

Nutzung von Zinkoxid-Schichten in farbstoffsensibilisierten Festkörpersolarzellen

**Utilization of Zinc Oxide in Solid-State
Dye-Sensitized Solar Cells**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

von

Max Beu

vorgelegt dem Fachbereich 07
Mathematik und Informatik, Physik, Geographie
der Justus-Liebig-Universität Gießen

14. Mai 2014

Prüfungskommission der Dissertation:

Prof. Dr. Derck Schlettwein	Betreuer und 1. Gutachter
Prof. Dr. Bruno K. Meyer	2. Gutachter
Prof. Dr. André Schirmeisen	Prüfer
Prof. Dr. Alfred Müller	Prüfer

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.

MAX BEU
14. Mai 2014

Zusammenfassung

Für die Nutzung von ZnO in farbstoffsensibilisierten Festkörpersolarzellen wurden angepasste kompakte und nanoporöse ZnO-Schichten für die Verwendung des organischen Lochleiters spiro-OMeTAD benötigt. Zur Realisierung dieses Ziels wurden die experimentellen Rahmenbedingungen der elektrochemischen Abscheidung überprüft, Einflüsse auf die Abscheidung analysiert und der Abscheideprozess optimiert, sodass ZnO-Schichten mit hoher Reproduzierbarkeit und guter Schichtqualität abgeschieden werden konnten. Anschließend wurde an unter optimierten Bedingungen abgeschiedenen und farbstoffsensibilisierten ZnO-Schichten die Homogenität der von sichtbaren Licht induzierten Photospannung mittels der Kelvin-Rasterkraftmikroskopie gezeigt. Darüber hinaus wurde die lichtinduzierte Änderung der Photospannung zeitabhängig analysiert. Schnelle Änderungen der Photospannung wurden analysiert indem die deutliche höhere zeitliche Auflösung innerhalb eines Linienscans genutzt wurde. Untersuchungen an farbstoffsensibilisierten Solarzellen mit Elektrolytkontakt zeigten den Einfluss auf die Transporteigenschaften der ZnO-Schichten bei einer Veränderung des Anions in der Abscheidelösung. Zudem verifizierten diese Solarzellen die erreichte Qualität des elektrochemisch abgeschiedenen ZnO. Auf diesen Ergebnissen aufbauend wurde das Kontaktverhalten verschiedener elektrochemisch abgeschiedener und nicht elektrochemisch abgeschiedener ZnO-Schichten mit spiro-OMeTAD untersucht. Über die elektrochemische Abscheidung wurden kompakte ZnO-Schichten hergestellt, die hervorragend sperrende und gleichrichtende Eigenschaften im Vergleich zu TiO₂-Referenzschichten besitzen. Eine Anpassung der porösen ZnO-Struktur wurde durch den Einsatz verschiedener strukturdirigierender Agenzien durchgeführt. Mit einer Mischung der strukturdirigierenden Agenzien EosinY und Cetyltrimethylammoniumbromid konnte eine nanoporöse ZnO-Struktur mit Poren im Bereich von 20 bis 25 nm etabliert werden, die für den Lochleiter eine gut zugängliche Oberflächentopographie bietet.

Durch die Güte der kompakten ZnO-Schichten und die an den Lochleiter spiro-OMeTAD angepassten Porenstruktur der porösen ZnO-Schichten wurde für farbstoffsensibilisierte ZnO-Festkörpersolarzellen die bisher höchste Effizienz mit einem Wirkungsgrad von 0,95 % erreicht. Im Hinblick auf die Nutzung von flexiblen Festkörpersolarzellen wurde die Übertragung der Ergebnisse auf Textilien untersucht.

Abstract

For the utilization of ZnO in solid-state dye-sensitized solar cells compact and porous ZnO layers were adapted for the application of the organic hole conductor spiro-OMeTAD. To achieve this goal, the experimental framework conditions of the electrochemical deposition were revised, influences on the deposition were analyzed and the deposition routine was optimized. With this background it was possible to deposit ZnO layers of high reproducibility and good film quality. Subsequently, photo-kelvin atomic force microscopy was used to show the homogeneity of light induced photovoltage of dye-sensitized ZnO layers prepared under the optimized conditions. Further, the generation and decay of photovoltage under pulsed illumination was studied over time. Fast changes of the photovoltage were analyzed within a line scan utilizing the significantly increased time resolution. Studies on dye-sensitized solar cells containing an electrolyte revealed the influence of the anion in the deposition bath on the transport properties of ZnO. Additionally, they served as verification for the achieved quality of electrodeposited ZnO. Based on these findings, the contact behaviour of different electrochemical deposited and non-electrochemical deposited ZnO layers were investigated. The electrochemical deposition enabled to prepare excellent blocking and rectifying compact ZnO layers in comparison to TiO₂ reference layers. Adaption of the porous ZnO structure was carried out by the use of different structure directing agents. A porous ZnO structure with pores sizes of about 20 to 25 nm was created by a mixture of the structure directing agents EosinY and Cetyltrimethylammoniumbromid. Thus, a good accessible surface topography for the hole conductor was achieved.

The high quality of the prepared compact ZnO layer and the pore structure of the porous ZnO layer which was adapted to spiro-OMeTAD empowered to achieve the highest efficiency for ZnO-based solid-state dye-sensitized solar cells of 0,95 %. In view of a utilization of flexible solid-state solar cells, a transfer of the findings to textiles was investigated.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Themenstellung	13
2	Konzeptionelle Grundlagen	17
2.1	Farbstoffsensibilisierte Solarzellen	17
2.1.1	Aufbau der Solarzellen	17
2.1.1.1	Elektrodenmaterial	18
2.1.1.2	Photosensibilisator	19
2.1.1.3	Kontaktphasen	20
2.1.2	Funktionsweise und Anforderungen	22
2.2	Herstellungsmethoden	24
2.2.1	Elektrochemische Abscheidung von ZnO	24
2.2.2	Sputterdeposition	25
2.2.3	Elektronenstrahlverdampfen	26
2.3	Charakterisierungsmethoden	26
2.3.1	Strom-Spannungscharakteristik	26
2.3.2	Elektrochemische Impedanzspektroskopie	29
2.3.3	Intensitätsmodulierte Photospannungsspektroskopie (IMVS)	31
2.3.4	Intensitätsmodulierte Photostromspektroskopie (IMPS)	33
2.3.5	Optische Absorptionsspektroskopie	35
2.3.6	Röntgenbeugung	35
2.3.7	Rasterkraftmikroskopie	36
2.3.8	Rasterelektronenmikroskopie	40
3	Anpassung der Arbeitsprozesse und Versuchsanlagen	41
3.1	Präparation der Substrate	41
3.2	Optimierte sauerstoffbasierte elektrochemische Abscheidung von ZnO	42
3.2.1	Elektrochemische Abscheidung von kompaktem und nanoporösem ZnO auf planaren Substraten	43
3.2.1.1	Kompakte ZnO-Schichten	43
3.2.1.2	Nanoporöse ZnO-Schichten	46
3.2.2	Elektrochemische Abscheidung von kompaktem und nanoporösem ZnO auf Textilien und textilähnlichen Substraten	48
3.2.2.1	Textilien und textilähnliche Substrate	48
3.2.2.2	Präparation der Substrate	49
3.2.2.3	Abscheidung auf Textilien und textilähnlichen Substraten	50
3.3	Elektrochemische Abscheidung von ZnO mit H ₂ O ₂	51
3.4	Elektrochemische nitratbasierte Abscheidung von ZnO	51

3.5	Weitere Methoden der kompakten ZnO Herstellung	52
3.5.1	Sputterdeposition von ZnO	52
3.5.2	Chemische Abscheidung von ZnO	52
3.5.3	ZnO aus Sol-Gel Verfahren	53
3.5.4	Spraypyrolyse von ZnO	54
3.6	Sensibilisierung der nanoporösen ZnO-Schichten	54
3.6.1	Desorption des strukturdirigierenden Agens	54
3.6.2	Sensibilisierung mit Indolinfarbstoffen	55
3.7	Belichtungsabhängige Photo-Kelvin Rasterkraftmikroskopie	56
3.8	Glovebox-Vakuum-Anlage	60
3.9	Optimierung der Herstellung von farbstoffsensibilisierten Solarzellen . . .	61
3.9.1	Ansetzen des Iod-Triiodid-Elektrolyten	61
3.9.2	Herstellung der Gegenelektrode	62
3.9.3	Zusammenbau der farbstoffsensibilisierten Solarzellen	63
3.10	Konstruktion von Festkörpersolarzellen	64
3.10.1	Ansetzen und Aufbringen des Lochleiters	64
3.10.2	Konzepte für Festkörpersolarzellen	64
4	Diskussion der Einflussgrößen auf die elektrochemische Abscheidung von ZnO	67
4.1	Schlüsselparameter der Abscheidung auf planaren Substraten	67
4.1.1	Strukturierung der Abscheidefläche	67
4.1.2	Sauerstoffsättigung des Elektrolyten	69
4.1.3	Pre-Elektrolyse des FTO-Substrats und induzierte Keimbildung . .	71
4.1.4	Art und Größe der Gegenelektrode	72
4.1.5	Ergebnis der Optimierung auf planaren Substraten	75
4.2	Besonderheiten für Textilien und textilähnliche Substrate	76
4.2.1	Pre-Elektrolyse	77
4.2.2	Chemische Vorbehandlung	78
4.2.3	Anpassung der Desorption	79
4.2.4	Ergebnis der Anpassung für Textilien und textilähnliche Substrate	81
5	Charakterisierung des Ladungstransports in ZnO-Schichten	85
5.1	Persistenter Photoeffekt von sensibilisierten ZnO-Schichten	85
5.2	Einfluss des Abscheideanions auf farbstoffsensibilisierte Solarzellen	96
6	Kontaktverhalten kompakter ZnO-Schichten auf FTO mit spiro-OMeTAD	103
6.1	Elektrochemische sauerstoffbasierte Abscheidung	103
6.2	Elektrochemische Abscheidung mit H ₂ O ₂	104
6.3	Elektrochemische nitratbasierte Abscheidung	108
6.4	Nicht elektrochemische Herstellungsmethoden	108
6.5	Bestimmung des Kontaktverhaltens	110
7	Einstellung der ZnO-Porenstruktur für spiro-OMeTAD	119
7.1	Variation der Zinksalze	119
7.2	Natriumlaurylsulfat	120

7.3	Natriumdodecylbenzolsulfonat	124
7.4	EosinY mit N-Dodecylpyridinium Chloride	125
7.5	EosinY mit Cetyltrimethylammoniumbromid	126
8	Effiziente ZnO-Festkörpersolarzellen mit spiro-OMeTAD	131
8.1	Zeitlicher Einfluss auf die Solarzellencharakteristik	131
8.2	Durchgeführte Optimierungen und Identifizierung von Problemen	135
8.2.1	Anpassung des Photosensibilisators zur Verbesserung der Anbindung	135
8.2.2	Veränderte Dotierung des Lochleiters	137
8.2.3	Beeinflussung des Benetzungsverhalten von spiro-OMeTAD	139
8.3	Optimierte farbstoffsensibilisierte ZnO-Festkörpersolarzelle	143
8.4	Farbstoffsensibilisierte Festkörper-Fadensolarzellen	147
9	Schlussfolgerungen und Ausblick	153
A	Verwendete Materialien, Chemikalien und Proben	159
B	Experimentelle Apparaturen	161
B.1	Sputteranlage	161
B.2	Elektronenstrahlverdampfer	161
B.3	Konfokales Laser-Scanning Mikroskop	161
B.4	Rasterelektronenmikroskop	162
B.5	Rasterkraftmikroskop	162
B.6	Röntgenbeugung	163
B.7	UV/Vis Transmissionsspektroskopie	163
B.8	Elektrische und photoelektrische Charakterisierung	163
B.8.1	Messung der Strom-Spannungskennlinien	164
B.8.2	Elektrochemische Impedanzspektroskopie	164
B.8.3	Intensitätsmodulierte Photostrom- und Photospannungsspektrosko- pie	164
C	Bedienungshinweise und technische Details für die Glovebox-Vakuum-Anlage	167
D	Ergänzende Daten	171
D.1	Morphologie der verwendeten FTO-Substrate	171
D.2	Langzeitstabilität der farbstoffsensibilisierten Solarzellen mit Elektrolyt- kontakt	171
D.3	Technische Grundlagen zur elektrochemischen Abscheidung	172
E	Danksagung	179
F	Literatur	181

