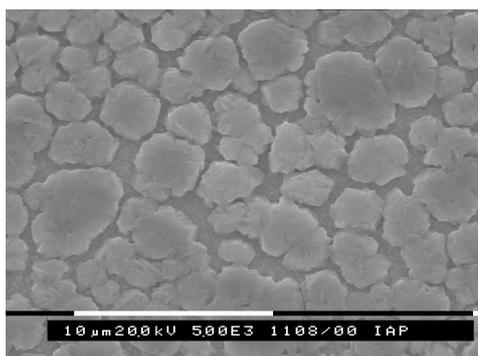
(b) 3min erhitzt



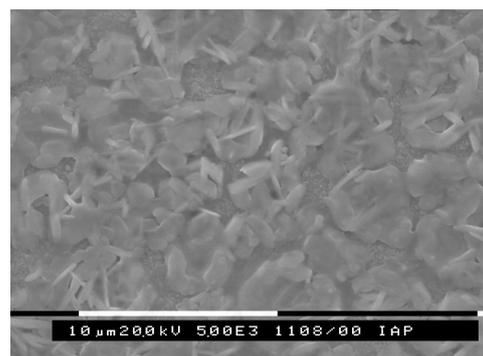
(c) nicht erhitzt



(d) 1min erhitzt



(e) 2min erhitzt



(f) 3min erhitzt

**Abbildung 4.54** – Zeitlicher Verlauf der Bedeckung einer ZnO-Schicht, welche bei 100°C unterschiedlich lang erhitzt wurde.

eine intensive Braunfärbung auf. Die Oberfläche zeigte nahezu keine Rauigkeit. Die Aufnahme wurde am Rand der Probe aufgenommen, sodass Kristalle des FTOs am rechten Bildrand zu sehen sind (a). Bereits nach 1 min Erhitzen bei 100 °C bilden sich Inseln von  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  aus (b). Zwischen diesen Inseln entstehen Risse, durch die der später aufgebrachte Lochleiter direkten Kontakt zu der Schicht aus ZnO hat. Dadurch lässt sich der nahezu nicht vorhandene Photostrom dieser präparierten Schichten erklären. Erhöht man die Heizdauer auf 2 min (c), so wachsen die Inseln an und die Risse nehmen an Größe zu. Bereits in dieser Schicht sieht man Nadeln, die auf das Vorhandensein von  $\text{PbI}_2$  hindeuten. Nach 3 min (d) lassen sich deutliche Nadeln erkennen, die auf die Bildung von  $\text{PbI}_2$  hindeuten. Unterstützt wird diese Interpretation durch die Gelbfärbung des Films. Um diese Art der Synthese von  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  verwenden zu können wären deutlich niedrige Prozesstemperaturen notwendig. Inwiefern der Perowskit bei diesen Temperaturen kristallisiert, konnte nicht geklärt werden und sollte in anschließenden Arbeiten untersucht werden.

## 4.8 Ideen und Schlussfolgerungen zur Verbesserung der Eigenschaften von Perowskitsolarzellen mit ZnO-Kontaktphase

Alle Arbeiten, die mit ZnO als n-Halbleiter durchgeführt wurden, zeigten eine deutliche chemische Instabilität des ZnO gegenüber einer Perowskit-Kontaktphase. Temperaturen oberhalb von 80 °C sollten vermieden werden, da ab dieser Temperatur die Degradation des ZnO besonders schnell abläuft. Daher können die für planare Zellen entwickelten Verfahren für  $\text{TiO}_2$  nicht so einfach auf ZnO übertragen werden. Die Synthese von  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  zeigt für planare Zellen aufgrund der verbesserten Kristallisation und der daraus resultierenden verbesserten Ladungsträgerdiffusionslängen erhöhte Effizienzen. Sie benötigt eine lange Heizdauer bei Temperaturen oberhalb von 80 °C und kann somit nicht für ZnO verwendet werden. Hoffnung besteht in der Synthese von  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  aus Bleiacetat und Methylammoniumiodid, wodurch die Heizdauer stark verringert werden kann [177]. Durch die niedrigere Sublimationstemperatur von Methylammoniumacetat gegenüber Methylammoni-

umiodid und Methylammoniumchlorid ist es eventuell möglich bei niedrigeren Temperaturen für längere Zeitdauern zu erhitzen. Bei in dieser Arbeit durchgeführten Versuchen erwies sich eine Heizdauer von 5 min bei einer Temperatur von 100 °C als zerstörend für das ZnO. In weiterführenden Arbeiten sollte jedoch diese Methode bei niedrigeren Temperaturen getestet werden. Eventuell kann das Erhitzen unter Vakuum in Erwägung gezogen werden. Die Morphologie solcher Schichten sollte vor der Verwendung als Absorberschicht in einer Solarzelle auf die Bedeckung hin untersucht werden. Die in der Literatur vorgestellten Konzepte für ZnO basieren alle auf der zweistufigen Synthese des  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  [69–72, 180, 186–190]. Mit dieser Methode konnte auch für elektrochemisch abgeschiedenes ZnO Effizienzen von 6,87 % erreicht werden. Dies zeigt, dass durch die gezielte Anpassung der Synthese für ZnO ebenfalls gute Effizienzen erreicht werden können.



# Kapitel 5

## Fazit und Ausblick

Zu Beginn der Promotion war elektrochemisch abgeschiedenes ZnO bereits ein etabliertes Elektrodenmaterial für DSCs. Die Forschung basierte hauptsächlich auf der Entwicklung neuer Farbstoffe, die ein möglichst breites Absorptionsspektrum im sichtbaren Bereich des Lichtes aufweisen sollten. Besonders aktiv in diesem Forschungsfeld war die Arbeitsgruppe um T. Yoshida, die zahlreiche Veröffentlichungen zu verbesserten Indolinfarbstoffen publizierte [155, 191–193]. Die Entwicklung war hauptsächlich auf die Verbesserung der Effizienz dieser Art von Solarzellen konzentriert, da Zellen basierend auf elektrochemisch abgeschiedenem ZnO in den Effizienzen den TiO<sub>2</sub>-basierten Zellen unterlegen waren. Die grundsätzlichen Dynamiken, die an der Grenzfläche zwischen Halbleiter und Farbstoff ablaufen, waren zu diesem Zeitpunkt noch nicht untersucht worden. Die in dieser Arbeit durchgeführten zeitaufgelösten spektroskopischen Messungen konnten beitragen diese Lücke zu schließen. Dabei wurde zu Beginn die Photodynamik des Sensibilisators D149 untersucht, welcher als Quasi-Standard für die Sensibilisierung von elektrochemisch abgeschiedenem ZnO angesehen werden kann. Es zeigte sich, dass eine ultraschnelle Injektion aus dem angeregten Zustand des Farbstoffmoleküls in das Leitungsband des Halbleiters stattfindet. Damit kann D149 als sehr effektiver Sensibilisator für ZnO angesehen werden. Die Injektion findet dabei im Bereich von Femto- bis Picosekunden statt. Zuerst kann von einer direkten Injektion der Ladungsträger in das Leitungsband des Halbleiters ausgegangen werden. Jedoch ist auch die Injektion in Oberflächen- und Fallenzustände des Halbleiters möglich. Diese geschieht auf deutlich längeren Zeitskalen. Da die

Relaxation des angeregten Farbstoffmoleküls in den Grundzustand mit 300 ps bestimmt wurde, steht sie in direkter Konkurrenz zur langsamen Injektion der Ladungsträger. Die langsamere Injektion in ZnO gegenüber TiO<sub>2</sub> kann so als eine Ursache für die niedrigeren Effizienzen der auf ZnO basierenden DSCs gedeutet werden. Dies kann auch durch die energetisch schwache Kopplung der Orbitale des Sensibilisators mit dem ZnO erklärt werden. In vielen Versuchen wurde beobachtet, wie sich der Sensibilisator von der Oberfläche des Halbleiters löst, weshalb eine sehr schwache Anbindung des Sensibilisators wahrscheinlich ist. Damit wird auch die energetische Überlappung zwischen Sensibilisator und ZnO beeinflusst. Diese Ergebnisse führten dazu, dass in einer folgenden Studie Sensibilisatoren mit zwei Ankergruppen verwendet wurden. In der Photoelektrochemie zeigten diese Indolinfarbstoffe durch die unterschiedliche Länge ihrer Ankergruppen sich verändernde Kurzschlussströme. Dabei wies DN91 den höchsten Photostrom in der Probenserie auf. In der Masterarbeit von Felix Fiehler und den Untersuchungen von Jane Falgenhauer konnte eine Abhängigkeit der photovoltaischen Kenndaten von der Kettenlänge beobachtet werden. Daher wurden diese Farbstoffe spektroskopisch auf ihre Injektionsdynamiken hin untersucht. Aus den Ergebnissen wurde deutlich, dass sich die Injektionsdynamiken mit der Kettenlänge der Ankergruppe deutlich verändert. Für kürzere Kettenlängen wurde eine schnellere Zeitkonstante  $\tau_1$  festgestellt. Zudem konnte anhand der relativen Änderung der Amplitude der Messsignale gezeigt werden, dass ein wesentlich größerer Anteil der angeregten Elektronen direkt in das Leitungsband des Halbleiters injiziert wird. Die Injektionszeiten in die Fallenzustände wiesen dabei keine Abhängigkeit von der Kettenlänge auf. Deutliche Unterschiede konnten jedoch in der relativen Änderung der Amplituden der Messsignale festgestellt werden. Durch diese Ergebnisse wurde deutlich, dass die molekulare Kopplung des Sensibilisators eine entscheidende Rolle auf die Injektionsdynamiken in den Halbleiter hat. Durch diese Weiterentwicklung der Farbstoffe wurde ein wesentlicher Beitrag zur Stabilität der Anbindung der Farbstoffe gewonnen. Für die weiteren Untersuchungen der Injektionsdynamiken wurde an der Universität Stellenbosch das Setup soweit erweitert, dass nun auch freie Elektronen im ZnO durch die Absorption im infraroten Bereich des Lichtes detektiert werden können. Dies ermöglicht in zukünftigen Arbeiten beide Injektionszeiten noch genauer zu

separieren, um festzustellen, inwiefern die injizierten Elektronen als freie Ladungsträger im Leitungsband des Halbleiters erscheinen oder in Fallenzuständen gefangen werden. Zum jetzigen Zeitpunkt scheinen die Indolinfarbstoffe mit zwei Ankergruppen die besten Sensibilisatoren für elektrochemisch abgeschiedenes ZnO zu sein. Die Studie zur elektrochemischen Abscheidung von ZnO in Gegenwart von unterschiedlichen Gegenionen brachte neue Erkenntnisse über die Defektdichte des elektrochemisch abgeschiedenen ZnO. Mithilfe der fs-TAS wären auch hier neue Erkenntnisse möglich, inwiefern die Fallen im Halbleiter die Injektionsdynamik beeinflussen, und ob durch die Änderung des Gegenions bei der elektrochemischen Abscheidung die schnelle Injektion in das Leitungsband des Halbleiters begünstigt werden kann. In dieser Studie zeigte sich auch, dass die Rekombinationsrate an der Grenzfläche zwischen Halbleiter und Elektrolyt durch die Anzahl der Defekte im ZnO maßgeblich beeinflusst wird. So ließ sich schlussfolgern, dass durch den Einsatz von Perchlorat als Gegenion bei der elektrochemischen Abscheidung weniger Defekte im ZnO entstehen. Letztendlich konnte aber nicht nachgewiesen werden, dass eine Dotierung des ZnO mit Chlorid bei der elektrochemischen Abscheidung in Anwesenheit von Chloridionen auftritt. Am wahrscheinlichsten ist, dass durch die Wahl des Gegenions die Anzahl der Sauerstofffehlstellen im ZnO bei der elektrochemischen Abscheidung beeinflusst wird.

Ausgehend von diesen Untersuchungen wurde versucht die Oberfläche des ZnO gezielt zu verändern, um die Rekombinationsdynamik zu beeinflussen. Durch die chemische Veränderung der ZnO-Oberfläche mit Ammoniak konnte keine nennenswerte Verbesserung erzielt werden. Veränderungen in der Breite der Fallenverteilung unterhalb der Leitungsbandkante des ZnO waren zwar sichtbar, doch scheinen diese Veränderungen sich nicht maßgeblich auf die Effizienz der Solarzellen auszuwirken.

Eine Oberflächenbehandlung mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  brachte eine deutlich geringere Rekombinationsrate der injizierten Ladungsträger hervor. Da auch die Farbstoffadsorption unter dieser Behandlung litt, konnte keine Verbesserung in der Effizienz der Solarzellen erreicht werden. Dennoch stellt diese Behandlung im aktuellen Kontext der Perowskitsolarzellen einen entscheidenden Beitrag dar, wie die Defektdichte von Sauerstofffehlstellen gezielt beeinflusst werden kann.

Untersuchungen zur chemischen Stabilität von mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  behandeltem ZnO

mit Perowskit sollten durchgeführt werden. Eventuell ist es mit dieser Methode möglich das ZnO chemisch zu stabilisieren und so effektive Perowskitsolarzellen zu fertigen.

Da auch der Elektrolyt in DSCs eine entscheidende Rolle für den Ladungstransfer an der Halbleiter/Elektrolyt-Grenzfläche spielt, wurde eine Variation verschiedener Lösungsmittel für den Elektrolyten getestet. Hier zeigte sich, dass der bisher verwendete Elektrolyt, bestehend aus einer Mischung von 4:1 Ethylencarbonat/Acetonitril, ein Problem in der Diffusion des Redoxpaares aufgrund der hohen Viskosität darstellt. Durch den Einsatz von Methoxypropionitril anstelle von Ethylencarbonat konnte dieses Problem umgangen werden. Besonders der Einsatz von Valeronitril und Methoxypropionitril scheinen die Rekombinationsrate zu vermindern, wodurch höhere Leerlaufspannungen erzielt werden können. Beide Lösungsmittel neigen aber zur Desorption von Farbstoffen mit nur einer Ankergruppe. Deshalb sollte in diesem Kontext der Einsatz von zweiankerigen Farbstoffen untersucht werden. Aufgrund der Ergebnisse in dieser Studie ist mit einer deutlichen Verbesserung der Solarzellenkenndaten unter Verwendung der optimierten Elektrolyte zu rechnen.

Die Nutzung der Perowskitsolarzellen stellte neue Anforderungen an das elektrochemisch abgeschiedene ZnO dar. Zu Beginn dieser Untersuchungen konnte nicht sichergestellt werden, ob die Schichten, welche durch die elektrochemische Abscheidung gefertigt wurden, wirklich ein blockierendes Verhalten für den Lochleiter darstellten. Deshalb wurde die Keimbildung des ZnO durch eine zusätzliche Keimschicht aus MnOOH verbessert, wodurch reproduzierbar glatte ZnO-Schichten elektrochemisch abgeschieden werden konnten. Mithilfe der Cyclovoltammetrie konnte gezeigt werden, dass durch diese Methode kompakte Schichten erstellt werden können. Dies war eine Grundvoraussetzung für die Entwicklung von Perowskitsolarzellen basierend auf ZnO. Im Laufe des Projekts zeigte sich, dass ZnO gegenüber dem Perowskiten eine chemische Instabilität aufwies. Dadurch war bei allen Prozessen, die eine Temperatur von 100 °C benötigen, eine Zersetzung des Perowskiten zu  $\text{PbI}_2$  zu beobachten. In diversen Projekten konnte kein Verfahren entwickelt werden, um das ZnO zu stabilisieren. Durch eine zweistufige Synthese des  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  ist es jedoch möglich funktionierende Perowskitsolarzellen auf Basis von ZnO zu fertigen. Als mögliche Ursache wurde der Überschuss von Methylammoniumsalzen dis-

kutiert, die als Produkt entstehen und durch das Tempern abdampfen sollen. Als besonders aussichtsreich kann die Synthese von  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  über eine Acetatroute angesehen werden. Da Methylammoniumacetat sehr leicht verdampft, kann die Kristallisation des Perowskiten auch bei niedrigeren Temperaturen durchgeführt werden. Dies sollte in weiterführenden Arbeiten untersucht werden. Für die Etablierung von planaren Perowskitschichten ist die Synthese über einen einstufigen Prozess unersetzlich, da nur mit dieser Synthese hoch kristalline Filme erzeugt werden konnten. Diese sind für große Ladungsträgerdiffusionslängen unersetzlich und stellen die Grundvoraussetzung für planare Zellen dar. Bis zum jetzigen Stand wurden alle auf ZnO basierend Perowskitsolarzellen in der Literatur mit einer zweistufigen Synthese präpariert. Auch in den hier durchgeführten Arbeiten zeigte diese Syntheseroute die besten Ergebnisse, da keine hohen Temperaturen benötigt werden. Jedoch funktioniert die Interkalation von  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  in  $\text{PbI}_2$  nur für dünne Filme. Daher wurden bisher immer poröse Systeme verwendet. Weiterführende Arbeiten sollten sich mit der Benetzung des  $\text{PbI}_2$  auf ZnO auseinandersetzen, da die vollständige Bedeckung eine entscheidende Rolle spielt. Die für DSCs entwickelten Oberflächenbehandlungen können dabei eine hilfreiche Rolle spielen und zur Verbesserung von Perowskitsolarzellen basierend auf ZnO beitragen. Laserspektroskopie kann entscheidende Einblicke in die Ladungsträgerseparation liefern. Erste Ergebnisse wurden zum Ende dieser Promotionsarbeit erreicht.



# Anhang A

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die mich über die Dauer dieser Arbeit unterstützt haben und zum erfolgreichen Abschluss beigetragen haben.

- Prof. Dr. Derck Schlettwein für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die Möglichkeit meine Dissertation in seiner Arbeitsgruppe anzufertigen. Die zahlreichen Gespräche und die exzellente Betreuung haben maßgebend zum Erfolg beigetragen.
- Prof. Dr. Bernd Smarsly für die Bereitschaft für die Begutachtung dieser Arbeit.
- Silvia Schmandt für die Hilfe und Beantwortung von Fragen zum Aufbau von wissenschaftlichen Apparaturen und für die Bereitstellung von Chemikalien und Laborgeräten.
- den Mitarbeitern der Feinmechanikwerkstatt und der Elektronikwerkstatt für die schnelle Umsetzung von Plänen und die schnelle Fertigung diverser Messaufbauten.
- Dr. Max Beu für die sehr produktive und durch Interesse geprägte Zusammenarbeit, wodurch viele Probleme gemeinsam gelöst werden konnten.
- Allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der AG Schlettwein für die stets freundliche Arbeitsatmosphäre, die große Hilfsbereitschaft und Spaß auch neben der Arbeit.

- Dr. Klaus Peppler für die Unterstützung am Rasterelektronenmikroskop.
- Allen Studenten für die gute Zusammenarbeit.

# Anhang B

## Chemikalienliste

In B.1 sind die verwendeten Chemikalien sowie deren Hersteller und Reinheiten aufgeführt. Darüber hinaus wurde deionisiertes Wasser mit einer spezifischen Leitfähigkeit von  $2,34 \mu\text{S cm}^{-1}$  bei  $22,3^\circ\text{C}$  eingesetzt.

Bezeichnung	Formel	Hersteller	Reinheit
Aceton	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	Roth	$\geq 99,8\%$
Acetonitril	$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$	Roth	$\geq 99,9\%$
Bleichlorid	$\text{PbCl}_2$	Sigma-Aldrich	$> 98\%$
Bleiiodid	$\text{PbI}_2$	eigene Herstellung	—
Chlorbenzol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	Sigma-Aldrich	$\geq 99,5\%$
D131	$\text{C}_{35}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$	Chemicrea	—
D149	$\text{C}_{42}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_3$	Chemicrea	—
Diethylether	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	Roth	$\geq 99,5\%$
Dimethylformamid	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$	Aldrich	$\geq 99,8\%$
Dimethylsulfoxid	$\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$	Roth	$\geq 99,8\%$
DN91	$\text{C}_{42}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}_3$	Chemicrea	—
DN216	$\text{C}_{46}\text{H}_{41}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}_3$	Chemicrea	—
DN285	$\text{C}_{51}\text{H}_{51}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}_3$	Chemicrea	—
DN350	$\text{C}_{46}\text{H}_{45}\text{N}_5\text{O}_4\text{S}_2$	Chemicrea	—
EosinY	$\text{C}_{20}\text{H}_6\text{Br}_4\text{Na}_2\text{O}_5$	Sigma-Aldrich	$\geq 85\%$
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	Roth	$\geq 99,8\%$
FK102	$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{CoF}_{18}\text{N}_9\text{P}_3$	Lumtec	$> 99\%$
Gold	Au	Alfa Aesar	99,95%
Iod	$\text{I}_2$	Scharlau	$\geq 99,8\%$
Iodwasserstoffsäure, 57%	HI	Alfa Aesar	—
Isopropanol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	Roth	$\geq 99,8\%$
Isopropanol, wasserfrei	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	Alfa Aesar	$\geq 99,5\%$