1 Einleitung und Themenstellung

Alternative Energiequellen erlangen aufgrund des ständig steigenden Energiebedarfs und der nur endlich verfügbaren fossilen Ressourcen eine immer größere Bedeutung. Unter den erneuerbaren Energieträgern, wie unter anderem Wind-, Wasserenergie und Erdwärme, besitzt die Sonnenenergie mit Abstand das größte Potential. Die auf die Erdoberfläche auftreffende Sonnenenergie übersteigt den weltweiten Energiebedarf um das 6.000-fache. Den größten Marktanteil zur Nutzung dieser Energie stellen anorganische Solarzellen auf Siliziumbasis. Aufgrund des benötigten kristallinen Siliziums sind diese jedoch sehr material- und energieaufwendig. [1–4]

Eine vielversprechende Alternative ist die Anlehnung der Funktionsweise von Solarzellen an die Photosynthese. Dabei wird ein Halbleitermaterial durch das Aufbringen eines Farbstoffs photosensibilisiert, wodurch das eintreffende Sonnenlicht absorbiert wird. Dies gelang Gerischer und Tributsch bereits im Jahr 1968 erfolgreich mit Zinkoxidelektroden. [5, 6] Ein Problem stellte die geringe Absorption durch die kleine, für den Farbstoff zur Verfügung stehende Oberfläche dar. Daraufhin wurde die Oberfläche durch ZnO-Partikel vergrößert, was aufgrund der Verwendung eines instabilen Farbstoffs jedoch keine Steigerung der Effizienz zur Folge hatte. [7, 8] Ein großer Fortschritt wurde 1991 durch O'Regan und Grätzel erzielt, indem sie eine Elektrode mit hoher spezifischer Oberfläche aus nanoporösem Titandioxid (TiO_2) und dem stabilen Rutheniumfarbstoff N3 kombinierten. [9, 10] Durch fortschreitende Anpassung konnte die Effizienz bis heute auf über 13 % gesteigert werden. [11] Trotzdem konnte sich die farbstoffsensibilisierte Solarzelle mit Elektrolytkontakt bisher nicht durchsetzen. Dies liegt zum einen an den flüssigen Elektrolyten und den daraus resultierenden Problemen bei der Versiegelung und zum anderen an den korrosiven Eigenschaften des häufig verwendeten Iod/Triiodid-Elektrolyten gegenüber vielen Metallen. [12] Eine Alternative sind nicht-korrosive, feste Lochleiter. Der am häufigsten eingesetzte Lochleiter ist spiro-OMeTAD, mit dem eine Effizienz von 7,2 % erreicht werden konnte. [13–15] Die berichteten Effizienzen mit Elektrolytkontakt oder Lochleiterkontakt wurden alle mit einem porösen Halbleiter aus gesinterten TiO_2 Nanopartikeln erreicht. Die Morphologie kann jedoch nur begrenzt durch die Verwendung unterschiedlich großer Partikel verändert werden. Des Weiteren beschränkt die für poly-

kristalline Schichten benötigte hohe Sintertemperatur von mindestens 400 °C die Wahl der Trägermaterialien.

Beide Einschränkungen können bei der Verwendung von ZnO umgangen werden. Für die Herstellung von ZnO wurden verschiedene Herstellungsverfahren im Niedrigtemperatur-Bereich, wie Hochfrequenz-Kathodenzerstäubung [16], hydrothermales Wachstum [17], Sol-Gel Verfahren [18], chemische Badabscheidung [19] und weitere, entwickelt. Zudem ist die Vielzahl an herstellbaren Strukturen interessant. Durch die starke Selbstorganisation von ZnO können über plättchenförmige Strukturen [20], Nanodrähte [21, 22] und Nanoröhren [23] viele weitere Strukturen erzeugt werden. Aufgrund der höheren chemischen Variabilität von ZnO im Vergleich zu TiO₂ können mit einigen der genannten Verfahren kristalline ZnO-Schichten ohne Temperung hergestellt werden. Einen interessanten Ansatz in diesem Bereich stellt die Entwicklung der elektrochemischen Abscheidung dar. [24–26] Die Weiterentwicklung dieser Methode ermöglicht durch den Einsatz strukturdirektierender Agenzien kristalline, nanoporöse ZnO-Elektroden mit unterschiedlichen Strukturen herzustellen. [27–31] Die Entwicklung der Desorption des strukturdirektierenden Agens ermöglicht es Farbstoffmonolagen zu adsorbieren, für die darüber hinaus besser absorbierende und injizierende Farbstoffe verwendbar wurden. [32] Über dieses Verfahren hergestellte ZnO-Elektroden erreichen in farbstoffsensibilisierte Solarzellen mit Elektrolytkontakt eine Effizienz von 5,56 %. [33]

Die Verwendung von Photoelektroden aus ZnO mit fester Kontaktphase wurde bisher vergleichsweise wenig untersucht. Verschiedene Ansätze versuchten entweder die Vorteile der hohen Oberfläche von TiO₂, oder die gut sperrenden Eigenschaften einer kompakten TiO₂-Schicht mit dem schnellen Elektronentransport von ZnO zu kombinieren, wodurch der Vorteil der Niedrigtemperaturherstellung jedoch verloren geht. [34, 35]. Ebenso wurde die bisher beste Effizienz von 0,5 % mit spiro-OMeTAD und einer ZnO-Photoelektrode ohne zusätzliche Zwischenschicht nur durch Sinterung bei 350 °C erreicht. [36]. Als Niedrigtemperaturprozess konnte mit ZnO-Nanodrähten eine Effizienz von 0,25 % erreicht werden. Diese konnte über das Einbringen einer Zwischenschicht aus Zirkoniumoxid und der dadurch verbesserten photoinduzierten Ladungsträgergeneration auf 0,72 % gesteigert werden. [37]

In den Forschungen an farbstoffsensibilisierten Solarzellen mit TiO₂-Elektrode wurde gezeigt, dass für effiziente Zellen zunächst eine gleichrichtende Schicht zwischen der Frontelektrode mit fluordotiertem Zinnoxid und dem üblicherweise verwendeten Lochleiter spiro-OMeTAD notwendig ist. [38] Darüber hinaus ist für eine gute Benetzung mit dem Lochleiter eine gut zugängliche Porenstruktur bei angepasster Schichtdicke notwendig, um eine gute Porenfüllung zu erreichen. [39–41]

Aufgrund dessen sollte in dieser Arbeit die Nutzung von ZnO zur Herstellung effizienter farbstoffsensibilisierter Festkörpersolarzellen auf unterschiedlichen Trägermaterialien untersucht werden. Besonderer Augenmerk lag dabei auf dem Kontaktverhalten der kompakten ZnO-Schichten mit dem Lochleiter spiro-OMeTAD. Das ZnO sollte eine dichte und blockierende Zwischenschicht zu Unterbindung eines Kontakt zwischen Substrat und dem spiro-OMeTAD sein, um niedrige Shuntwiderstände zu verhindern. Ein weiterer wichtiger Aspekt stellte die Anforderung dar eine poröse ZnO-Struktur zu erstellen, deren Porengrößen eine gute Zugänglichkeit für spiro-OMeTAD bieten muss.

Für die Realisierung wurde zunächst die elektrochemische Abscheidung hinsichtlich der gesetzten Anforderung an die Schichtqualität und Reproduzierbarkeit untersucht. Daraufhin wurden die wichtigsten Einflussgrößen auf die Abscheidung identifiziert, sowie technische Anpassungen durchgeführt und dementsprechend eine optimierte Routine zur reproduzierbaren elektrochemischen Abscheidung von ZnO-Schichten mit guter Qualität erstellt.

Anschließend wurde an unter optimierten Bedingungen abgeschiedenen und anschließend farbstoffsensibilisierten ZnO-Schichten mittels Photo-Kelvin Rasterkraftmikroskopie die Austrittsarbeit orts aufgelöst untersucht und deren Änderung unter Belichtung sowohl räumlich als auch zeitlich analysiert. Hierfür wurde zunächst ein Messaufbau für verlässliche Experimente einer belichtungsabhängigen Photo-Kelvin Rasterkraftmikroskopie etabliert. Zur weiteren Verifizierung der ZnO-Schichtqualität und die Reproduzierbarkeit der Schichten infolge der Optimierung der Abscheidung wurden farbstoffsensibilisierten Solarzellen mit Elektrolytkontakt erstellt. Darüber hinaus wurde an diesen untersucht welchen Einfluss das Anions bei der elektrochemischen Abscheidung auf den Ladungstransport in den ZnO-Schichten hat.

Zur Untersuchung des Kontaktverhaltens der ZnO-Schichten mit dem Lochleiter spiro-OMeTAD, sowie der Untersuchung der Nutzung von ZnO in farbstoffsensibilisierten Festkörpersolarzellen wurden zunächst verschiedene Solarzellenkonzepte für die Charakterisierung entwickelt. Anschließend wurden mit diesen Zellkonzepten kompakte ZnO-Schichten, hergestellt über verschiedene elektrochemische und nicht elektrochemische Methoden, im Kontakt mit spiro-OMeTAD untersucht. Für die Anpassung der Porengröße an spiro-OMeTAD wurde der Einfluss verschiedener strukturdirigierender Agenzien untersucht. Parallel zu den Untersuchungen an planaren, unflexiblen Strukturen wurde an der Übertragung von für Festkörpersolarzellen geeigneten Photoelektroden auf flexiblen Textilien und textilähnlichen Substraten geforscht und mit Kooperationspartnern an Zellkonzepten gearbeitet, um diese anschließend elektrisch zu charakterisieren.

2 Konzeptionelle Grundlagen

Dieses Kapitel beinhaltet die Grundlagen zur Funktionsweise von farbstoffsensibilisierten Solarzellen mit Zinkoxid als Halbleitermaterial. Des Weiteren werden die Methoden zur Herstellung der Solarzellenkomponenten sowie die verwendeten Charakterisierungsverfahren beschrieben.

2.1 Farbstoffsensibilisierte Solarzellen

Im Folgenden wird die Funktionsweise der farbstoffsensibilisierten Solarzelle im Allgemeinen erklärt und spezifisch auf Unterschiede zwischen Lochleiter- und Elektrolytkontakt eingegangen.

2.1.1 Aufbau der Solarzellen

Der Aufbau einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle ist schematisch in Abbildung 2.1 dargestellt. Angefangen von der Arbeitselektrode besteht diese aus einem leitfähigen, transparenten Substrat (hellblau), einem Halbleiter (grau) mit Photosensibilisator (rot), der Kontaktphase (gelb) und dem Rückkontakt (hellgrau). Zwischen dem leitfähigen Substrat und dem Rückkontakt wird eine Last, bzw. ein Verbraucher angeschlossen.

Die Grundlage bildet meistens ein mit einem leitfähigen, transparenten Oxid (TCO, transparent conductive oxide) beschichtetes Glassubstrat. Als TCO wird im Allgemeinen fluordotiertes Zinnoxid (FTO) oder indiumdotiertes Zinnoxid (ITO) verwendet. Darüber hinaus können in Abhängigkeit der Präparationsmethode des Halbleiters auch flexible, beschichtete Polymerfolien und Fäden, sowie andere leitfähige Substrate mit angepasster Austrittsarbeit eingesetzt werden.

Silber oder Gold werden in der Regel für den Rückkontakt bei farbstoffsensibilisierten Festkörpersolarzellen verwendet. Diese werden durch Verdampfungsverfahren auf den Lochleiter aufgebracht. [39] Bei farbstoffsensibilisierten Solarzellen mit Iod/Triiodid-Elektrolyten wird als Rückkontakt ein mit einer dünnen Platinschicht, die eine kata-

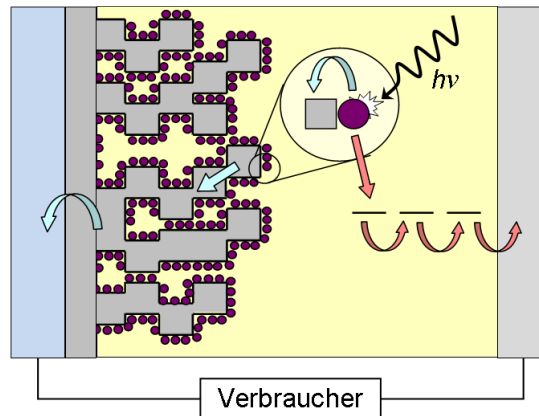


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle. Mit Substrat (hellblau), Halbleiter (grau), Photosensibilisator (rot), Kontaktphase (gelb) und Rückkontakt (grau). Die blauen Pfeile zeigen den Transport der Elektronen zur Arbeitselektrode. Die roten Pfeile stellen den “hopping”-Transport der Löcher in einem Lochleiter zum Rückkontakt dar.

lytischen Wirkung hat, überzogenes FTO-Substrat verwendet. Das platinisierte FTO-Substrat versiegelt gleichzeitig die Zelle, sodass die flüchtigen Komponenten nicht verdampfen, bzw. der Elektrolyt nicht eintrocknen kann.