**Tabelle B.1** – Verwendete Chemikalien, deren Hersteller und Reinheiten.

Bezeichnung	Formel	Hersteller	Reinheit
Kaliumchlorid	KCl	Sigma-Adrich	99,5 %
Kaliumpermanganat	KMnO <sub>4</sub>	Roth	≥ 99 %
Li-TFSI	CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> NLiSO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	Aldrich	99,95 %
Lithiumperchlorat	LiClO <sub>4</sub>	Sigma-Aldrich	≥ 98,0 %
Methylammoniumiodid	CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> I	eigene Herstellung	—
Methylammoniumbromid	CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> Br	eigene Herstellung	—
Methylamin, Lsg. 33 %	CH <sub>5</sub> N	Aldrich	—
Octanthiol	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> SH	Merck	≥ 98 %
Propylencarbonat	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	Aldrich	99 %
RBS 25		Roth	—
Salzsäure, 2N	HCl	Roth	—
Salzsäure, rauchend, 37 %	HCl	Roth	—
Spiro-OMeTAD	C <sub>81</sub> H <sub>68</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	Borun Chemicals	99,75 %
<i>p, o</i> -Spiro-OMeTAD	C <sub>81</sub> H <sub>68</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	Lumtec	> 99 %
TBP	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N	Aldrich	99 %
Titanisopropoxid	Ti(OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	Sigma-Aldrich	97 %
Titantetrachlorid	TiCl <sub>4</sub>	Fluka	≥ 99,0 %
Toluol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	Roth	≥ 99,5 %
Wasserstoffperoxid, 20 %	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Roth	—
Zinkchlorid	ZnCl <sub>2</sub>	Fluka	≥ 98 %
Zinknitrat	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	Aldrich	≥ 99,0 %
Zinkperchlorat	Zn(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	Aldrich	—
Zinkstaub	Zn	Roth	> 98 %

**Tabelle B.1** – (Forts.) Verwendete Chemikalien, deren Hersteller und Reinheiten.

# Anhang C

## Materialliste

- FTO-beschichtetes Glas TEC 7, Flächenwiderstand  $7\Omega$ , Transmittivität 80 % to 82 %, Sigma-Aldrich 735167
- FN 914 Polyester-Abdeckband, FN Klebe- und Schleifprodukte



# Anhang D

## Geräteliste

- CIMPS-4 (IM6 electrochemical workstation und PP211 power potentiostat), Zahner-Elektrik GmbH
- Iviumstat, Ivium Technologies
- Low-cost solar simulator LS0106 (150-W-Xenon-Hochdruckbogenlampe LSB521U mit AM1.5-Filter LS7189), LOT-Oriel
- ML-020VM Pyranometer, EKO Instruments
- Rasterelektronenmikroskop 525, Philips
- Spin-Coater SCE-150 mit Vakuumpumpe MVP, LOT-Oriel
- Alpha-Stepper 10-00020, Tencor Instruments
- Multi Channel Spectrometer, tec5
- Sputteranlage Z400, Leybold-Heraeus
- Elektronenstrahlverdampfer ESV 4, Leybold
- Mini-Coater, tectra
- Ultraschallbad, Bandelin Sonorex
- Heizplatte C-MAG HS 7, IKA
- Röhrenofen, Heraeus

- Abscheidebad
  - Präzisionspotentiostat LPG 03, Bank Elektronik
  - Rotating Disk Electrode CTV101, Radiometer analytical

# Anhang E

## Probenverzeichnis

Probe	Substrat	Methode	Abbildung	Tabelle
Lösung	D149 Lösung		4.1	
Sued10	ZnO/D149		4.1	
Lösung	D149 Lösung		4.2	
Sued10	ZnO/D149		4.3	
Lösung	D149 Lösung		4.4	
Sued10	ZnO/D149		4.4	
Sued10	ZnO/D149 Luft		4.5	
Sued9	ZnO/D149 N2		4.5	
Sued10	ZnO/D149 Luft		4.6	
Sued1,6,7	ZnO/D149/Elektrolyt		4.6	
Sued4	ZnO/D149/Elektrolyt	Li	4.7	
Sued1,6,7	ZnO/D149/Elektrolyt		4.7	
sample 14	ZnO/DN91/Elektrolyt		4.9	
sample 19	ZnO/DN216/Elektrolyt		4.9	
sample 11	ZnO/DN285/Elektrolyt		4.9	
sample 21	ZnO/DN91/Elektrolyt		4.10	
sample 19	ZnO/DN216/Elektrolyt		4.10	
sample 16	ZnO/DN285/Elektrolyt		4.10	
sample 21	ZnO/DN91/Elektrolyt		4.11	
sample 21	ZnO/DN91/Elektrolyt		4.12	
sample 19	ZnO/DN216/Elektrolyt		4.12	
sample 16	ZnO/DN285/Elektrolyt		4.12	
Sued1,6,7	ZnO/D149/Elektrolyt		4.12	
sample 21	ZnO/DN91/Elektrolyt		4.13	
sample 19	ZnO/DN216/Elektrolyt		4.13	
sample 16	ZnO/DN285/Elektrolyt		4.13	
Sued1,6,7	ZnO/D149/Elektrolyt		4.13	
sample 21	ZnO/DN91/Elektrolyt		4.14	
sample 19	ZnO/DN216/Elektrolyt		4.14	
sample 16	ZnO/DN285/Elektrolyt		4.14	
sample 21	ZnO/DN91/Elektrolyt		4.15	
sample 19	ZnO/DN216/Elektrolyt		4.15	
MB-2012.11.05:1	ZnO(Cl-)		4.16	
KCl				
MB-2012.10.19:1	Li- ZnO(ClO4-)		4.16	
ClO4				
P7	ZnO(Cl-)		4.17	
P5	ZnO(ClO4-)		4.17	
MB-2013.01.21-7	Li- EC/ZnO(ClO4-)		4.18	4.1
ClO4				
MB-2013.01.21-8	Li- EC/ZnO(ClO4-)		4.18	4.1
ClO4				
MB-2013.02.13-1	Li- SP/ZnO(ClO4-)		4.18	4.1
ClO4				
MB-2013.02.04-1	SP/ZnO(Cl-)		4.18	4.1
KCl SP				

Tabelle E.1 – Liste der während der Promotion präparierten und untersuchten Proben.

Probe	Substrat	Methode	Abbildung	Tabelle
MB-2013.02.01-1 KCl	EC/ZnO(Cl-)		4.18	4.1
MB-2013.02.04-1 KCl SP	SP/ZnO(Cl-)		4.19	4.2
MB-2013.01.21-7 Li- ClO4	SP/ZnO(ClO4-)		4.19	4.2
MB-2012.11.05:2 KCl	EC/ZnO(Cl-)		4.20, 4.21, 4.22, 4.23, 4.24, 4.25	
MB-2012.10.19:1 Li- ClO4	EC/ZnO(ClO4-)		4.20, 4.21, 4.22, 4.23, 4.24, 4.25	
CR15	ZnO/DN216/Elektrolyt		4.26, 4.27, 4.28, 4.29	4.3, 4.4
CR17	ZnO/DN216/Elektrolyt		4.26	4.3
CR18	ZnO/DN216/Elektrolyt		4.26	4.3
CR19	ZnO/DN216/Elektrolyt		4.26	4.3
CR20	ZnO/DN216/Elektrolyt		4.26	4.3
CR21	NH3 ZnO/DN216/Elektrolyt		4.26	4.3
CR22	NH3 ZnO/DN216/Elektrolyt		4.26	4.3
CR24	NH3 ZnO/DN216/Elektrolyt		4.26	4.3
CR25	NH3 ZnO/DN216/Elektrolyt		4.26	4.3
CR15	NH3 ZnO/DN216/Elektrolyt		4.30, 4.31, 4.32, 4.33	4.5, 4.6
CR17	ZnO/DN216/Elektrolyt		4.30, 4.31, 4.32, 4.33	4.5, 4.6
CR18	ZnO/DN216/Elektrolyt		4.30, 4.31, 4.32, 4.33	4.5, 4.6
CR19	ZnO/DN216/Elektrolyt		4.30, 4.31, 4.32, 4.33	4.5, 4.6
CR26	ZnO/DN216/Elektrolyt		4.30, 4.31, 4.32, 4.33	4.5, 4.6
CR27	H2O2 ZnO/DN216/Elektrolyt		4.30, 4.31, 4.32, 4.33	4.5, 4.6
CR28	H2O2 ZnO/DN216/Elektrolyt		4.30, 4.31, 4.32, 4.33	4.5, 4.6
CR15	H2O2 ZnO/DN216/Elektrolyt		4.34, 4.35, 4.36, 4.37	
CR17	ZnO/DN216/Elektrolyt		4.34, 4.35, 4.36, 4.37	
CR18	ZnO/DN216/Elektrolyt		4.34, 4.35, 4.36, 4.37	
CR19	ZnO/DN216/Elektrolyt		4.34, 4.35, 4.36, 4.37	
CR29	ZnO/DN216/Elektrolyt		4.34, 4.35, 4.36, 4.38	
CR30	Oc ZnO/DN216/Elektrolyt		4.34, 4.35, 4.36, 4.37	
:2	Oc ZnO/DN350+D131	ACN	4.38, 4.39, 4.40, 4.41	4.7, 4.8
14:9	ZnO/DN350+D131	ACN/EC (4:1)	4.38, 4.39, 4.40, 4.41	4.7, 4.8
29:1	ZnO/DN350+D131	ACN/Val (85:15)	4.38, 4.39, 4.40, 4.41	4.7, 4.8
26:1	ZnO/DN350+D131	MET	4.38, 4.39, 4.40, 4.41	4.7, 4.8
24:9	ZnO/DN350+D131	ACN/MET (4:1)	4.38, 4.39, 4.40, 4.41	4.7, 4.8
8:15	ZnO/DN350+D131	ACN/EC (1:4)	4.38, 4.39, 4.40, 4.41	4.7, 4.8
CR	ZnO	chemisch aktiviert	4.43, 4.44	
CR	ZnO	elektrochemisch akti- viert	4.43, 4.44	
FTO			4.46	
TiO2 low T			4.46	
TiO2			4.46	
TiO2 + TiCl4			4.46	
BL01	ZnO	chemisch aktiviert	4.47	
BL03	ZnO	chemisch aktiviert	4.47	
BL04	ZnO	chemisch aktiviert	4.47	
FTO			4.47	
BL01	150s ZnO		4.48	
BL08	800s ZnO		4.48	
BL04	600s ZnO		4.48	
CR04	250s ZnO		4.48	
BL01	150s ZnO		4.49	
BL08	800s ZnO		4.49	
BL04	600s ZnO		4.49	
CR04	250s ZnO		4.49	
CR05	250s ZnO		4.49	
FTO			4.49	
CR04	250s ZnO		4.50	
CR05	250s ZnO		4.50	
Rod02		chemisch aktiviert	4.51	

Tabelle E.1 – (Forts.) Liste der während der Promotion präparierten und untersuchten Proben.

Probe	Substrat	Methode	Abbildung	Tabelle
Rod04		elektrochemisch aktiviert	4.51	
Rod01			4.52	
CR66	ZnO/CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub>	7000 rpm	4.53	
CR67	ZnO/CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub>	6000 rpm	4.53	
CRBL12	ZnO(Cl-)		4.55 a	
CRBL16	ZnO(Cl-)		4.55 b	
CRBL17			4.55 c	
CRBL12		1min heizen 100 C	4.55 d	
CRBL19		2min heizen 100 C	4.55 e	
CRBL20		3min heizen 100 C	4.55 f	

Tabelle E.1 – (Forts.) Liste der während der Promotion präparierten und untersuchten Proben.



## Anhang F

### Wichtige Publikation zum ZnO/Perowskit-Kontakt

Gegen Ende der Promotion erschien eine wichtige Veröffentlichung, die die chemische Instabilität des ZnO gegenüber  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  bestätigt [194]. Aufgrund des isoelektrischen Punktes des ZnO von  $\geq 8,7$  deprotoniert das Methylammoniumkation des Perowskiten, wodurch Methylamin und  $\text{PbI}_2$  gebildet wird. Aufgrund des deutlich niedrigeren isoelektrischen Punktes von  $\text{TiO}_2$ , in der Größenordnung von 4-8, ist die Deprotonierung des Methylammoniumkations im Kontakt mit  $\text{TiO}_2$  nicht zu beobachten.



# Literatur

1. Frondel, M., Ritter, N., Schmidt, C. M. & Vance, C. Economic impacts from the promotion of renewable energy technologies: The German experience. *Energy Policy* **38**, 4048–4056. ISSN: 0301-4215 (Aug. 2010).
2. Hoffmann, W. PV solar electricity industry: Market growth and perspective. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **90**, 3285–3311. ISSN: 0927-0248 (Nov. 2006).
3. Lewis, N. S. & Nocera, D. G. Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **103**, 15729–15735 (Okt. 2006).
4. Fakharuddin, A., Jose, R., Brown, T. M., Fabregat-Santiago, F. & Bisquert, J. A perspective on the production of dye-sensitized solar modules. *Energy Environ. Sci.* **7**, 3952–3981 (12 2014).
5. <<http://www.ise.fraunhofer.de/en/publications/veroeffentlichungen-pdf-dateien-en/studien-und-konzeptpapiere/recent-facts-about-photovoltaics-in-germany.pdf>>.
6. Docampo, P., Guldin, S., Leijtens, T., Noel, N. K., Steiner, U. & Snaith, H. J. Lessons Learned: From Dye-Sensitized Solar Cells to All-Solid-State Hybrid Devices. *Adv. Mater.* **26**, 4013–4030. ISSN: 1521-4095 (2014).
7. Fthenakis, V. & Kim, H. Photovoltaics: Life-cycle analyses. *Sol. Energy* **85**. Progress in Solar Energy 1, 1609–1628. ISSN: 0038-092X (2011).
8. Peng, J., Lu, L. & Yang, H. Review on life cycle assessment of energy payback and greenhouse gas emission of solar photovoltaic systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **19**, 255–274. ISSN: 1364-0321 (März 2013).

9. Alsema, E. A. Energy pay-back time and CO<sub>2</sub> emissions of PV systems. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **8**, 17–25. ISSN: 1099-159X (2000).
10. Gerischer, H., Michel-Beyerle, M., Rebentrost, F. & Tributsch, H. Sensitization of charge injection into semiconductors with large band gap. *Electrochim. Acta* **13**, 1509–1515. ISSN: 0013-4686 (Juni 1968).
11. Matsumura, M., Nomura, Y. & Tsubomura, H. Dye-sensitization on the Photocurrent at Zinc Oxide Electrode in Aqueous Electrolyte Solution. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **50**, 2533–2537 (1977).
12. Alonso V., N., Beley, M., Chartier, P. & Ern, V. Dye sensitization of ceramic semiconducting electrodes for photoelectrochemical conversion. *Rev. Phys. Appl.* **16**, 5–10 (1981).
13. O'Regan, B. & Grätzel, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. *Nature* **353**, 737–740 (Okt. 1991).
14. 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* **516**, 4613–4619. ISSN: 0040-6090 (Mai 2008).
15. Bai, Y., Mora-Seró, I., De Angelis, F., Bisquert, J. & Wang, P. Titanium Dioxide Nanomaterials for Photovoltaic Applications. *Chem. Rev.* **114**, 10095–10130. ISSN: 0009-2665 (Okt. 2014).
16. Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L. & Pettersson, H. Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Rev.* **110**, 6595–6663. ISSN: 0009-2665 (Nov. 2010).
17. Wu, J., Lan, Z., Lin, J., Huang, M., Huang, Y., Fan, L. & Luo, G. Electrolytes in Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Rev.* ISSN: 0009-2665 (Jan. 2015).
18. Boschloo, G. & Hagfeldt, A. Characteristics of the Iodide/Triiodide Redox Mediator in Dye-Sensitized Solar Cells. *Acc. Chem. Res.* **42**, 1819–1826. ISSN: 0001-4842 (Nov. 2009).

19. Feldt, S. M., Gibson, E. A., Gabrielsson, E., Sun, L., Boschloo, G. & Hagfeldt, A. Design of Organic Dyes and Cobalt Polypyridine Redox Mediators for High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 16714–16724. ISSN: 0002-7863 (Nov. 2010).
20. Yella, A., Lee, H.-W., Tsao, H. N., Yi, C., Chandiran, A. K., Nazee-ruddin, M., Diao, 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* **334**, 629–634 (Nov. 2011).
21. Mathew, S., Yella, A., Gao, P., Humphry-Baker, R., E., C. F., Ashari-Astani, N., Tavernelli, I., Rothlisberger, U., Khaja, N. & Grätzel, M. Dye-sensitized solar cells with 13 % efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers. *Nat Chem* **6**, 242–247. ISSN: 1755-4330 (März 2014).
22. Bach, U., Lupo, D., Comte, P., Moser, J. E., Weissortel, F., Salbeck, J., Spreitzer, H. & Grätzel, M. Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO<sub>2</sub> solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies. *Nature* **395**, 583–585. ISSN: 0028-0836 (Okt. 1998).
23. Ding, I.-K., Tétreault, N., Brilllet, J., Hardin, B. E., Smith, E. H., Rosenthal, S. J., Sauvage, F., Grätzel, M. & McGehee, M. D. Pore-Filling of Spiro-OMeTAD in Solid-State Dye Sensitized Solar Cells: Quantification, Mechanism, and Consequences for Device Performance. *Adv. Funct. Mater.* **19**, 2431–2436. ISSN: 1616-3028 (2009).
24. Snaith, H. J. & Grätzel, M. Electron and Hole Transport through Mesoporous TiO<sub>2</sub> Infiltrated with Spiro-MeOTAD. *Adv. Mater.* **19**, 3643–3647. ISSN: 1521-4095 (2007).
25. Docampo, P., Hey, A., Guldin, S., Gunning, R., Steiner, U. & Snaith, H. J. Pore Filling of Spiro-OMeTAD in Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells Determined Via Optical Reflectometry. *Adv. Funct. Mater.* **22**, 5010–5019. ISSN: 1616-3028 (2012).
26. Burschka, J., Dualeh, A., Kessler, F., Baranoff, E., Cevey-Ha, N.-L., Yi, C., Nazeeruddin, M. K. & Grätzel, M. Tris(2-(1H-pyrazol-1-yl)pyridine)cobalt(III) as p-Type Dopant for Organic Semiconductors and Its Application in

- Highly Efficient Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 18042–18045. ISSN: 0002-7863 (Okt. 2011).
27. Lee, M. M., Teuscher, J., Miyasaka, T., Murakami, T. N. & Snaith, H. J. Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites. *Science* **338**, 643–647 (Nov. 2012).
  28. Bauer, C., Boschloo, G., Mukhtar, E. & Hagfeldt, A. Electron Injection and Recombination in Ru(dcbpy)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub> Sensitized Nanostructured ZnO. *J. Phys. Chem. B* **105**, 5585–5588. ISSN: 1520-6106 (Juni 2001).
  29. Katoh, R., Furube, A., Yoshihara, T., Hara, K., Fujihashi, G., Takano, S., Murata, S., Arakawa, H. & Tachiya, M. Efficiencies of Electron Injection from Excited N3 Dye into Nanocrystalline Semiconductor (ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Films. *J. Phys. Chem. B* **108**, 4818–4822. ISSN: 1520-6106 (Apr. 2004).
  30. Look, D., Reynolds, D., Sizelove, J., Jones, R., Litton, C., Cantwell, G. & Harsch, W. Electrical properties of bulk ZnO. *Solid State Commun.* **105**, 399–401. ISSN: 0038-1098 (Feb. 1998).
  31. Forro, L., Chauvet, O., Emin, D., Zuppiroli, L., Berger, H. & Lévy, F. High mobility n-type charge carriers in large single crystals of anatase (TiO<sub>2</sub>). *J. Appl. Phys.* **75**, 633–635 (1994).
  32. Yoshida, T., Terada, K., Schlettwein, D., Oekermann, T., Sugiura, T. & Minoura, H. Electrochemical Self-Assembly of Nanoporous ZnO/Eosin Y Thin Films and Their Sensitized Photoelectrochemical Performance. *Adv. Mater.* **12**, 1214–1217. ISSN: 1521-4095 (Aug. 2000).
  33. Yoshida, T., Zhang, J., Komatsu, D., Sawatani, S., Minoura, H., Pauporté, T., Lincot, D., Oekermann, T., Schlettwein, D., Tada, H., Wöhrle, D., Funabiki, K., Matsui, M., Miura, H. & Yanagi, H. Electrodeposition of Inorganic/Organic Hybrid Thin Films. *Adv. Funct. Mater.* **19**, 17–43. ISSN: 1616-3028 (Jan. 2009).
  34. Yan, F., Huang, L., Zheng, J., Huang, J., Lin, Z., Huang, F. & Wei, M. Effect of Surface Etching on the Efficiency of ZnO-Based Dye-Sensitized Solar Cells. *Langmuir* **26**, 7153–7156. ISSN: 0743-7463 (Mai 2010).

35. Falgenhauer, J., Richter, C., Miura, H. & Schlettwein, D. Stable Sensitization of ZnO by Improved Anchoring of Indoline Dyes. *ChemPhysChem* **13**, 2893–2897. ISSN: 1439-7641 (2012).
36. Chandiran, A. K., Abdi-Jalebi, M., Nazeeruddin, M. K. & Grätzel, M. Analysis of Electron Transfer Properties of ZnO and TiO<sub>2</sub> Photoanodes for Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Nano* **8**, 2261–2268. ISSN: 1936-0851 (Feb. 2014).
37. Anta, J. A., Guillén, E. & Tena-Zaera, R. ZnO-Based Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **116**, 11413–11425. ISSN: 1932-7447 (März 2012).
38. Zhang, Q., Chou, T. P., Russo, B., Jenekhe, S. A. & Cao, G. Polydisperse Aggregates of ZnO Nanocrystallites: A Method for Energy-Conversion-Efficiency Enhancement in Dye-Sensitized Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **18**, 1654–1660. ISSN: 1616-3028 (2008).
39. Law, M., Greene, L. E., Radenovic, A., Kuykendall, T., Liphardt, J. & Yang, P. ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZnO-TiO<sub>2</sub> Core-Shell Nanowire Dye-Sensitized Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry B* **110**. PMID: 17092013, 22652–22663 (2006).
40. Idígoras, J., Burdziński, G., Karolczak, J., Kubicki, J., Oskam, G., Anta, J. A. & Ziółek, M. The Impact of the Electrical Nature of the Metal Oxide on the Performance in Dye-Sensitized Solar Cells: New Look at Old Paradigms. *J. Phys. Chem. C* **119**, 3931–3944. ISSN: 1932-7447 (Feb. 2015).
41. Xiao, Z., Yuan, Y., Shao, Y., Wang, Q., Dong, Q., Bi, C., Sharma, P., Gruverman, A. & Huang, J. Giant switchable photovoltaic effect in organometal trihalide perovskite devices. *Nat Mater* **14**, 193–198. ISSN: 1476-1122 (Feb. 2015).
42. Bouzidi, K., Chegaar, M. & Bouhemadou, A. Solar cells parameters evaluation considering the series and shunt resistance. *Sol. Energ. Mat. Sol. C* **91**, 1647–1651. ISSN: 0927-0248 (Nov. 2007).