2.1.1.1 Elektrodenmaterial

Für farbstoffsensibilisierte Solarzellen ist Titandioxid (TiO_2) der am weitesten verbreitete Halbleiter, vor allem aufgrund der hohen erreichten Effizienzen. [9, 42, 43] Vielversprechende Alternativen stellen die Halbleiter Zinkoxid (ZnO), Zinnoxid (SnO_2), bzw. gemischte Strukturen aus den Halbleitern dar. [33, 44–50]

Der in dieser Arbeit ausschließlich verwendete Halbleiter ist ZnO , da er aufgrund der vielfältigen Präparations- und Wachstumsmöglichkeiten hervorragende Anpassungsmöglichkeiten bietet. Darüber hinaus ist die Herstellung bei niedrigen Temperaturen deutlich unterhalb von 150°C möglich, wodurch sich vielfältige Einsatzmöglichkeiten, wie die Verwendung von flexiblen polymeren Substraten, ergeben. Zinkoxid ist ein direkter II/VI Verbindungshalbleiter, der in einer hexagonalen Wurtzitstruktur kristallisiert. Bei dieser Struktur sind Zink und Sauerstoff tetraedrisch koordiniert und bilden jeweils senkrecht zur c-Achse eine Ebene (siehe Abbildung 2.2). Dadurch weist ZnO , das in eine c-Orientierung gewachsen ist, eine hohe Polarität auf. [51, 52]

Die Bandlücke bei Raumtemperatur beträgt $3,37\text{ eV}$ und kann durch Legierungen in einem

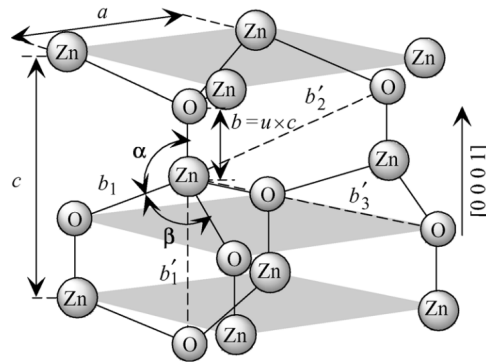


Abbildung 2.2: Schematische Zeichnung der Wurtzit-Struktur von Zinkoxid. Senkrecht zur c-Achse Ebenen (grau) aus Sauerstoff oder Zinkatomen. Mit der Gitterkonstanten a in der Grundebene und c senkrecht zu Grundebene. (aus [53])

großen Bereich von 2,8 eV bis 4 eV verändert werden. Im unlegierten Zustand ist ZnO somit für sichtbares Licht transparent und absorbiert Strahlung im nahen UV-Bereich. Die Lochbeweglichkeit und Elektronenbeweglichkeit bei Raumtemperatur liegen je nach Kristallinität und Dotierung im Bereich von 5 bis 30 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ bzw. 100 bis 200 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. [53–55]

2.1.1.2 Photosensibilisator

Die in vielen farbstoffsensibilisierten Solarzellen mit TiO_2 -Elektroden eingesetzten und effizient injizierenden Rutheniumfarbstoffe sind für die Verwendung mit ZnO-Elektroden chemisch zu aggressiv [33, 56]. Eine Alternative zu diesen Farbstoffen ist die Verwendung von Indolinfarbstoffen. Mit dem Indolinfarbstoff D149 (siehe Abbildung 2.3) konnte die für farbstoffsensibilisierte Solarzellen mit ZnO-Elektrode beste Effizienz erzielt werden. [57] In weiteren Untersuchungen zeigte sich jedoch, dass dieser an die Oberfläche des ZnO nicht stabil anbindet und sich im Kontakt mit dem üblicherweise verwendeten Elektrolyten löst. [58]

Eine bessere Anbindung an die ZnO-Oberfläche konnten Indolinfarbstoffe mit zusätzlichen Carboxylatankergruppen vorweisen. Die Indolinfarbstoffe DN285 und DN216 zeigten eine geringere Desorption. [59] Die detaillierte Analyse von Solarzellen mit den Indolinfarbstoffen D149, DN285 und DN216 zeigte, dass für DN285 und DN216 die Leerlaufspannung im Vergleich zu D149 sinkt. Dennoch konnte mit DN216 eine höhere Effizienz erreicht werden, da ein höherer Photostrom erzielt wird, der die niedrigere Leerlaufspannung überkompensiert. [60]

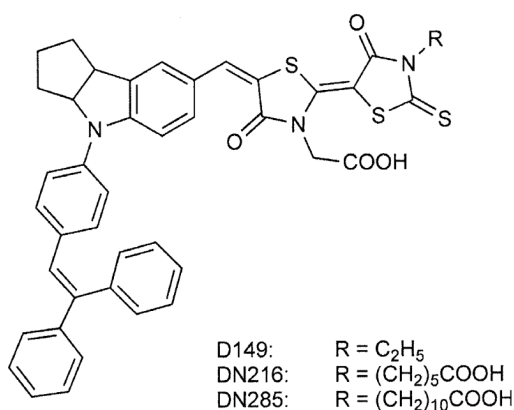


Abbildung 2.3: Grundstruktur der verwendeten Indolinfarbstoffe unter Angabe der chemischen Formel der Restgruppe für die Farbstoffe D149, DN216 und DN285 (aus [59])

Die fortwährende Weiterentwicklung führt zu immer ausgereifteren Farbstoffen. Zum einen führt die Weiterentwicklung zu angepassten Ankergruppen, die eine effizientere Anbindung an die Halbleiter ermöglichen. Des Weiteren wurden veränderte Zusatzgruppen wie Alkylketten entwickelt, die die Rekombinationen an der Grenzfläche zwischen Halbleiter und der Kontaktphase unterdrücken sollen und gleichzeitig eine bessere Benetzung von Lochleitern ermöglichen. Zudem wird durch die Anpassungen versucht das Elektronensystem weiter zu delokalisieren. Der zur Zeit beste Indolinfarbstoffe ist DN350, der im Vergleich zu D149 eine bessere und zu höheren Wellenlänge verschobene Absorption besitzt. Mit dem Porphyrin SM315 konnte aufgrund seines verbesserten Absorptionsbereichs mit farbstoffsensibilisierten Solarzellen eine Effizienz von über 13 % erreicht werden. Die beste Effizienz einer sensibilisierten Festkörpersolarzelle wurde bisher mit Y123 erreicht (7,2 %). Dessen Modifikation, JF419, konnte im direkten Vergleich vor allem durch eine verbesserte Absorption höhere Photoströme erreichen, wodurch für diesen eine höhere Effizienz erreichbar ist. [11, 61–64]

2.1.1.3 Kontaktphasen

Die am längsten etablierte Kontaktphase in farbstoffsensibilisierte Solarzellen sind Redoxelektrolyte. [9] Durch die Verbesserung der Redoxelektrolyten, in Kombination mit anderen Verbesserungen, wie die Weiterentwicklung der Farbstoffe, konnte für Solarzellen mit TiO_2 -Elektrode mit dem Iod basierten Redoxpaar I^-/I_3^- und dem Kobalt basierten Redoxpaar Co(II/III) Effizienzen von über 10 % erreicht werden. [42, 43] Für ZnO -Elektroden wurde die bisher beste Effizienz ebenfalls mit einer Solarzelle, in der ein

I^-/I_3^- -Redoxelektrolyt eingesetzt wurde, erzielt. [57]

In der aktuellen Forschung wird der Fokus verstärkt auf die Verwendung von p-leitenden Festkörpern, sogenannten Lochleitern, gesetzt. Dies liegt vor allem an einem vereinfachten Produktionsprozess durch einen sequenziellen Schichtaufbau und an einer Verbesserung der Langzeitstabilität. [65] Der am häufigsten verwendete Lochleiter ist 2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-p-methoxyphenyl-amine)-9,9'-spirobifluorene (spiro-OMeTAD, siehe Abbildung 2.4 (a)).

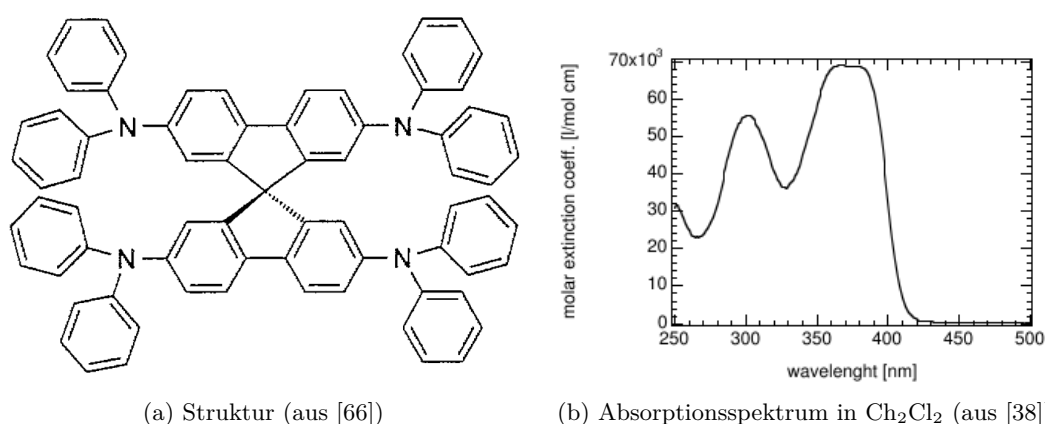


Abbildung 2.4: Die Struktur des Lochleiters spiro-OMeTAD und das zugehörig Absorptionsspektrum im Lösungsmittel CH_2Cl_2 .

Die Glasübergangstemperatur wurde für spiro-OMeTAD bei 121 °C und der Schmelzpunkt bei 246 °C bestimmt. Zudem ist die amorphe Phase im Gegensatz zu vielen anderen p-leitenden Lochleitern langfristig stabil, ohne eine kristalline Phase zu bilden. [38] Die geringe Absorption, die ihr Maximum bei 424 nm hat (siehe Abbildung 2.4 (b)), ermöglicht entweder durch gezielte Wahl von reflektierenden Rückelektroden die Effizienzen zu steigern, [39] oder für anderen Solarzellenkonzepte, wie Fadensolarzellen, eine Belichtung durch spiro-OMeTAD hindurch zu realisieren.

Der Ladungstransport findet über einen "hopping-transport" statt. Aufgrund der geringen Eigenleitfähigkeit wird spiro-OMeTAD üblicherweise nicht direkt aufgebracht, sondern mit entsprechenden Dotierstoffen, um die Ladungsträgerdichte zu erhöhen. Dies geschieht indem spiro-OMeTAD mit dem Dotierstoff und anderen Additiven gelöst und anschließend aufgesponnen wird. Die am weitesten verbreite Dotierung ist mit dem Salz Lithium Bis(Trifluoromethanesulfonyl)Imide (Li-TFSI). [38, 67]

2.1.2 Funktionsweise und Anforderungen

Das grundlegende Funktionsschema einer farbstoffsensibilisierten Festkörpersolarzelle ist in Abbildung 2.5 dargestellt und ist der Funktionsweise von klassischen farbstoffsensibilisierten Solarzellen mit Elektrolytkontakt sehr ähnlich. Der Unterschied zwischen beiden besteht in dem Transport der Löcher vom Farbstoff über die Kontaktphase zur Rückelektrode.

Infolge der Absorption eines Photons wird der Photosensibilisator in einen elektronisch angeregten Zustand versetzt. Dieser injiziert anschließend an der Grenzfläche ein Elektron in den Halbleiter. Das Elektron diffundiert durch den Halbleiter zur Arbeitselektrode. Gleichzeitig befindet sich der Photosensibilisator nun in einem oxidierten Zustand. Durch die Kontaktphase, wie Redoxelektrolyte oder Lochleiter, wird der Photosensibilisator regeneriert. Bei einem Lochleiter wird die durch die Regeneration des Photosensibilisators entstehende positive Ladung über den hopping-Mechanismus zur Rückelektrode transportiert. Im Redoxelektrolyten diffundiert die oxidierte Spezies zur Rückelektrode, wo sie anschließend reduziert wird. [68–70]

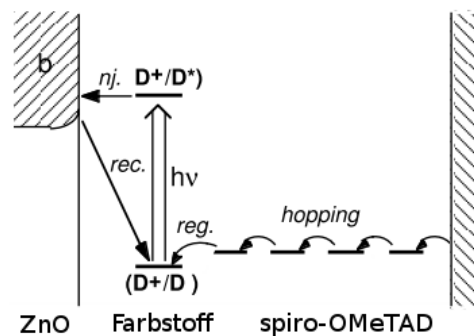


Abbildung 2.5: Schema der Elektronentransferprozesse (Injektion, Regeneration, Rekombination durch Einfang eines Elektrons, Hopping-Transport) in der farbstoffsensibilisierten Solarzelle mit Lochleiter. (modifiziert aus [14])

In größerem Kontext und Detail sind die farbstoffsensibilisierten Solarzellen von Bisquert [71, 72] und Hagfeldt [73] beschrieben. Hier soll der Fokus auf den Anforderungen und Probleme der Erstellung von effizienten, auf dem Lochleiter spiro-OMeTAD basierten, farbstoffsensibilisierten Festkörpersolarzellen liegen.

Grundlegend für eine effiziente Solarzelle ist zunächst, dass der Photosensibilisator in einem möglichst breiten Spektrum des emittierten Sonnenlichts absorbiert. Darüber hinaus muss dieser, nachdem er in einem angeregten Zustand versetzt wurde, Elektronen in den Halbleiter injizieren können. Da der oxidierte Farbstoff entweder durch das Ein-

fangen eines im Halbleiter injizierten Elektrons oder durch die Regeneration mit dem Lochleiter wieder in seinen Ursprungszustand zurückkehren kann, sollte die Regeneration mindestens eine Größenordnung schneller gegenüber der Rekombination sein. Eine andere ausgeprägte Rekombinationsmöglichkeit besteht, wenn das Elektron in den Halbleiter injiziert wurde und das Loch auf den Lochleiter übertragen wurde. Das Elektronen/Loch-Paar kann in diesem Fall über die sensibilisierte Grenzfläche rekombinieren. Damit die Rekombination vom Halbleiter zum Lochleiter unterbunden wird, müssen die Transportprozesse für das Elektron und das Loch zur jeweiligen Elektrode schnell im Vergleich zur Lebensdauer sein. Die Rekombinationswahrscheinlichkeit ist dabei in Zellen mit Lochleitern, aufgrund geringerer Ladungsträgerbeweglichkeiten, stärker ausgeprägt als beim Elektrolyten. [39, 74, 75]

Über die Verwendung von Dotierstoffen, wie Li-TFSI mit tert-Butylpyridine (tBP), können die Transportprozesse infolge der Veränderung der Elektronenlebensdauer und Ladungsträgerbeweglichkeit positiv beeinflusst werden. Die Dotierung des Lochleiters ist zudem notwendig um hohe Photoströme erreichen zu können. Hierfür müssen die sich gegenseitig durchdringenden Netzwerke des porösen Halbleiters und des Lochleiters niedrige Widerstände besitzen, was maßgeblich durch die jeweilige Ladungsträgerbeweglichkeit und Ladungsträgerkonzentration bestimmt wird. Reines spiro-OMeTAD besitzt jedoch eine sehr niedrige Lochbeweglichkeit. [38, 76]

Eine besondere Bedeutung hat die Kontakteinstellung bei der Verwendung des Lochleiters spiro-OMeTAD. Während Redoxelektrolyte wie I^-/I_3^- eine große Überspannung zum FTO besitzen und somit geringe Kontaktflächen die Zelleistung kaum verringern, führt dies bei spiro-OMeTAD zu einem Kurzschluss der Zelle. Der Grund hierfür liegt in dem perfekten ohmschen Kontakt, der an der Grenzfläche des Lochleiters zum FTO vorliegt. Folglich muss die Frontelektrode aus FTO mit einer kompakten Schicht des Halbleiters vor dem Kontakt mit dem spiro-OMeTAD abgegrenzt werden. Durch diese Zwischenschicht muss eine Gleichrichtung des Kontakts bewirkt werden. Die Zwischenschicht muss über die gesamte Zellfläche dicht sein und den Kontakt unterbinden, da selbst kleine Risse im Nanometerbereich, wie in Abbildung 2.6 gezeigt, ausreichend sind um die gleichrichtende Eigenschaft zu beeinträchtigen. [38]

Der Struktur des Halbleitermaterials kommt für eine effizienten Solarzelle ebenfalls eine wichtige Bedeutung zu. Durch die hohe Viskosität des Lochleiters sind an die poröse Struktur andere Anforderungen als an Elektrolyte gestellt. Zum einen muss die Oberfläche möglichst groß sein, um eine möglichst gute Absorption durch die bedeckende Monolage des Photosensibilisators zu erreichen. Zum anderen müssen die Poren genügend groß und zugänglich sein, damit der Lochleiter vollständig eindringt, um den Photosensibilisator

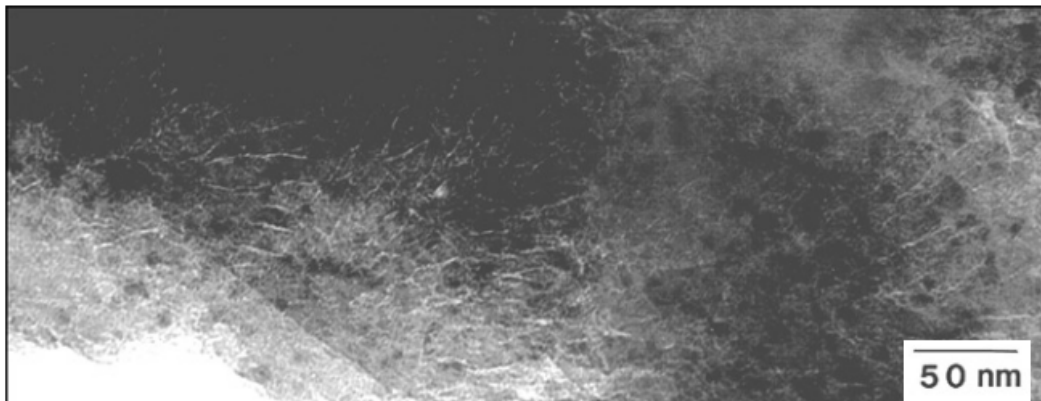


Abbildung 2.6: Transmissions-Elektron Mikroskop (TEM) Aufnahme einer gesputterten TiO₂-Schicht mit deutlich sichtbaren Rissen mit Längen im unteren Nanometerbereich (modifiziert aus [38])

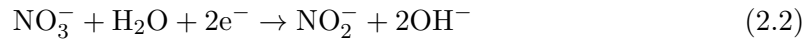
effektiv zu regenerieren. Für TiO₂ wurde die ideale Porengröße bei 30 nm bestimmt. Für die Regeneration müssen die Poren zu mindestens 65 % gefüllt sein. Ein optimaler Transport bei einer Porengröße um 30 nm wird bei einer Füllung von über 90 % erwartet. Darüber hinaus muss für die Regeneration eine hohe Benetzung der Oberfläche mit dem Lochleiter stattfinden. [40, 41, 77] Dafür ist eine gute Infiltration von spiro-OMeTAD in das poröse Netzwerk unabdingbar. Für TiO₂ liegt die optimale Schichtdicke, aufgrund der Viskosität von spiro-OMeTAD, im Bereich von 2 µm. [39] Verfahren, bei denen das spiro-OMeTAD überhalb seine Glasübergangstemperatur gebracht wurde, konnten zwar eine höhere Porenfüllung von fast 100 % erreichen, erwiesen sich aufgrund der Inkompatibilität mit den gängigen Dotierstoffen jedoch als weniger effizient. [78, 79]

2.2 Herstellungsmethoden

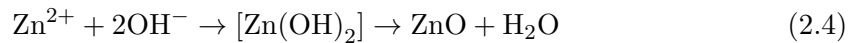
2.2.1 Elektrochemische Abscheidung von ZnO

Die elektrochemische Abscheidung stellt eine gut kontrollierbare und einfach durchführbare Methode zur Herstellung von polykristallinem ZnO dar und wird unter der Kontrolle des Stroms (galvanostatisch) oder unter Kontrolle des Potentials (potentiostatisch) durchgeführt. Für die Abscheidung von ZnO wird entweder eine kathodische Reduktion von Sauerstoff, Wasserstoffperoxid oder Nitrat verwendet, die entsprechend über die Reaktio-

nen in Gleichung (2.1), (2.2) oder (2.3) OH^- -Ionen bilden. [24–26, 80–82]



Wegen der Bildung von OH^- -Ionen an der Oberfläche ändert sich der pH-Wert, wodurch eine Fällungsreaktion der zugesetzten Zinksalzlösung zu Zinkhydroxid stattfindet, das sich anschließend zu Wasser und ZnO zersetzt. Dieser Prozess ist in Gleichung (2.4) beschrieben. [26]



Die Reduktion von Sauerstoff und Wasserstoffperoxid sind beide kinetisch limitiert. Bei der Reduktion des Nitrats wird der Prozess durch den Ladungstransfer limitiert. [31, 82, 83]

Große Vorteile der elektrochemischen Abscheidung sind die niedrigen benötigten Temperaturen von unter 100°C und die Möglichkeit die Filmeigenschaften, wie die chemische Zusammensetzung, die Schichtdicke, die Morphologie und Porosität, durch Wahl des Abscheidemediums und Zugabe eines strukturdirigierenden Agens zu kontrollieren, sowie unterschiedliche leitfähige Substratstrukturen zu nutzen. [30, 84–87] Durch die weitreichenden Möglichkeiten das Wachstum zu beeinflussen, können unter der Verwendung von EosinY als strukturdirigierendes Agens, nanoporöse ZnO -Schichten hergestellt werden. [30, 31] Ebenfalls kann über die Zusammensetzung des Abscheidebads Einfluss auf die Dotierung mit Chlor genommen werden, wodurch über eine n-Dotierung eine Veränderung der freien Ladungsträger stattfindet. [88–90]

2.2.2 Sputterdeposition

Bei dem Prozess der Sputterdeposition werden einzelne Atome bis zu Atomclustern aus einem Festkörper, dem sogenannten Target, mit hochenergetischen Ionen ausgeschlagen. Für das Herausschlagen der Atome aus dem Target wird kontinuierlich ein Inertgas (meist Argon) zugeführt. Beim DC-Sputtern wird eine Spannung zwischen dem Target und Substrat angelegt, wodurch das Inertgas über Stoßionisation ionisiert wird. Die positiven Ionen werden durch das angelegte Potential zum negativ geladenen Target beschleunigt. Die Ionen übertragen beim Auftreffen die kinetische Energie auf das Targetmaterial und lösen

so die Targetatome heraus. Diese bewegen sich anschließend in alle Raumrichtungen. Die auf das Substrat auftreffenden Targetatome kondensieren auf der Oberfläche. Beim RF-Sputtern wird das Potential mit hoher Frequenz wechselseitig angelegt. Dadurch stoßen die im Plasma oszillieren Elektronen mit den Inertgasatomen öfter zusammen, wodurch das Plasma bei höherem Druck stabil bleibt. Ein überlagerndes Potential beschleunigt die Atome zum Target.