43. Fabregat-Santiago, F., Garcia-Belmonte, G., Mora-Sero, I. & Bisquert, J. Characterization of nanostructured hybrid and organic solar cells by impedance spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 9083–9118. ISSN: 1463-9076 (2011).
44. Weber, D.  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ , ein Pb(II)-System mit kubischer Perowskitstruktur. *Z. Naturforsch.* **33b**, 1443–1445 (Aug. 1978).
45. Weber, D.  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_x\text{I}_{3-x}$  ( $x = 0-3$ ), ein Sn(II)-System mit kubischer Perowskitstruktur. *Z. Naturforsch.* **33b**, 862–865 (Mai 1978).
46. Hao, F., Stoumpos, C. C., Chang, R. P. H. & Kanatzidis, M. G. Anomalous Band Gap Behavior in Mixed Sn and Pb Perovskites Enables Broadening of Absorption Spectrum in Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 8094–8099. ISSN: 0002-7863 (Juni 2014).
47. Ponceca, C. S., Savenije, T. J., Abdellah, M., Zheng, K., Yartsev, A., Pascher, T., Harlang, T., Chabera, P., Pullerits, T., Stepanov, A., Wolf, J.-P. & Sundström, V. Organometal Halide Perovskite Solar Cell Materials Rationalized: Ultrafast Charge Generation, High and Microsecond-Long Balanced Mobilities, and Slow Recombination. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 5189–5192. ISSN: 0002-7863 (Apr. 2014).
48. Chung, I., Song, J.-H., Im, J., Androulakis, J., Malliakas, C. D., Li, H., Freeman, A. J., Kenney, J. T. & Kanatzidis, M. G.  $\text{CsSnI}_3$ : Semiconductor or Metal? High Electrical Conductivity and Strong Near-Infrared Photoluminescence from a Single Material. High Hole Mobility and Phase-Transitions. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 8579–8587. ISSN: 0002-7863 (Mai 2012).
49. Stoumpos, C. C., Malliakas, C. D. & Kanatzidis, M. G. Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities, and Near-Infrared Photoluminescent Properties. *Inorg. Chem.* **52**, 9019–9038. ISSN: 0020-1669 (Aug. 2013).
50. Cabanillas-Gonzalez, J., Grancini, G. & Lanzani, G. Pump-Probe Spectroscopy in Organic Semiconductors: Monitoring Fundamental Processes of Relevance in Optoelectronics. *Adv. Mater.* **23**, 5468–5485. ISSN: 1521-4095 (Dez. 2011).

51. Rohwer, E. J. *Ultrafast photodynamics of ZnO solar cells sensitized with the organic indoline derivative D149* Diss. (Stellenbosch University, Apr. 2014).
52. Peulon, S. & Lincot, D. Mechanistic Study of Cathodic Electrodeposition of Zinc Oxide and Zinc Hydroxychloride Films from Oxygenated Aqueous Zinc Chloride Solutions. *J. Electrochem. Soc.* **145**, 864–874 (1998).
53. Izaki, M. & Omi, T. Transparent zinc oxide films prepared by electrochemical reaction. *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2439–2440 (1996).
54. Pauporté, T. & Lincot, D. Hydrogen Peroxide Oxygen Precursor for Zinc Oxide Electrodeposition I. Deposition in Perchlorate Medium. *J. Electrochem. Soc.* **148**, C310–C314 (Apr. 2001).
55. Pauporté, T. & Lincot, D. Hydrogen peroxide oxygen precursor for zinc oxide electrodeposition II–Mechanistic aspects. *J. Electroanal. Chem.* **517**, 54–62. ISSN: 1572-6657 (Dez. 2001).
56. Goux, A., Pauporté, T., Chivot, J. & Lincot, D. Temperature effects on ZnO electrodeposition. *Electrochim. Acta* **50**, 2239–2248. ISSN: 0013-4686 (Apr. 2005).
57. Izaki, M. & Omi, T. Electrolyte Optimization for Cathodic Growth of Zinc Oxide Films. *J. Electrochem. Soc.* **143**, L53–L55 (März 1996).
58. Peulon, S. & Lincot, D. Cathodic electrodeposition from aqueous solution of dense or open-structured zinc oxide films. *Adv. Mater.* **8**, 166–170. ISSN: 1521-4095 (Feb. 1996).
59. Belghiti, H. E., Pauporté, T. & Lincot, D. Mechanistic study of ZnO nanorod array electrodeposition. *phys. stat. sol. (a)* **205**, 2360–2364. ISSN: 1862-6319 (Okt. 2008).
60. Yoshida, T., Iwaya, M., Ando, H., Oekermann, T., Nonomura, K., Schlettwein, D., Wöhrle, D. & Minoura, H. Improved photoelectrochemical performance of electrodeposited ZnO/EosinY hybrid thin films by dye re-adsorption. *Chem. Commun.* 400–401. ISSN: 1359-7345 (2004).

61. Boix, P. P., Nonomura, K., Mathews, N. & Mhaisalkar, S. G. Current progress and future perspectives for organic/inorganic perovskite solar cells. *Materials Today* **17**, 16–23. ISSN: 1369-7021 (Jan. 2014).
62. Gamliel, S. & Etgar, L. Organo-metal perovskite based solar cells: sensitized versus planar architecture. *RSC Adv.* **4**, 29012–29021 (2014).
63. Gao, P., Grätzel, M. & Nazeeruddin, M. K. Organohalide lead perovskites for photovoltaic applications. *Energy Environ. Sci.* **7**, 2448–2463. ISSN: 1754-5692 (2014).
64. Snaith, H. J. Perovskites: The Emergence of a New Era for Low-Cost, High-Efficiency Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 3623–3630. ISSN: 1948-7185 (Nov. 2013).
65. Jung, H. S. & Park, N.-G. Perovskite Solar Cells: From Materials to Devices. *Small* **11**, 10–25. ISSN: 1613-6829 (Jan. 2015).
66. Grätzel, M. The light and shade of perovskite solar cells. *Nat Mater* **13**, 838–842. ISSN: 1476-1122 (Sep. 2014).
67. Ball, J. M., Lee, M. M., Hey, A. & Snaith, H. J. Low-temperature processed meso-superstructured to thin-film perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.* **6**, 1739–1743 (6 2013).
68. Dong, J., Zhao, Y., Shi, J., Wei, H., Xiao, J., Xu, X., Luo, J., Xu, J., Li, D., Luo, Y. & Meng, Q. Impressive enhancement in the cell performance of ZnO nanorod-based perovskite solar cells with Al-doped ZnO interfacial modification. *Chem. Commun.* **50**, 13381–13384. ISSN: 1359-7345 (2014).
69. Son, D.-Y., Im, J.-H., Kim, H.-S. & Park, N.-G. 11 % Efficient Perovskite Solar Cell Based on ZnO Nanorods: An Effective Charge Collection System. *J. Phys. Chem. C* **118**, 16567–16573. ISSN: 1932-7447 (März 2014).
70. Zhang, J., Barboux, P. & Pauporté, T. Electrochemical Design of Nanostructured ZnO Charge Carrier Layers for Efficient Solid-State Perovskite-Sensitized Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **4**, n/a–n/a. ISSN: 1614-6840 (2014).

71. Bi, D., Boschloo, G., Schwarzmüller, S., Yang, L., Johansson, E. M. J. & Hagfeldt, A. Efficient and stable  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -sensitized ZnO nanorod array solid-state solar cells. *Nanoscale* **5**, 11686–11691. ISSN: 2040-3364 (2013).
72. Kumar, M. H., Yantara, N., Dharani, S., Graetzel, M., Mhaisalkar, S., Boix, P. P. & Mathews, N. Flexible, low-temperature, solution processed ZnO-based perovskite solid state solar cells. *Chem. Commun.* **49**, 11089–11091. ISSN: 1359-7345 (2013).
73. Giorgi, G., Fujisawa, J.-I., Segawa, H. & Yamashita, K. Small Photocarrier Effective Masses Featuring Ambipolar Transport in Methylammonium Lead Iodide Perovskite: A Density Functional Analysis. *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 4213–4216. ISSN: 1948-7185 (Nov. 2013).
74. Kim, J., Lee, S.-H., Lee, J. H. & Hong, K.-H. The Role of Intrinsic Defects in Methylammonium Lead Iodide Perovskite. *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 1312–1317. ISSN: 1948-7185 (März 2014).
75. Williams, S. T., Zuo, F., Chueh, C.-C., Liao, C.-Y., Liang, P.-W. & Jen, A. K.-Y. Role of Chloride in the Morphological Evolution of Organo-Lead Halide Perovskite Thin Films. *ACS Nano* **8**, 10640–10654. ISSN: 1936-0851 (Okt. 2014).
76. Edri, E., Kirmayer, S., Mukhopadhyay, S., Gartsman, K., Hodes, G. & Cahen, D. Elucidating the charge carrier separation and working mechanism of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  perovskite solar cells. *Nat Commun* **5** (März 2014).
77. Chueh, C.-C., Liao, C.-Y., Zuo, F., Williams, S. T., Liang, P.-W. & Jen, A. K.-Y. The roles of alkyl halide additives in enhancing perovskite solar cell performance. *J. Mater. Chem. A*. ISSN: 2050-7488 (2015).
78. Buin, A., Pietsch, P., Xu, J., Voznyy, O., Ip, A. H., Comin, R. & Sargent, E. H. Materials Processing Routes to Trap-Free Halide Perovskites. *Nano Lett.* **14**, 6281–6286. ISSN: 1530-6984 (Okt. 2014).
79. Dar, M. I., Arora, N., Gao, P., Ahmad, S., Grätzel, M. & Nazeeruddin, M. K. Investigation Regarding the Role of Chloride in Organic-Inorganic

- Halide Perovskites Obtained from Chloride Containing Precursors. *Nano Lett.* **14**, 6991–6996. ISSN: 1530-6984 (Nov. 2014).
80. Stranks, S. D., Eperon, G. E., Grancini, G., Menelaou, C., Alcocer, M. J. P., Leijtens, T., Herz, L. M., Petrozza, A. & Snaith, H. J. Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber. *Science* **342**, 341–344 (Okt. 2013).
81. Wehrenfennig, C., Eperon, G. E., Johnston, M. B., Snaith, H. J. & Herz, L. M. High Charge Carrier Mobilities and Lifetimes in Organolead Trihalide Perovskites. *Adv. Mater.* **26**, 1584–1589. ISSN: 1521-4095 (März 2014).
82. Xing, G., Mathews, N., Sun, S., Lim, S. S., Lam, Y. M., Grätzel, M., Mhaisalkar, S. & Sum, T. C. Long-Range Balanced Electron- and Hole-Transport Lengths in Organic-Inorganic  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . *Science* **342**, 344–347 (Okt. 2013).
83. Lin, Q., Armin, A., Nagiri, R. C. R., Burn, P. L. & Meredith, P. Electro-optics of perovskite solar cells. *Nat Photon.* ISSN: 1749-4893 (2014).
84. Savenije, T. J., Ponseca, C. S., Kunneman, L., Abdellah, M., Zheng, K., Tian, Y., Zhu, Q., Canton, S. E., Scheblykin, I. G., Pullerits, T., Yartsev, A. & Sundström, V. Thermally Activated Exciton Dissociation and Recombination Control the Carrier Dynamics in Organometal Halide Perovskite. *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 2189–2194. ISSN: 1948-7185 (Juni 2014).
85. D’Innocenzo, V., Grancini, G., Alcocer, M. J. P., Kandada, A. R. S., Stranks, S. D., Lee, M. M., Lanzani, G., Snaith, H. J. & Petrozza, A. Excitons versus free charges in organo-lead tri-halide perovskites. *Nat Commun* **5**, (Apr. 2014).
86. Malinkiewicz, O., Yella, A., Lee, Y. H., Espallargas, G. M., Grätzel, M., Nazeeruddin, M. K. & Bolink, H. J. Perovskite solar cells employing organic charge-transport layers. *Nat Photon* **8**, 128–132. ISSN: 1749-4885 (Feb. 2014).