Vom reaktiven Sputtern spricht man bei der Beschleunigung von ionisierten Atomen auf das Substrat. Dies wird durch das Anlegen eines negativen Potentials am Substrat durchgeführt. Das reaktive Sputtern ermöglicht es Oberflächen zu reinigen, bzw. Oberflächen abzutragen. Ähnliches kann bei der Sputterdeposition, daher bei negativem Target, bei der Verwendung eines zusätzlichen Gases wie Sauerstoff passieren. Infolge der erzeugten freien Elektronen bei der Ionisation der Inertgasatome können positive ionisierte Sauerstoffatome entstehen. Diese werden dann zum Substrat beschleunigt und lösen dort Atome des Substrats heraus. [91, 92]

2.2.3 Elektronenstrahlverdampfen

Beim Elektronenstrahlverdampfen wird das Targetmaterial durch den Beschuss mit Elektronen thermisch verdampft. Die Elektronen werden über die Emission eines Filaments erzeugt und mittels einer Hochspannung beschleunigt. Elektrische und magnetische Felder lenken und fokussieren den Elektronenstrahl auf das Targetmaterial. Wegen des Beschusses gehen die Atome des Targets durch inelastische Stöße in die Gasphase über und kondensieren anschließend auf dem Substrat. Dieses Verfahren ermöglicht es sehr hohe Temperaturen zu erzeugen. Daher wird vor allem die Verdampfung von Metallen und Keramiken über dieses Verfahren realisiert. [93, 94]

2.3 Charakterisierungsmethoden

2.3.1 Strom-Spannungscharakteristik

Über die Strom-Spannungskennlinie lassen sich wichtige Kenngrößen wie die Effizienz (η), die Leerlaufspannung (V_{oc}), der Kurzschlussstrom (I_{sc}) und der Füllfaktor (FF) von Solarzellen bestimmen. Zur Bestimmung der Kenngrößen wird die Solarzelle für die Vergleichbarkeit unter standardisierten Bedingungen von 100 mW cm^{-2} mit AM 1.5 belichtet und gemessen. [95]

Wird die Solarzelle mit offenen Klemmen betrieben, erhält man die maximale Potenti-

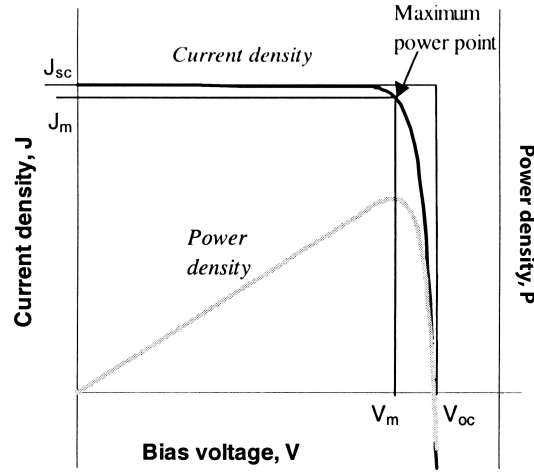


Abbildung 2.7: Strom-Spannungskennlinie einer fiktiven Solarzelle. (aus [96])

aldifferenz, bzw. Leerlaufspannung (V_{oc}). Bei geschlossenem Kreislauf ohne Verbraucher fließt die maximale Stromdichte, bzw. Kurzschlussstromdichte (J_{sc}). Die Leistung der Solarzelle ist durch $P = J \cdot V$ bestimmt. Die maximale entnehmbare Leistung der Zelle definiert den “Maximum Power Point” (MPP) mit $P_{max} = J_m \cdot V_m$. Der Füllfaktor wird definiert durch:

$$FF = \frac{J_m V_m}{J_{sc} V_{oc}} \quad (2.5)$$

Der Wirkungsgrad der Solarzelle bestimmt sich aus dem Verhältnis der maximal entnehmbaren Leistungsdichte zur eingestrahnten Leistungsdichte.

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{FF J_{sc} V_{oc}}{P_{in}} \quad (2.6)$$

Einen großen Einfluss auf die Form der Kennlinie haben der Serienwiderstand R_s und der Parallel- bzw. Shuntwiderstand R_{sh} . Für den näherungsweise idealen Fall, wie er in Abbildung 2.7 gezeigt ist, ist der Serienwiderstand vernachlässigbar ($R_s \rightarrow 0$) und der Shuntwiderstand hoch ($R_{sh} \rightarrow \infty$). Durch eine Vergrößerung des Serienwiderstands der Solarzelle wird der Kurzschlussstrom verringert bei gleichzeitiger Absenkung des Füllfaktors. Ein Grund für hohe Serienwiderstände können hohe Kontaktwiderstände oder die schlechte Leitfähigkeit der Materialien sein. Ein geringer Shuntwiderstand führt zu einer Verringerung der Leerlaufspannung, ebenfalls bei gleichzeitigem Absinken des Füllfaktors (Abbildung 2.8). Dies kann durch den Verlust von Ladungsträgern infolge von Kurzschlüssen oder Rekombinationszentren auftreten.

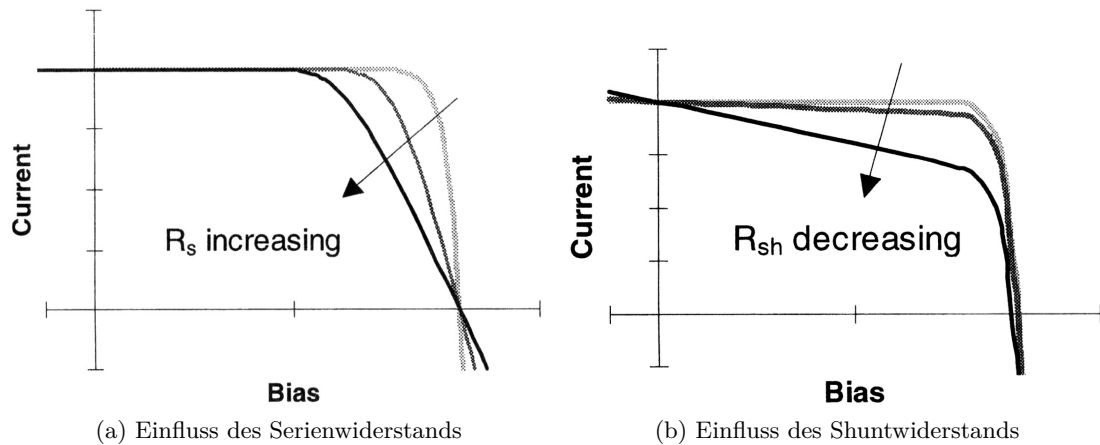


Abbildung 2.8: Einfluss der Änderung von Serien- oder Shuntwiderstand auf den Verlauf der Strom-Spannungskennlinien einer Solarzelle (aus [96])

Die Strom-Spannungskurve einer nicht belichteten Solarzelle verhält sich dabei wie die einer Diode im Dunkeln. Folglich wird die pn-Diode als klassisches Modell zur Beschreibung von Solarzellen verwendet. In Durchlassrichtung fließt ein deutlich größerer Strom als in Sperrrichtung. Diese asymmetrische Eigenschaft ist notwendig, um eine Ladungstrennung der photogenerierten Ladungspaare zu erreichen. Das Energiediagramm einer pn-Diode ist in Abbildung 2.9 gezeigt.

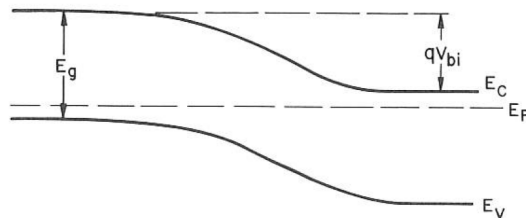


Abbildung 2.9: Energiediagramm einer pn-Diode. E_G Energielücke, E_C Leitungsbandkante, E_V Valenzbandkante, qV_{bi} Diffusionspotential und E_F Fermienergie. (aus [97])

Die Leitungsbandkante E_C und die Valenzbandkante E_V sind als Funktion über den Ort gezeigt und sind durch die Energielücke E_G getrennt. Aufgrund des Kontakts des p-Leiters (links) und des n-Leiters (rechts) bildet sich ein gemeinsames Fermi-niveau E_F aus. Infolgedessen sind unterschiedliche Bandpositionen des p- und des n-Leiters notwendig. An der Grenzfläche entsteht dadurch das Diffusionspotential qV_{bi} . Wegen diesem Potential diffundieren Elektronen (bzw. Löcher) aus der n-dotierten (p-dotierten) in die p-dotierte (n-dotierte) Schicht bis sich mit dem entstehenden elektrischen Feld ein Gleichgewicht eingestellt hat. Eine externe Spannung ändert das Diffusionspotential um den angelegten

Spannungswert, woraus sich je nach Richtung eine Verringerung oder Vergrößerung der ladungsträgerverarmten Zone ergibt.

Der in einer idealen Diode fließende Dunkelstrom J_{dark} kann beschrieben werden durch:

$$J_{\text{dark}} = J_0 \exp\left(\frac{qV}{n_{\text{id}}k_bT}\right) \quad (2.7)$$

Dabei ist J_0 der Dunkelsättigungsstrom, k_b der Boltzmann-Faktor, T die Temperatur. Der Idealitätsfaktor n_{id} beschreibt dabei Abweichungen vom idealen Diodenverhalten und liegt typischerweise zwischen 1 und 2. Der Photostrom J_{photo} ergibt sich im idealen Fall aus der Diodengleichung nach Shockley:

$$J = J_{\text{photo}} - J_{\text{dark}} \quad (2.8)$$

Über diese Gleichung lässt sich die Strom-Spannungscharakteristik einer idealen Solarzelle beschreiben. Das Ersatzschaltbild für die Beschreibung nach der idealen Diodengleichung ist in Abbildung 2.10 (a) gezeigt. Berücksichtigt man den real vorkommenden Serien- und Shuntwiderstand lässt sich die Strom-Spannungscharakteristik einer Solarzelle mit dem Ersatzschaltbild in Abbildung 2.10 (b) beschreiben. Für diesen Fall ergibt sich die Diodengleichung mit zusätzlichen Widerständen R_s und R_{sh} zu:

$$J = J_{\text{photo}} - J_0 \exp\left(\frac{qV + JR_sA}{n_{\text{id}}k_bT} - 1\right) - \frac{V + JR_sA}{R_{\text{sh}}} \quad (2.9)$$

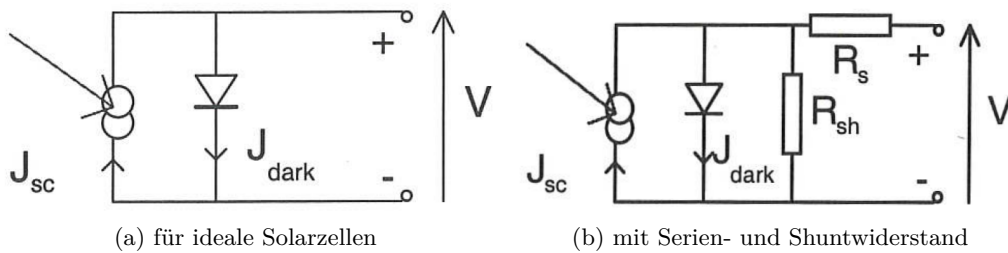


Abbildung 2.10: Ersatzschaltbild für ideale Solarzellen und Solarzellen mit Serien- und Shuntwiderstand (modifiziert aus [96])

2.3.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Mit der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) können Ladungstransfer- und Ladungstransportprozesse untersucht werden. Für die Messung wird eine sinusförmige

Wechselspannung mit kleiner Amplitude auf eine anliegende Gleichspannung moduliert. Wegen der geringen Spannungsauslenkung um einen konstanten Wert spricht man von einer quasistationären Messung. Die Reaktion des System wird über den Strom gemessen, der in Phase und Amplitude verschoben sein kann. Für die Messung eines einzelnen Widerstands existiert keine Phasendifferenz.

$$V(t) = V_0 \cdot \sin(\omega t) \quad (2.10)$$

$$J(t) = J_0 \cdot \sin(\omega t + \phi) \quad (2.11)$$

Durch die Variation der Anregungsfrequenz ω über einen großen Bereich erhält man die frequenzabhängige Impedanz. Über das Verhältnis von angelegter Spannung und resultierendem Strom ist die Impedanz als komplexer Widerstand definiert. Mit der imaginären Einheit i , dem Realteil Z' und dem Imaginärteil Z'' lässt sich die Impedanz als komplexe Größe in Kartesischen- oder Polarkoordinaten darstellen.

$$Z(\omega) = \frac{V(t)}{J(t)} = Z' + iZ'' \quad (2.12)$$

Der Betrag des Vektors in Abbildung 2.11 entspricht dabei dem Betrag der Impedanz $|Z(w)|$ und die Komponente des Realteils ergibt sich aus $|Z(w)| \cdot \cos(\phi)$ und des Imaginärteils aus $|Z(w)| \cdot \sin(\phi)$.

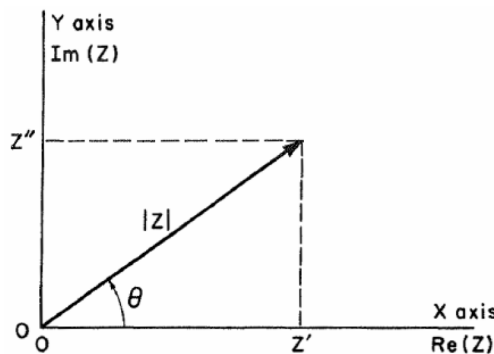


Abbildung 2.11: Darstellung der Impedanz in einem rechtwinkligem orthogonalem Koordinatensystem. Die Impedanz ist der Betrag des Vektor Z , der Realteil der Impedanz die Projektion auf die x-Achse (Z') und der Imaginärteil die Projektion auf die y-Achse (Z''). Der Winkel Θ steht für die Phasenverschiebung zwischen Eingangs- und Ausgangssignal. (aus [98])

Um die Impedanzspektroskopie Messung auswerten zu können, muss ein Ersatzschaltbild

für die Solarzellen erstellt werden und die gemessenen Parameter daran angefitet werden. Das Ersatzschaltbild ist eine Kombination aus idealen Widerständen, Kondensatoren, Induktivitäten und weiteren elektrischen Bauteilen, die in Reihen- und Parallelschaltung verbunden werden. Um die gemessenen Daten mit dem Ersatzschaltbild in Einklang bringen zu können, müssen die Bauteile die Eigenschaften der Solarzelle widerspiegeln. [98–100] Für die Auswertung der farbstoffsensibilisierten Solarzellen wurde das Ersatzschaltbild in Abbildung 2.12 verwendet. Dieses beinhaltet das ‘Transmissionline-Model’, das für die Beschreibung der Elektronendiffusion in mesoporösen Halbleitern entwickelt wurde. [76]

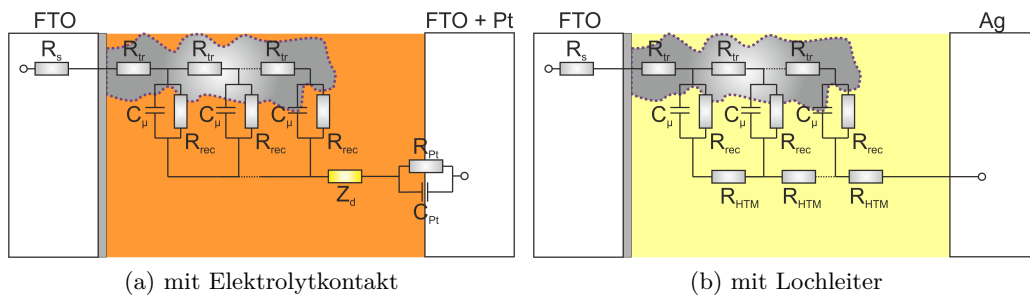


Abbildung 2.12: Ersatzschaltbilder für farbstoffsensibilisierte Solarzellen an das die gemessenen Impedanz-Daten angefitet werden. R_s beschreibt den Serienwiderstand des transparenten, leitfähigen Oxids. R_{tr} steht für den Transportwiderstand der Elektronen im porösen Halbleiters. Das RC-Glied aus C_μ und R_{rec} beschreibt den Ladungstransfer an der Grenzfläche zwischen Halbleiter und Elektrolyten, bzw. Lochleiter. Für den Elektrolytkontakt beschreibt das RC-Glied aus R_{pt} und C_{pt} den Ladungstransfer an der Grenzfläche von Elektrolyt und Platin und Z_d den Ladungstransfer im Elektrolyten. Der Widerstand im Lochleiter beschreibt R_{hthm} .

2.3.3 Intensitätsmodulierte Photospannungsspektroskopie (IMVS)

Um die Rekombinationsmechanismen und Bandkantenverschiebungen in farbstoffsensibilisierten TiO_2 Solarzellen zu untersuchen, wurde die intensitätsmodulierte Photospannungsspektroskopie (IMVS, intensity modulated photovoltage spectroscopy) etabliert. Über die Modulation der eingestrahlt Lichts wird die Antwortmodulation der Photospannung gemessen. Dazu wird auf eine konstante Hintergrundbeleuchtung I_0 eine zusätzliche, sinusförmige Belichtung moduliert.

Bei der theoretischen Betrachtung wird die Annahme getroffen, dass kein Strom fließt (bspw. bei offenen Klemmen). Durch die externe Anregung über die Lichtquelle injizieren

die Farbstoffmoleküle Elektronen in den Halbleiter. Die injizierten Elektronen rekombinieren an der Grenzfläche von Halbleiter und Kontaktphase, da kein externer Strom fließt. Bei diesem Modell wird von vier verschiedenen Reaktionswegen ausgegangen, denen jeweils eine Reaktionskonstante k zugeordnet ist (Abbildung 2.13). J_{inj} ist dabei der Elektroneninjektionsstrom der angeregten Farbstoffmoleküle in das Leitungsband des Halbleiters. Die Reaktion k_1 beschreibt das Einfangen von Elektronen durch Oberflächenzustände. Die thermische Emission von Elektronen in das Leitungsband ist die mit k_2 bezeichnete Reaktion, der Elektronentransfer vom Leitungsband zu einem Elektronenakzeptor an der Grenzfläche zwischen Halbleiter und Kontaktphase die mit k_3 und den gleichen Übergang jedoch aus Oberflächenzuständen die mit k_4 bezeichnete Reaktion. Die Rekombination wird dabei als irreversibel angenommen.

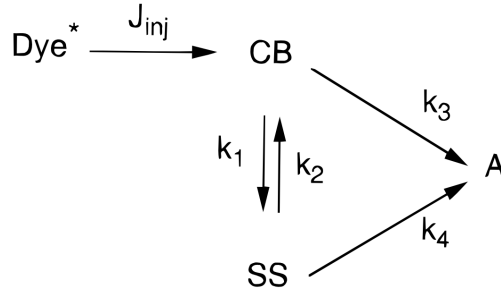


Abbildung 2.13: Schema des Elektronentransfersmodells wie es für die Bestimmung der Elektronenlebensdauern verwendet wurde. (aus [101])

Wenn die Antwort der IMVS Messung zwei Halbkreise zeigt, wie sie in Abbildung 2.14 zu sehen sind, dann können die beiden Zeitkonstanten über die Gleichung

$$\text{Re}(\Delta V_{\text{oc}}) = \frac{-M_1^*}{1 + \omega^2 \tau_1^2} + \frac{-M_2^*}{1 + \omega^2 \tau_2^2} \quad (2.13)$$

$$\text{Im}(\Delta V_{\text{oc}}) = \frac{M_1^* \omega \tau_1}{1 + \omega^2 \tau_1^2} + \frac{M_2^* \omega \tau_2}{1 + \omega^2 \tau_2^2} \quad (2.14)$$

bestimmt werden. M_1^* und M_2^* sind dabei Skalenfaktoren und τ_1 und τ_2 die Zeitkonstanten aus denen die Elektronenlebensdauern ermittelt werden können. In dem üblicherweise gemessenen Frequenzbereich von farbstoffsensibilisierten Solarzellen kann in der Regel nur eine Zeitkonstante angefitet werden, die der Elektronenlebensdauer zugeordnet wird. [101]

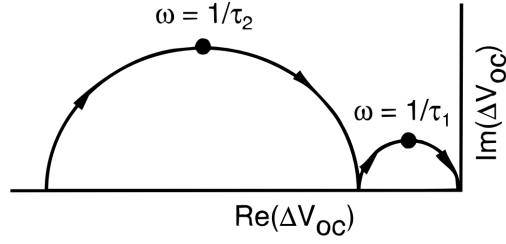


Abbildung 2.14: Schematische Skizze der Frequenzantwort aufgrund der durchgeführten Lichtmodulation für die Zeitkonstanten τ_1 , τ_2 mit der Kreisfrequenz ω (aus [101])

2.3.4 Intensitätsmodulierte Photostromspektroskopie (IMPS)

Aus der intensitätsmodulierten Photostromspektroskopie (IMPS, intensity modulated photocurrent spectroscopy) können die Injektionseffizienzen der Farbstoffmoleküle in den Halbleiter, die Elektronenlebensdauer τ und die Elektronendiffusionslänge D bestimmt werden. Auf eine konstante Hintergrundbeleuchtung wird eine sinusförmige Belichtung moduliert. Als Antwort auf die Modulation wird die Veränderung der Amplitude und Phase des Stroms bei einer Spannung von 0 V gemessen.

In der Theorie wird von einem dünnen, nanokristallinen Halbleiter mit der Dicke d ausgegangen, der eine homogene Verteilung mit Farbstoffmolekülen besitzt, sodass der Absorptionskoeffizient α als unabhängig von der Schichtdicke angesehen werden kann (siehe Abbildung 2.15). Die Coulombwechselwirkung der injizierten Elektronen wird vernachlässigt. Es wird zudem angenommen, dass die Lebensdauer der überschüssigen Elektronen im nanokristallinen Festkörper durch die Rückreaktion mit der oxidierten Spezies des Redoxelektrolyten bestimmt ist. Die Regeneration der Farbstoffmoleküle infolge der Reaktion mit I^- wird als vergleichsweise schnell zur Modulation der Belichtung angesehen. Eine Verarmung oder Anreicherung der Ionen in den Poren des Films wird ebenfalls vernachlässigt.

Die Effekte des Einfangen von Elektronen werden der effektive Elektronendiffusionskoeffizient D_{eff} zugeordnet und über

$$D_{\text{eff}} = D \frac{n_{\text{free}}}{n_{\text{total}}} = D \frac{k_{\text{detrap}}}{k_{\text{trap}} + k_{\text{detrap}}} \quad (2.15)$$

beschrieben. Hierbei stellt n_{free} die Ladungsträgerdichte der freien Elektronen im Leitungsband, n_{total} die Ladungsträgerdichte der freien und der gefangenen Elektronen und k_{trap} , k_{detrap} die Reaktionskonstanten für das Einfangen und Freilassen von Elektronen

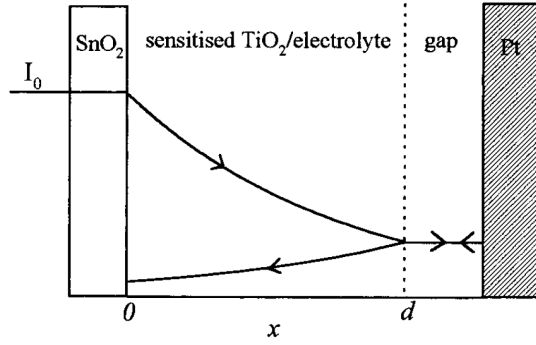


Abbildung 2.15: Skizze der Versuchsgeometrie bei Belichtung von der Substratseite mit reflektierender Rückelektrode aus Platin. (aus [102])

aus Fallenzuständen, dar.

Die Reaktionskonstante k_{ext} beschreibt die Diffusion der Elektronen zum Rückkontakt und deren Extraktion über eine Energiebarriere und k_{inj} ist eine spannungsabhängige Reaktionskonstante, die die Elektroneninjektion aus dem degenerierten Substrat in den Halbleiter beschreibt.

$$k_{\text{ext}} = k_{\text{ext}}^0 \exp \left[\frac{-q\beta V}{kT} \right] \quad (2.16)$$

$$k_{\text{inj}} = k_{\text{inj}}^0 \exp \left[\frac{-q(1-\beta)V}{kT} \right] \quad (2.17)$$

Die Zellspannung wird durch V beschrieben. Über den elektrochemischen Transferkoeffizienten β wird wiedergegeben, wie eine Potentialänderung an der Grenzfläche von Halbleiter und TCO-Substrat die Transferkoeffizienten für den Elektronentransfer verändert.