87. Docampo, P., Ball, J. M., Darwich, M., Eperon, G. E. & Snaith, H. J. Efficient organometal trihalide perovskite planar-heterojunction solar cells on flexible polymer substrates. *Nat Commun* **4**, (Nov. 2013).
88. Kroeze, J. E., Hirata, N., Schmidt-Mende, L., Orizu, C., Ogier, S. D., Carr, K., Grätzel, M. & Durrant, J. R. Parameters Influencing Charge Separation in Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells Using Novel Hole Conductors. *Adv. Funct. Mater.* **16**, 1832–1838. ISSN: 1616-3028 (2006).
89. Schmidt-Mende, L. & Grätzel, M. TiO<sub>2</sub> pore-filling and its effect on the efficiency of solid-state dye-sensitized solar cells. *Thin Solid Films* **500**, 296–301. ISSN: 0040-6090 (Apr. 2006).
90. Cappel, U. B., Daeneke, T. & Bach, U. Oxygen-Induced Doping of Spiro-MeOTAD in Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells and Its Impact on Device Performance. *Nano Lett.* **12**, 4925–4931. ISSN: 1530-6984 (Sep. 2012).
91. Abate, A., Hollman, D. J., Teuscher, J., Pathak, S., Avolio, R., D’Errico, G., Vitiello, G., Fantacci, S. & Snaith, H. J. Protic Ionic Liquids as p-Dopant for Organic Hole Transporting Materials and Their Application in High Efficiency Hybrid Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 13538–13548. ISSN: 0002-7863 (Sep. 2013).
92. Jeon, N. J., Lee, H. G., Kim, Y. C., Seo, J., Noh, J. H., Lee, J. & Seok, S. I. *o*-Methoxy Substituents in Spiro-OMeTAD for Efficient Inorganic-Organic Hybrid Perovskite Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 7837–7840. ISSN: 0002-7863 (Mai 2014).
93. Jeon, N. J., Noh, J. H., Kim, Y. C., Yang, W. S., Ryu, S. & Seok, S. I. Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells. *Nat Mater* **13**, 897–903. ISSN: 1476-1122 (Sep. 2014).
94. Yang, W. S., Noh, J. H., Jeon, N. J., Kim, Y. C., Ryu, S., Seo, J. & Seok, S. I. High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange. *Science* **348**, 1234–1237 (2015).

95. Heo, J. H., Im, S. H., Noh, J. H., Mandal, T. N., Lim, C.-S., Chang, J. A., Lee, Y. H., Kim, H.-j., Sarkar, A., K., N., Gratzel, M. & Seok, S. I. Efficient inorganic-organic hybrid heterojunction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors. *Nat Photon* **7**, 486–491. ISSN: 1749-4885 (Juni 2013).
96. Richter, C., Beu, M. & Schlettwein, D. Influence of counter-anions during electrochemical deposition of ZnO on the charge transport dynamics in dye-sensitized solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 1883–1890. ISSN: 1463-9076 (2015).
97. Heinze, J. Cyclovoltammetrie – die „Spektroskopie“ des Elektrochemikers. *Angew. Chem.* **96**, 823–840. ISSN: 1521-3757 (Nov. 1984).
98. Schlichthörl, G., Huang, S. Y., Sprague, J. & Frank, A. J. Band Edge Movement and Recombination Kinetics in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Solar Cells: A Study by Intensity Modulated Photovoltage Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **101**, 8141–8155. ISSN: 1520-6106 (Okt. 1997).
99. Dloczik, L., Ieperuma, O., Lauermann, I., Peter, L. M., Ponomarev, E. A., Redmond, G., Shaw, N. J. & Uhlendorf, I. Dynamic Response of Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells: Characterization by Intensity-Modulated Photocurrent Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **101**, 10281–10289. ISSN: 1520-6106 (Dez. 1997).
100. Guillén, E., Ramos, F. J., Anta, J. A. & Ahmad, S. Elucidating Transport-Recombination Mechanisms in Perovskite Solar Cells by Small-Perturbation Techniques. *J. Phys. Chem. C* **118**, 22913–22922. ISSN: 1932-7447 (Sep. 2014).
101. Knoll, M. & Ruska, E. Das Elektronenmikroskop. *Z. Physk.* **78**, 318–339. ISSN: 0044-3328 (1932).
102. Von Ardenne, M. Das Elektronen-Rastermikroskop. *Z. Physk.* **109**, 553–572. ISSN: 0044-3328 (1938).
103. Izaki, M., Ohta, T., Kondo, M., Takahashi, T., Mohamad, F. B., Zamzuri, M., Sasano, J., Shinagawa, T. & Pauporté, T. Electrodeposited ZnO-Nanowire/Cu<sub>2</sub>O Photovoltaic Device with Highly Resistive ZnO

- Intermediate Layer. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 13461–13469. ISSN: 1944-8244 (Juli 2014).
104. Asakuma, N., Fukui, T., Toki, M., Awazu, K. & Imai, H. Photoinduced hydroxylation at ZnO surface. *Thin Solid Films* **445**, 284–287. ISSN: 0040-6090 (Dez. 2003).
105. Anderson, N. A. & Lian, T. ULTRAFAST ELECTRON TRANSFER AT THE MOLECULE-SEMICONDUCTOR NANOPARTICLE INTERFACE. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **56**, 491–519. ISSN: 0066-426X (Okt. 2004).
106. Furube, A., Katoh, R., Hara, K., Murata, S., Arakawa, H. & Tachiya, M. Ultrafast Stepwise Electron Injection from Photoexcited Ru-Complex into Nanocrystalline ZnO Film via Intermediates at the Surface. *J. Phys. Chem. B* **107**, 4162–4166. ISSN: 1520-6106 (Mai 2003).
107. Furube, A., Katoh, R., Yoshihara, T., Hara, K., Murata, S., Arakawa, H. & Tachiya, M. Ultrafast Direct and Indirect Electron-Injection Processes in a Photoexcited Dye-Sensitized Nanocrystalline Zinc Oxide Film: The Importance of Exciplex Intermediates at the Surface. *J. Phys. Chem. B* **108**, 12583–12592. ISSN: 1520-6106 (Aug. 2004).
108. Anderson, N. A., Ai, X. & Lian, T. Electron Injection Dynamics from Ru Polypyridyl Complexes to ZnO Nanocrystalline Thin Films. *J. Phys. Chem. B* **107**, 14414–14421. ISSN: 1520-6106 (Dez. 2003).
109. Asbury, J. B., Wang, Y. & Lian, T. Multiple-Exponential Electron Injection in Ru(dcbpy)<sub>2</sub>(SCN)<sub>2</sub> Sensitized ZnO Nanocrystalline Thin Films. *J. Phys. Chem. B* **103**, 6643–6647. ISSN: 1520-6106 (Aug. 1999).
110. Rohwer, E., Richter, C., Heming, N., Strauch, K., Litwinski, C., Nyokong, T., Schlettwein, D. & Schwoerer, H. Ultrafast Photodynamics of the Indoline Dye D149 Adsorbed to Porous ZnO in Dye-Sensitized Solar Cells. *ChemPhysChem* **14**, 132–139. ISSN: 1439-7641 (Jan. 2013).
111. Le Bahers, T., Pauporte, T., Scalmani, G., Adamo, C. & Ciofini, I. A TD-DFT investigation of ground and excited state properties in indoline dyes used for dye-sensitized solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 11276–11284. ISSN: 1463-9076 (2009).

112. Dentani, T., Kubota, Y., Funabiki, K., Jin, J., Yoshida, T., Minoura, H., Miura, H. & Matsui, M. Novel thiophene-conjugated indoline dyes for zinc oxide solar cells. *New J. Chem.* **33**, 93–101. ISSN: 1144-0546 (2009).
113. Fakis, M., Stathatos, E., Tsigaridas, G., Giannetas, V. & Persephonis, P. Femtosecond Decay and Electron Transfer Dynamics of the Organic Sensitizer D149 and Photovoltaic Performance in Quasi-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **115**, 13429–13437. ISSN: 1932-7447 (Juni 2011).
114. Lohse, P. W., Kuhnt, J., Druzhinin, S. I., Scholz, M., Ekimova, M., Oekermann, T., Lenzer, T. & Oum, K. Ultrafast photoinduced relaxation dynamics of the indoline dye D149 in organic solvents. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 19632–19640. ISSN: 1463-9076 (2011).
115. Fattori, A., Peter, L. M., Wang, H., Miura, H. & Marken, F. Fast Hole Surface Conduction Observed for Indoline Sensitizer Dyes Immobilized at Fluorine-Doped Tin Oxide-TiO<sub>2</sub> Surfaces. *J. Phys. Chem. C* **114**, 11822–11828. ISSN: 1932-7447 (Juni 2010).
116. Cappel, U. B., Feldt, S. M., Schöneboom, J., Hagfeldt, A. & Boschloo, G. The Influence of Local Electric Fields on Photoinduced Absorption in Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 9096–9101. ISSN: 0002-7863 (Juni 2010).
117. Rohwer, E., Minda, I., Tauscher, G., Richter, C., Miura, H., Schlettwein, D. & Schworerer, H. Ultrafast Charge-Transfer Reactions of Indoline Dyes with Anchoring Alkyl Chains of Varying Length in Mesoporous ZnO Solar Cells. *ChemPhysChem*, n/a–n/a. ISSN: 1439-7641 (Feb. 2015).
118. Anderson, A. Y., Barnes, P. R. F., Durrant, J. R. & O'Regan, B. C. Quantifying Regeneration in Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **115**, 2439–2447. ISSN: 1932-7447 (Jan. 2011).
119. Wang, H. & Peter, L. M. Influence of Electrolyte Cations on Electron Transport and Electron Transfer in Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **116**, 10468–10475. ISSN: 1932-7447 (März 2012).

120. Heimer, T. A., Heilweil, E. J., Bignozzi, C. A. & Meyer, G. J. Electron Injection, Recombination, and Halide Oxidation Dynamics at Dye-Sensitized Metal Oxide Interfaces. *J. Phys. Chem. A* **104**, 4256–4262. ISSN: 1089-5639 (Apr. 2000).
121. Fiehler, F., Falgenhauer, J., Richter, C., Beu, M. & Schlettwein, D. *Influence of the Chemical Anchor of Indoline Dyes on the Sensitization of ZnO* 2015.
122. Strothkämper, C., Bartelt, A., Sippel, P., Hannappel, T., Schütz, R. & Eichberger, R. Delayed Electron Transfer through Interface States in Hybrid ZnO/Organic-Dye Nanostructures. *J. Phys. Chem. C* **117**, 17901–17908. ISSN: 1932-7447 (Aug. 2013).
123. Katoh, R., Furube, A., Hara, K., Murata, S., Sugihara, H., Arakawa, H. & Tachiya, M. Efficiencies of Electron Injection from Excited Sensitizer Dyes to Nanocrystalline ZnO Films as Studied by Near-IR Optical Absorption of Injected Electrons. *J. Phys. Chem. B* **106**, 12957–12964. ISSN: 1520-6106 (Dez. 2002).
124. Beu, M. *Nutzung von Zinkoxid-Schichten in farbstoffsensibilisierten Festkörpersolarzellen* Diss. (Justus-Liebig-Universität Gießen, 2014).
125. Zipfel, E., Grezes, J.-R., Seiffert, W. & Zimmermann, H. Über Romanowsky-Farbstoffe und den Romanowsky-Giemsa-Effekt. *Histochemistry* **75**, 539–555. ISSN: 0301-5564 (1982).
126. Yane, T., Koyama, A., Hiramatsu, K., Isogai, Y., Ichinose, K. & Yoshihida, T. Development of Electrodeposition System Employing 8 Rotating Disc Electrodes for Highly Reproducible Synthesis of Zinc Oxide Thin Films. *Electrochemistry* **80**, 891–897 (2012).
127. Nonomura, K., Komatsu, D., Yoshida, T., Minoura, H. & Schlettwein, D. Dependence of the photoelectrochemical performance of sensitised ZnO on the crystalline orientation in electrodeposited ZnO thin films. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 1843–1849. ISSN: 1463-9076 (2007).
128. Graaf, H., Lüttich, F., Dunkel, C., Wark, M. & Oekermann, T. Influence of Coumarin 343 Monomer Codeposition on the Structure and Electronic

- Properties of Electrodeposited ZnO. *J. Phys. Chem. C* **116**, 5610–5613. ISSN: 1932-7447 (Dez. 2011).
129. Ichinose, K., Mizuno, T., Schuette White, M. & Yoshida, T. Control of Nanostructure and Crystallographic Orientation in Electrodeposited ZnO Thin Films via Structure Directing Agents. *J. Electrochem. Soc.* **161**, D195–D201 (Jan. 2014).
130. (Germany), F. K. *Struct. Database ICSD, 086254*.
131. Ichinose, K., Kimikado, Y. & Yoshida, T. The Effect of Pre-treatments of F-Doped SnO<sub>2</sub> Substrates for Cathodic Nucleation of ZnO Crystals in Aqueous ZnCl<sub>2</sub> Solution with Dissolved O<sub>2</sub>. *Electrochemistry* **79**, 146–155 (2011).
132. Halme, J., Vahermaa, P., Miettunen, K. & Lund, P. Device Physics of Dye Solar Cells. *Adv. Mater.* **22**, E210–E234. ISSN: 1521-4095 (Sep. 2010).
133. Bisquert, J., Fabregat-Santiago, F., Mora-Seró, I., Garcia-Belmonte, G. & Giménez, S. Electron Lifetime in Dye-Sensitized Solar Cells: Theory and Interpretation of Measurements. *J. Phys. Chem. C* **113**, 17278–17290. ISSN: 1932-7447 (Aug. 2009).
134. Oekermann, T., Yoshida, T., Minoura, H., Wijayantha, K. G. U. & Peter, L. M. Electron Transport and Back Reaction in Electrochemically Self-Assembled Nanoporous ZnO/Dye Hybrid Films. *J. Phys. Chem. B* **108**, 8364–8370. ISSN: 1520-6106 (Juni 2004).
135. Pauporté, T. & Rathouský, J. Electrodeposited Mesoporous ZnO Thin Films as Efficient Photocatalysts for the Degradation of Dye Pollutants. *J. Phys. Chem. C* **111**, 7639–7644. ISSN: 1932-7447 (Mai 2007).
136. Löwenstein, T., Nonomura, K., Yoshida, T., Michaelis, E., Wöhrle, D., Rathousky, J., Wark, M. & Schlettwein, D. Efficient Sensitization of Mesoporous Electrodeposited Zinc Oxide by cis-Bis(isothiocyanato)bis(2,2'-biypridyl-4,4'-dicarboxylato)-Ruthenium(II). *J. Electrochem. Soc.* **153**, A699–A704 (Apr. 2006).

137. Ma, B., Gao, R., Wang, L., Zhu, Y., Shi, Y., Geng, Y., Dong, H. & Qiu, Y. Recent progress in interface modification for dye-sensitized solar cells. **53**, ISSN: 1674-7291 (2010).
138. Perkins, C. L. Molecular Anchors for Self-Assembled Monolayers on ZnO: A Direct Comparison of the Thiol and Phosphonic Acid Moieties. *J. Phys. Chem. C* **113**, 18276–18286. ISSN: 1932-7447 (Sep. 2009).
139. Chen, J., Ruther, R. E., Tan, Y., Bishop, L. M. & Hamers, R. J. Molecular Adsorption on ZnO(1010) Single-Crystal Surfaces: Morphology and Charge Transfer. *Langmuir* **28**, 10437–10445. ISSN: 0743-7463 (Juni 2012).
140. Pradhan, S., Karak, S. & Dhar, A. Enhancing the performance of nanostructured zinc oxide/polymer-based hybrid solar cells using ammonia as a structural and interfacial modifier. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **45**, 235104–. ISSN: 0022-3727 (2012).
141. Magne, C., Moehl, T., Urien, M., Gratzel, M. & Pauporte, T. Effects of ZnO film growth route and nanostructure on electron transport and recombination in dye-sensitized solar cells. *J. Mater. Chem. A* **1**, 2079–2088. ISSN: 2050-7488 (2013).
142. Rudolph, M., Yoshida, T. & Schlettwein, D. Influence of indoline dye and coadsorbate molecules on photovoltaic performance and recombination in dye-sensitized solar cells based on electrodeposited ZnO. *J. Electroanal. Chem.* **709**, 10–18. ISSN: 1572-6657 (Nov. 2013).
143. Pivrikas, A., Sariciftci, N. S., Juška, G. & Österbacka, R. A review of charge transport and recombination in polymer/fullerene organic solar cells. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **15**, 677–696. ISSN: 1099-159X (2007).
144. Suarez, B., Gonzalez-Pedro, V., Ripolles, T. S., Sanchez, R. S., Otero, L. & Mora-Sero, I. Recombination Study of Combined Halides (Cl, Br, I) Perovskite Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 1628–1635. ISSN: 1948-7185 (Mai 2014).
145. Chen, Y., Jiang, F., Wang, L., Mo, C., Pu, Y. & Fang, W. Influence of hydrogen peroxide solution on the properties of ZnO thin films. *Journal of Crystal Growth* **268**, 71–75. ISSN: 0022-0248 (Juli 2004).

146. Su, W.-Y., Huang, J.-S. & Lin, C.-F. Improving the property of ZnO nanorods using hydrogen peroxide solution. *J. Cryst. Growth* **310**, 2806–2809. ISSN: 0022-0248 (Mai 2008).
147. Chen, Y., Wang, L., Mo, C., Pu, Y., Fang, W. & Jiang, F. Study of structural and luminescent properties of high-quality ZnO thin films treatment with hydrogen peroxide solution. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **8**, 569–575. ISSN: 1369-8001 (Okt. 2005).
148. Kim, S.-H., Kim, H.-K., Jeong, S.-W. & Seong, T.-Y. Characteristics of Pt Schottky contacts on hydrogen peroxide-treated n-type ZnO(0001) layers. *Superlattices Microstruct.* **39**, 211–217. ISSN: 0749-6036 (Jan. 2006).
149. Nakamura, A. & Temmyo, J. Schottky contact on ZnO nano-columnar film with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment. *J. Appl. Phys.* **109**, (2011).
150. Horiuchi, T., Miura, H., Sumioka, K. & Uchida, S. High Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells Based on Metal-Free Indoline Dyes. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 12218–12219. ISSN: 0002-7863 (Okt. 2004).
151. Magne, C., Urien, M., Ciofini, I., Tugsuz, T. & Pauporte, T. Amphiphilic acids as co-adsorbents of metal-free organic dyes for the efficient sensitization of nanostructured photoelectrode. *RSC Adv.* **2**, 11836–11842 (2012).
152. Bisquert, J., Cahen, D., Hodes, G., Rühle, S. & Zaban, A. Physical Chemical Principles of Photovoltaic Conversion with Nanoparticulate, Mesoporous Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. B* **108**, 8106–8118. ISSN: 1520-6106 (Juni 2004).
153. Guerin, V.-M. & Pauporte, T. From nanowires to hierarchical structures of template-free electrodeposited ZnO for efficient dye-sensitized solar cells. *Energy Environ. Sci.* **4**, 2971–2979. ISSN: 1754-5692 (2011).
154. Magne, C., Urien, M. & Pauporte, T. Enhancement of photovoltaic performances in dye-sensitized solar cells by co-sensitization with metal-free organic dyes. *RSC Adv.* **3**, 6315–6318 (2013).