Für die Belichtung von der Elektrolytseite ergibt sich für die Konversionseffizienz des Wechselphotostrom:

$$\Phi(\omega) = \frac{\alpha}{\alpha + \gamma} \cdot \frac{e^{(\gamma-\alpha)d} - e^{-(\alpha+\gamma)d} + 2\alpha \frac{e^{(\gamma-\alpha)d} - 1}{\gamma - \alpha}}{e^{\gamma d} + e^{-\gamma d} + \frac{D\gamma}{k_{\text{ext}}}(e^{\gamma d} - e^{-\gamma d})} \quad (2.18)$$

Dabei ist α der effektive Absorptionskoeffizient, D die Filmdicke und γ definiert als:

$$\gamma = \sqrt{\left(\frac{1}{D\tau_n} + \frac{i\omega}{D} \right)} \quad (2.19)$$

Für großes k_{ext} ergibt sich der diffusionslimitierte Fall und Gleichung (2.18) vereinfacht

sich zu:

$$\Phi(\omega) = \frac{\alpha}{\alpha + \gamma} \cdot \frac{e^{(\gamma-\alpha)d} - e^{-(\alpha+\gamma)d} + 2\alpha \frac{e^{(\gamma-\alpha)d}-1}{\gamma-\alpha}}{e^{\gamma d} + e^{-\gamma d}} \quad (2.20)$$

Durch die Beschreibung der experimentellen Messdaten mit dem diffusionslimitierten Fall kann bei bekannter Schichtdicke und bekanntem Absorptionskoeffizient die Elektronenlebensdauer und der Diffusionskoeffizient für die jeweilige Belichtungsintensität ermittelt werden. [102]

2.3.5 Optische Absorptionsspektroskopie

Die Absorption kann in Reflexion und in Transmission gemessen werden. Die Bestimmung erfolgt indem die Intensität des durch eine Probe strahlenden, bzw. des reflektieren Lichts mit der eingestrahnten Lichtintensität I_0 wellenlängenabhängig in Beziehung gesetzt wird. Für die Abnahme der Lichtintensität I gilt:

$$dI = -\alpha(\lambda)I_0 dx \quad (2.21)$$

Dabei sind dx die Eindringtiefe und $\alpha(\lambda)$ der wellenlängenabhängige Absorptionskoeffizient. Durch Integration lässt sich daraus das Lambert-Beer'sche Gesetz herleiten mit dem die Absorbanz, bzw. Extinktion E_λ bei der Wellenlänge λ beschrieben werden kann.

$$E_\lambda = \log_{10} \frac{I_0}{I(x)} = \frac{\alpha x}{\log_{10}(e)} \quad (2.22)$$

2.3.6 Röntgenbeugung

Mittels Röntgenbeugung (XRD, x-ray diffraction) kann die Struktur von Festkörpern bestimmt werden. In Abhängigkeit von Wellenlänge und Einstrahlwinkel wird die einfallende Röntgenstrahlung an den Netzebenen des Festkörpers gebeugt. Die Braggsche Gleichung stellt die Beziehung zwischen der Wellenlänge λ , dem Beugungswinkel Θ und dem Netzebenenabstand d her.

$$2d \sin(\Theta) = n\lambda \quad (2.23)$$

Aus der Gleichung geht hervor, dass für eine Röntgenstrahlung mit definierter Wellenlänge und vom Festkörper vorgegebene Netzabstände, konstruktive Interferenz nur in bestimmten Einstrahlwinkeln erhalten werden kann. In Abhängigkeit der Ausbildung

von konstruktiver und destruktiver Interferenz verändert sich die Intensität mit dem Einstrahlwinkel. Die Struktur kann über die infolge von konstruktiver Interferenz auftretenden Reflexe aus dem winkelabhängigen Intensitätsspektrum bestimmt werden. [103, 104]

2.3.7 Rasterkraftmikroskopie

Bei der Rasterkraftmikroskopie (AFM, atomic force microscopy) wird die Oberfläche einer Probe mittels einer scharfen Spitze abgerastert. Die Spitze ist an dem sogenannten Cantilever befestigt, der biegsam ist. Durch die Wechselwirkung von Spitze und Probe wird der Hebelarm des Cantilevers verbogen. Diese Verbiegung wird typischerweise mittels der Reflexion eines Laserstrahls gemessen. Der Laserstrahl trifft auf die reflektierende Rückseite des Cantilevers und wird von dort auf einen Photodetektor reflektiert. Verbiegungen des Cantilevers können somit durch den Photodetektor registriert werden. Für das Abrastern der Probe wird entweder der Messkopf mit dem Cantilever oder die Probe bewegt. Dies geschieht über Piezoscanner, die eine Verschiebung in x, y und z-Richtung erlauben. In Abhängigkeit von der Messmethode gibt es unterschiedliche Wege Informationen über die Struktur und die Topographie der Probe zu erhalten. [105–108]

Im Kontaktmodus (contact mode) befindet sich die Spitze im direkten mechanischen Kontakt mit der Probenoberfläche. Die repulsive Kraft zwischen der Spitze und der Probenoberfläche lenkt den Cantilever ab. Die Struktur der Oberfläche wird über die Ablenkung des Cantilevers erfasst. Durch den direkten Kontakt der Spitze können die Probenoberfläche oder Spitze leicht beschädigt und somit auch das Ergebnis der Messung beeinflusst werden.

Für weiche Proben oder für die Durchführung der Kelvin-Rasterkraftmikroskopie werden andere Messmethoden verwendet, bei der die Spitze nicht im direkten Kontakt mit der Probenoberfläche steht. Die Spitze wird im Bereich ihrer Resonanzfrequenz extern ange-regt. Die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe ändert sich durch die Veränderung des Abstands, bei dem die Messung durchgeführt wird (Setpoint). Aufgrund der daraus folgenden Änderung der attraktiven und repulsiven Kräfte ändert sich die Schwingungs-amplitude oder die Frequenz. Die Änderungen werden als Feedback-Signal zur Bestimmung der Topographie verwendet. Abhängig von der Art der Veränderung spricht man bei einer Änderung der Schwingungsamplitude vom AM-Modus (amplitude modulation), auch als intermittierender Modus (intermediate mode) bekannt, oder bei Änderung der Frequenz vom FM-Modus (frequency modulation), auch als Nicht-Kontaktmodus (non-contact mode) bezeichnet. Im AM-Modus vergrößert sich die Schwingungsamplitude bei

einer Vergrößerung des Abstands zwischen Spitze und Probenoberfläche (siehe Abbildung 2.16 (a)). Dies liegt an der daraus resultierenden verminderten Wechselwirkung. Die Änderung der Schwingungsamplitude wird über ein Feedback-System geregelt, sodass die ursprüngliche Amplitude wiederhergestellt wird und damit der Abstand zwischen Spitze und Probe konstant bleibt. Der AM-Modus wird im Allgemeinen als direkte Messung der Wechselwirkung zwischen Spitze und Proben angenommen. Beim FM-Modus verringert sich die Frequenz bei einer Verminderung der Wechselwirkung durch einen Vergrößerung des Abstands (siehe Abbildung 2.16 (b)). Das Feedback-System regelt die Frequenz auf ihre Voreinstellung, woraus sich die Topographie der Oberfläche ableiten lässt. Die Änderung der Frequenz ist hauptsächlich abhängig vom Gradienten der Wechselwirkung. Dadurch ist es möglich eine bessere räumliche Auflösung als im AM-Modus zu erhalten. [107, 109, 110]

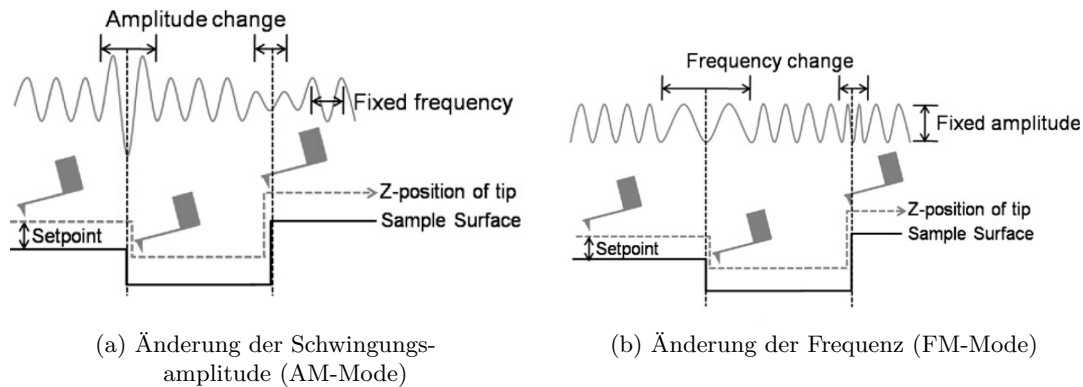


Abbildung 2.16: Schematische Darstellung der AFM-Modi: (a) Amplitudenmodulation (intermediate mode) und (b) Frequenzmodulation (non-contact mode). Beide Modi behalten einen konstanten Abstand zwischen Spitze und Probe (Setpoint). Die Amplitudenmodulation nutzt die Änderung der Amplitude als Feedback-Signal während die Frequenzmodulation Änderungen der Frequenz als Feedback-Signal nutzt. (aus [111])

Kelvin-Rasterkraftmikroskopie

Die Kelvin-Rasterkraftmikroskopie (KPFM, kelvin probe force microscopy) ist eine Variante des AFM, die im AM- oder FM-Modus gemessen wird. Mittels der KPFM kann die Austrittsarbeit von einer Oberfläche auf atomarer bzw. molekularer Ebene bestimmt werden. Die Kontaktpotentialdifferenz (V_{CPD} , CPD, contact potential difference) wird dabei als die Differenz der Austrittsarbeit der leitfähigen Spitze (Φ_{Spitze}) und Austrittsarbeit

der Probe (Φ_{Probe}) durch die Elementarladung (e) bestimmt.

$$V_{\text{CPD}} = \frac{\Phi_{\text{Spitze}} - \Phi_{\text{Probe}}}{-e} \quad (2.24)$$

Anhand Abbildung 2.17 lässt sich die Messung nachvollziehen. Zunächst haben Probe und Spitze einen großen Abstand, sodass keine Wechselwirkung vorliegt (a). In diesem Fall sind die Vakuumenergien ausgerichtet. Wird die Spitze in die Nähe der Probenoberfläche gebracht, richten sich die Fermi-niveaus aufgrund eines fließenden Elektronenstroms aus bis der Gleichgewichtszustand erreicht ist, wodurch sich die Vakuumenergien gegeneinander verschieben (b). Dadurch werden die Spitze und die Probe elektrisch geladen und die Kontaktpotentialdifferenz bildet sich aus. Über eine extern angelegte Spannung (V_{DC}) kann die Differenz ausgeglichen werden. Bei bekannter Austrittsarbeit der Spitze kann somit über die angelegte Spannung die Austrittsarbeit der Probe bestimmt werden. [111–114]

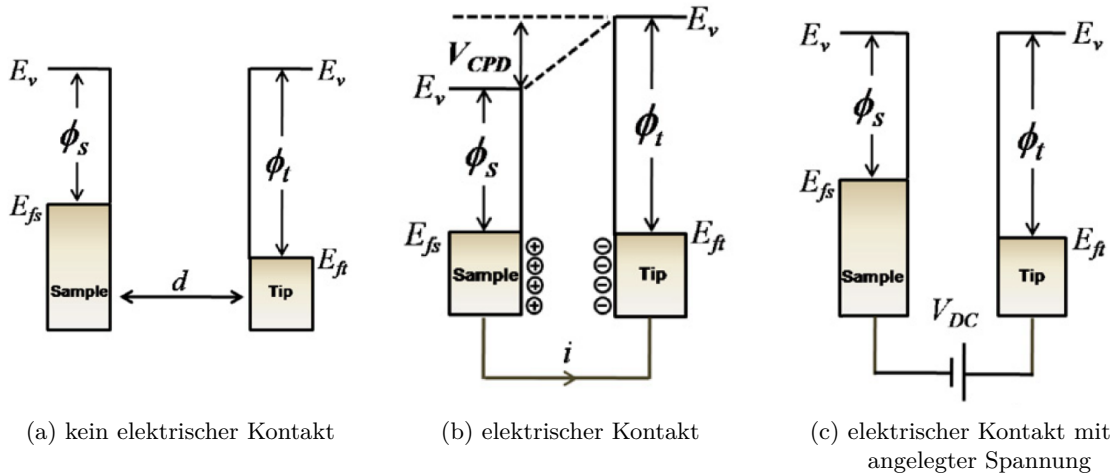


Abbildung 2.17: Energielevel der Spitze und Probe für die Fälle: (a) Beide haben den Abstand d und stehen in keinem elektrischen Kontakt, (b) Spitze und Probe stehen im elektrischen Kontakt, (c) Es wird eine externe Spannung V_{DC} angelegt um die Kontaktpotentialdifferenz V_{CPD} zwischen Spitze und Proben auszugleichen. E_v ist die Vakuumenergie, E_{fs} die Fermienergie der Proben und E_{ft} die Fermienergie der Spitze. Φ_s und Φ_t stehen für die Austrittsarbeiten der Probe, bzw. der Spitze. (aus [111])