155. Higashijima, S., Inoue, Y., Miura, H., Kubota, Y., Funabiki, K., Yoshida, T. & Matsui, M. Organic dyes containing fluorene-substituted indoline core for zinc oxide dye-sensitized solar cell. *RSC Adv.* **2**, 2721–2724 (2012).
156. Rudolph, M., Yoshida, T., Miura, H. & Schlettwein, D. Improvement of Light Harvesting by Addition of a Long-Wavelength Absorber in Dye-Sensitized Solar Cells Based on ZnO and Indoline Dyes. *J. Phys. Chem. C* **119**, 1298–1311. ISSN: 1932-7447 (Dez. 2014).
157. Yu, Z., Vlachopoulos, N., Gorlov, M. & Kloo, L. Liquid electrolytes for dye-sensitized solar cells. *Dalton Trans.* **40**, 10289–10303. ISSN: 1477-9226 (2011).
158. Kokotov, M. & Hodes, G. Reliable chemical bath deposition of ZnO films with controllable morphology from ethanolamine-based solutions using  $\text{KMnO}_4$  substrate activation. *J. Mater. Chem.* **19**, 3847–3854. ISSN: 0959-9428 (2009).
159. Bach, U. *Solid-State Dye-Sensitized Mesoporous  $\text{TiO}_2$  Solar Cells* Diss. (ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE, 2000).
160. Kavan, L., Tétreault, N., Moehl, T. & Grätzel, M. Electrochemical Characterization of  $\text{TiO}_2$  Blocking Layers for Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **118**, 16408–16418. ISSN: 1932-7447 (Jan. 2014).
161. Kavan, L., Zukalova, M., Vik, O. & Havlicek, D. Sol–Gel Titanium Dioxide Blocking Layers for Dye-Sensitized Solar Cells: Electrochemical Characterization. *ChemPhysChem* **15**, 1056–1061. ISSN: 1439-7641 (2014).
162. Abrusci, A., Stranks, S. D., Docampo, P., Yip, H.-L., Jen, A. K.-Y. & Snaith, H. J. High-Performance Perovskite-Polymer Hybrid Solar Cells via Electronic Coupling with Fullerene Monolayers. *Nano Lett.* **13**, 3124–3128. ISSN: 1530-6984 (Juni 2013).
163. Yella, A., Heiniger, L.-P., Gao, P., Nazeeruddin, M. K. & Grätzel, M. Nanocrystalline Rutile Electron Extraction Layer Enables Low-Temperature Solution Processed Perovskite Photovoltaics with 13.7% Efficiency. *Nano Lett.* **14**, 2591–2596. ISSN: 1530-6984 (März 2014).

164. Cardon, F. & Gomes, W. P. On the determination of the flat-band potential of a semiconductor in contact with a metal or an electrolyte from the Mott-Schottky plot. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **11**, L63–. ISSN: 0022-3727 (1978).
165. Itaya, K. & Tomita, E. Scanning tunneling microscopy of semiconductor (n-ZnO)/liquid interfaces under potentiostatic conditions. *Surface Science Letters* **219**, L515–L520. ISSN: 0167-2584 (Sep. 1989).
166. Gerischer, H. Neglected problems in the pH dependence of the flatband potential of semiconducting oxides and semiconductors covered with oxide layers. *Electrochim. Acta* **34**, 1005–1009. ISSN: 0013-4686 (Aug. 1989).
167. Kavan, L., Grätzel, M., Gilbert, S. E., Klemenz, C. & Scheel, H. J. Electrochemical and Photoelectrochemical Investigation of Single-Crystal Anatase. *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 6716–6723. ISSN: 0002-7863 (Jan. 1996).
168. Kim, H.-S., Lee, C.-R., Im, J.-H., Lee, K.-B., Moehl, T., Marchioro, A., Moon, S.-J., Humphry-Baker, R., Yum, J.-H., Moser, J. E., Gratzel, M. & Park, N.-G. Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Sub-micron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%. *Sci. Rep.* **2**, (Aug. 2012).
169. Im, J.-H., Jang, I.-H., Pellet, N., Grätzel, M. & Park, N.-G. Growth of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  cuboids with controlled size for high-efficiency perovskite solar cells. *Nat Nano* **9**, 927–932. ISSN: 1748-3387 (Nov. 2014).
170. Chen, Q., Zhou, H., Song, T.-B., Luo, S., Hong, Z., Duan, H.-S., Dou, L., Liu, Y. & Yang, Y. Controllable Self-Induced Passivation of Hybrid Lead Iodide Perovskites toward High Performance Solar Cells. *Nano Lett.* **14**, 4158–4163. ISSN: 1530-6984 (Juli 2014).
171. Hawash, Z., Ono, L. K., Raga, S. R., Lee, M. V. & Qi, Y. Air-Exposure Induced Dopant Redistribution and Energy Level Shifts in Spin-Coated Spiro-MeOTAD Films. *Chem. Mater.* **27**, 562–569. ISSN: 0897-4756 (Jan. 2015).

172. You, J., Yang, Y. (, Hong, Z., Song, T.-B., Meng, L., Liu, Y., Jiang, C., Zhou, H., Chang, W.-H., Li, G. & Yang, Y. Moisture assisted perovskite film growth for high performance solar cells. *Appl. Phys. Lett.* **105**, 183902 (2014).
173. Mei, A., Li, X., Liu, L., Ku, Z., Liu, T., Rong, Y., Xu, M., Hu, M., Chen, J., Yang, Y., Grätzel, M. & Han, H. A hole-conductor-free, fully printable mesoscopic perovskite solar cell with high stability. *Science* **345**, 295–298 (Juli 2014).
174. Burschka, J., Pellet, N., Moon, S.-J., Humphry-Baker, R., Gao, P., Nazeeruddin, M. K. & Grätzel, M. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Nature* **499**, 316–319. ISSN: 0028-0836 (Juli 2013).
175. Dualeh, A., Tétreault, N., Moehl, T., Gao, P., Nazeeruddin, M. K. & Grätzel, M. Effect of Annealing Temperature on Film Morphology of Organic-Inorganic Hybrid Perovskite Solid-State Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **24**, 3250–3258. ISSN: 1616-3028 (2014).
176. Niu, G., Li, W., Meng, F., Wang, L., Dong, H. & Qiu, Y. Study on the stability of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  films and the effect of post-modification by aluminum oxide in all-solid-state hybrid solar cells. *J. Mater. Chem. A* **2**, 705–710 (3 2014).
177. Zhang, W., Saliba, M., Moore, D. T., Pathak, S. K., Hörantner, M. T., Stergiopoulos, T., Stranks, S. D., Eperon, G. E., Alexander-Webber, J. A., Abate, A., Sadhanala, A., Yao, S., Chen, Y., Friend, R. H., Estroff, L. A., Wiesner, U. & Snaith, H. J. Ultrasoothergic-inorganic perovskite thin-film formation and crystallization for efficient planar heterojunction solar cells. *Nat Commun* **6**, (Jan. 2015).
178. Han, Y., Meyer, S., Dkhissi, Y., Weber, K., Pringle, J. M., Bach, U., Spiccia, L. & Cheng, Y.-B. Degradation observations of encapsulated planar  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite solar cells at high temperatures and humidity. *J. Mater. Chem. A*. ISSN: 2050-7488 (2015).
179. De Bastiani, M., D’Innocenzo, V., Stranks, S. D., Snaith, H. J. & Petrozza, A. Role of the crystallization substrate on the photoluminescence

- properties of organo-lead mixed halides perovskites. *APL Materials* **2**, 081509 (2014).
180. Dong, X., Hu, H., Lin, B., Ding, J. & Yuan, N. The effect of ALD-ZnO layers on the formation of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  with different perovskite precursors and sintering temperatures. *Chem. Commun.* **50**, 14405–14408. ISSN: 1359-7345 (2014).
181. Burschka, J. *High performance solid-state mesoscopic solar cells* Diss. (École polytechnique fédérale de Lausanne, Okt. 2013). doi:10.5075/epfl-thesis-6006.
182. Liang, K., Mitzi, D. B. & Prikas, M. T. Synthesis and Characterization of Organic-Inorganic Perovskite Thin Films Prepared Using a Versatile Two-Step Dipping Technique. *Chem. Mater.* **10**, 403–411. ISSN: 0897-4756 (Jan. 1998).
183. Li, X., Wang, X., Zhang, W., Wu, Y., Gao, F. & Fang, J. The effect of external electric field on the performance of perovskite solar cells. *Org. Electron.* **18**, 107–112 (März 2015).
184. Park, N.-G. Perovskite solar cells: Switchable photovoltaics. *Nat Mater* **14**, 140–141. ISSN: 1476-1122 (Feb. 2015).
185. Yang, T.-Y., Gregori, G., Pellet, N., Grätzel, M. & Maier, J. The Significance of Ion Conduction in a Hybrid Organic-Inorganic Lead-Iodide-Based Perovskite Photosensitizer. *Angew. Chem.* **127**, 8016–8021. ISSN: 1521-3757 (2015).
186. Zhang, J., Juarez-Perez, E. J., Mora-Sero, I., Viana, B. & Pauporte, T. Fast and low temperature growth of electron transport layers for efficient perovskite solar cells. *J. Mater. Chem. A* **3**, 4909–4915. ISSN: 2050-7488 (2015).
187. Chandiran, A. K., Abdi-Jalebi, M., Yella, A., Dar, M. I., Yi, C., Shivashankar, S. A., Nazeeruddin, M. K. & Grätzel, M. Quantum-Confined ZnO Nanoshell Photoanodes for Mesoscopic Solar Cells. *Nano Lett.* **14**, 1190–1195. ISSN: 1530-6984 (März 2014).

188. Mahmood, K., Swain, B. S. & Jung, H. S. Controlling the surface nanostructure of ZnO and Al-doped ZnO thin films using electrostatic spraying for their application in 12 % efficient perovskite solar cells. *Nanoscale* **6**, 9127–9138. ISSN: 2040-3364 (2014).
189. Ramos, F. J., López-Santos, M. C., Guillén, E., Nazeeruddin, M. K., Grätzel, M., Gonzalez-Elipe, A. R. & Ahmad, S. Perovskite Solar Cells Based on Nanocolumnar Plasma-Deposited ZnO Thin Films. *ChemPhysChem* **15**, 1148–1153. ISSN: 1439-7641 (2014).
190. Liu, D. & Kelly, T. L. Perovskite solar cells with a planar heterojunction structure prepared using room-temperature solution processing techniques. *Nat Photon* **8**, 133–138. ISSN: 1749-4885 (Feb. 2014).
191. Higashijima, S., Miura, H., Fujita, T., Kubota, Y., Funabiki, K., Yoshida, T. & Matsui, M. Highly efficient new indoline dye having strong electron-withdrawing group for zinc oxide dye-sensitized solar cell. *Tetrahedron* **67**, 6289–6293. ISSN: 0040-4020 (Aug. 2011).
192. Matsui, M., Inoue, T., Ono, M., Kubota, Y., Funabiki, K., Jin, J., Yoshida, T., Higashijima, S. & Miura, H. Application of novel N-(p-phenylene)-dicyanovinylidene double rhodanine indoline dye for zinc oxide dye-sensitized solar cell. *Dyes Pigm.* **96**, 614–618. ISSN: 0143-7208 (Feb. 2013).
193. Matsui, M., Shiota, T., Kubota, Y., Funabiki, K., Jin, J., Yoshida, T., Higashijima, S. & Miura, H. N-(2-Alkoxyphenyl)-substituted double rhodanine indoline dyes for zinc oxide dye-sensitized solar cell. *Tetrahedron* **68**, 4286–4291. ISSN: 0040-4020 (Juni 2012).
194. Yang, J., Siempelkamp, B. D., Mosconi, E., De Angelis, F. & Kelly, T. L. Origin of the Thermal Instability in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Thin Films Deposited on ZnO. *Chem. Mater.* **27**, 4229–4236. ISSN: 0897-4756 (Juni 2015).