Mit dieser Methode ist es unter anderem möglich lokale Oberflächenzustände zu identifizieren, Materialparameter oder Veränderung der Austrittsarbeit durch Belichtung zu bestimmen. [114, 115] Letzteres ist im Besonderen interessant für photoaktive Oberflä-

chen unter Belichtung vom UV- bis in den sichtbaren Bereich. Die erste Umsetzung dieser Methode wurde an einem Gitter mit n- und p-Störstellen, überzogen von einer Siliziumdioxidschicht, durchgeführt. [112]

Andere Untersuchungen mit der belichtungsabhängigen photo-KPFM (pKPFM) an den Halbleitern ZnO und TiO₂ konnten den Einfluss von UV-Belichtung oder des sichtbaren Lichts demonstrieren. An den unsensibilisierten Halbleitern wurde die Abhängigkeit der Austrittsarbeit von der eingestrahlten Photonenenergie untersucht. [116, 117] Des Weiteren wurde die zeitliche Abhängigkeit von direkter Anregung der Halbleiter mit UV-Belichtung beschrieben, die Zeitkonstanten im Minutenmaßstab besaßen, um nach dem Abschalten der Belichtung zu ihren Ursprungswerten zurückzukehren. [118–120] Darüber hinaus wurden pKPFM-Analysen über flächige Probenausschnitte an TiO₂-Kompositen durchgeführt, für die eine gleichmäßige Veränderung durch Belichtung gefunden wurde. [121, 122]

An sensibilisierten ZnO oder TiO₂ Halbleiteroberflächen wurde bisher nur wenige Untersuchungen durchgeführt. Für mit isolierten N3-Farbstoffmolekülen sensibilisierten TiO₂-Schichten konnte gezeigt werden, dass die Veränderung der Austrittsarbeit infolge von durch sichtbares Licht induzierter Anregung der Farbstoffmoleküle und anschließender Injektion der Elektronen in den Halbleiter stattfindet. [123] Für den Halbleiter ZnO konnte an mit Porphyrinen sensibilisierten Nanorods der Einfluss von UV-Belichtung in Abhängigkeit der Nanorodgröße und Ausrichtung [124, 125], als auch der Einfluss von Gasadsorption bei Belichtung mit einer weißlicht LED gezeigt werden. [126]

Bei den Untersuchungen in dieser Arbeit soll die Austrittsarbeit orts aufgelöst bestimmt und deren zeitliche Änderung infolge von Belichtung an effizienten farbstoffsensibilisierten Photoelektroden auf ZnO-Basis analysiert werden. Im Verlauf der Arbeit wurden weitere Arbeiten an sensibilisierten TiO₂- und ZnO-Schichten veröffentlicht, die den durchgeführten Untersuchungen ähnlich sind. Zum einen wurde an Photoelektroden aus TiO₂ mit dem Rutheniumfarbstoff N719 und einem auf Kupfer(I) basierendem Farbstoff die Änderung der lokalen Austrittsarbeit unter Belichtung bestimmt. [127] Hierzu wurde das unsensibilisierte und mit jeweils den Farbstoffen sensibilisierte TiO₂ bei verschiedenen Wellenlängen (408, 523 und 660 nm) und unterschiedlichen Intensitäten untersucht, um Rückschlüsse auf die veränderte Austrittsarbeit zu erzielen. In einer anderen Arbeit wurde an Photoelektroden aus ZnO-Nanoröhren sensibilisiert mit dem Indolinfarbstoff D205, oder dem Rutheniumfarbstoff N719 die Veränderung der Austrittsarbeit durch Belichtung mit einer simulierten Sonnenlichtquelle in Bezug auf den Einfluss der Dotierung der ZnO-Schichten mit Iod untersucht. [128] Die Ergebnisse dazu werden im Kontext der Ergebnisse dieser Arbeit gegenüber gestellt.

2.3.8 Rasterelektronenmikroskopie

Bei einem Rasterelektronenmikroskop wird die Wechselwirkung von Elektronen mit der Probenoberfläche genutzt, um ein Abbild der Probenoberfläche zu erstellen. Durch Elektronenemission an einer Anode wird über elektrische und magnetische Linsen ein fokussierter Elektronenstrahl auf die Probenoberfläche gelenkt und damit abgerastert. Durch die Wechselwirkung der Primärelektronen mit der Probenoberfläche entstehen mehrere Reaktionen. Zum einen können die Primärelektronen niederenergetische Elektronen aus den äußeren Schalen der Atome schlagen. Die Energie dieser Sekundärelektronen liegt bei einigen eV. Aus diesem Grund stammen die detektierbaren Elektronen aus der Nähe der Oberfläche und geben somit Aufschluss über die Topographie.

Eine andere mögliche Wechselwirkung ist die Streuung der Primärelektronen an den Atomkernen. Die Rückstreuelektronen besitzen hohen Energien im keV. Dadurch können auch zurückgestreute Elektronen aus über 100 nm Tiefe an die Oberfläche gelangen und detektiert werden. Die Intensität der Rückstreuelektronen steigt damit mit der Ordnungszahl des Materials. Das so erhaltene Materialkontrastbild hat eine schlechtere Auflösung im Vergleich zur Topographie. Sowohl das Materialkontrastbild als auch die Topographie, bzw. die Rückstreu- und die Sekundärelektronen aus denen die Bilder entstehen, werden über einen Szintillationsdetektor erfasst.

Zudem ist eine Ionisation der Atome durch das Herausschlagen von Elektronen aus den inneren Atomschalen möglich. Durch die Relaxation in den Grundzustand kommt es zur Aussendung von einer für jedes Atom charakteristischen Röntgenstrahlung. Über geeignete Detektoren kann somit die Elementzusammensetzung der Probe bestimmt werden.

Wegen des konstanten Beschusses mit Elektronen muss eine Ableitung der Probe gewährleistet sein. Folglich ist die Leitfähigkeit der Probe eine Voraussetzung für diese Messung. Die Leitfähigkeit von schlecht leitenden Proben kann bspw. über dünne Gold- oder Graphitschichten (≤ 5 nm) erhöht werden. [129, 130]

3 Anpassung der Arbeitsprozesse und Versuchsanlagen

In diesem Kapitel werden die Methoden zur Präparation von ZnO-Schichten auf Grundlage der eigenen Experimente und der an die Literatur angelehnte und angepasste Durchführung der Experimente beschrieben. Dies beinhaltet unter anderem die Durchführung der optimierten elektrochemischen Abscheidung von ZnO, deren Erkenntnisse und Ergebnisse aus der Optimierung (beschrieben in Kapitel 4) zudem die Grundlage für eine erfolgreiche Umsetzung weiterer elektrochemischer Abscheidemethoden (siehe Abschnitte 3.3 und 3.4) darstellt. Aus diesem Grund wurde die Durchführung der Abscheidung in Abschnitt 3.2 detailliert ausgeführt. Zudem werden in diesem Kapitel die Entwicklung der Solarzellenkonzepte, die Etablierung des Messaufbaus zur Durchführung von belichtungsabhängigen Messungen der lokalen Austrittsarbeit mittels Photo-Kelvin Rasterkraftmikroskopie und der Aufbau einer Vakuumanlage für die Präparation von Festkörpersolarzellen mit Transfermöglichkeit zur Glovebox beschrieben. Die in den Experimenten verwendeten Materialien und Chemikalien, sowie deren Hersteller und gegebenenfalls deren Reinheit, sind in Anhang A aufgeführt. Verwendete experimentelle Apparaturen sind im Anhang B erläutert.

3.1 Präparation der Substrate

Für die elektrochemischen Methoden der ZnO-Deposition und der elektrischen Charakterisierung der Schichten als Solarzelle ist es notwendig ein leitfähiges Substrat zu verwenden. Als Substrate wurden, wenn nicht anders angegeben, Glassubstrate mit einer Beschichtung aus fluordotiertem Zinnoxid (FTO) verwendet. Zu Beginn wurden 1 mm dicke Substrate der Firma Asahi benutzt, welche einen Flächenwiderstand von $12 \Omega \text{cm}^{-2}$ haben. Diese wurden in dieser Arbeit ausschließlich während der Optimierung der Zinkoxidabscheidung eingesetzt (Kapitel 4). Da eine Nachbestellung aufgrund der Produktionseinstellung nicht möglich war, wurden als Alternative Substrate von Sigma-Aldrich eingesetzt. Für alle in den Kapitel 5, 6, 7 und 8 gezeigten Ergebnisse wurden die Sub-

strate von Sigma-Aldrich genutzt. Der Flächenwiderstand beträgt $7\,\Omega\text{cm}^{-2}$ und die Dicke liegt bei 2 mm. Da die Substrate von Sigma-Aldrich einen niedrigeren Flächenwiderstand besitzen und sich die Beschichtung des fluordotiertem Zinkoxids in den Experimenten zudem als homogener herausstellte, konnten die Erkenntnisse zur Optimierung der Zinkoxidscheidung problemlos übertragen werden. Vergleichende REM-Aufnahmen der beiden Substrate sind in Abbildung D.1 gezeigt.

Abhängig von der Verwendung der Substrate, namentlich für die Untersuchungen des Kontaktverhaltens der kompakten ZnO-Schichten (Kapitel 6) und den Festkörpersolarzellen (Kapitel 8), wurde stellenweise die leitfähige Schicht entfernt. Dafür wurde in Anlehnung an einen bekannten Ätzprozess für indiumdotiertes Zinnoxid (ITO) [131] dieser für FTO übertragen. Die Stellen, auf denen das FTO erhalten bleiben sollte wurden abgeklebt (Polyester-Abdeckband FN 914). Auf die freiliegenden Stellen wurde anschließende eine viskose Paste aus Zinkstaub und Ethanol aufgetragen. Nachdem diese vollständig getrocknet war, wurden die Substrate mit 37 %iger Salzsäure vorsichtig abgespült. Durch die Reaktion mit Zink wird Wasserstoff gebildet, welcher wiederum das Zinnoxid unter Bildung von Wasser reduziert. Die verbleibenden Bestandteile werden anschließend direkt von der Säure angegriffen. Da FTO chemisch stabiler ist als ITO [132] wurde der Ätzprozess zweimal durchgeführt, um das FTO vollständig zu entfernen.

Vor der weiteren Verwendung wurden alle Substrate (geätzte und ungeätzte Substrate) einer Reinigungsprozedur unterzogen. Die Substrate wurden im Ultraschallbad für jeweils 15 min in einer RBS®-Lösung, anschließend in Aceton und danach in Isopropanol gereinigt. Zwischen den Reinigungsschritten wurden sie gründlich mit deionisiertem Wasser gespült. Die sich daran anschließende Lagerung wurde in Isopropanol durchgeführt.

3.2 Optimierte sauerstoffbasierte elektrochemische Abscheidung von ZnO

Die elektrochemische Abscheidung von ZnO ist in der vorliegenden Arbeit eine essenzielle Grundlage für die Experimente und Ergebnisse in den Kapiteln 5 bis 8. Daher wurde die Abscheidung zu Beginn der Arbeit auf die benötigten Anforderungen überprüft. Dabei zeigte sich, dass die in einer vorangegangenen Arbeit neu aufgebaute Abscheidung von ZnO [133] funktionierte, jedoch noch nicht die für diese Experimente benötigte und geforderte Schichtqualität und Reproduzierbarkeit besaßen. Im folgendem Abschnitt wird die optimierte Methode für die elektrochemische Herstellung von ZnO-Schichten ausführlich beschrieben. Für das Verständnis der Einflussgrößen und deren Auswirkungen, um

eine reproduzierbare und qualitativ hochwertige elektrochemische Abscheidung von ZnO durchzuführen, wird auf das Kapitel 4 verwiesen. Darüber hinaus wurden zum Erreichen des Ziels technische Änderungen vorgenommen, die für die Beschreibung der Abscheidung als vorausgesetzt angenommen werden. Die Änderungen sind im Anhang D.3 beschrieben und erklärt.

3.2.1 Elektrochemische Abscheidung von kompaktem und nanoporösem ZnO auf planaren Substraten

3.2.1.1 Kompakte ZnO-Schichten

Als erster Arbeitsschritt wurde das Abscheidebad vorbereitet. Das temperierbare Wasserbad, welches an die doppelwandige Abscheidezelle angeschlossen ist, wurde angeschaltet und auf 72,3 °C (was einer resultierenden Temperatur für den Elektrolyten in der Abscheidezelle von 70,0 °C entspricht) eingestellt. Die Abscheidezelle, der Deckel, der N₂-Schaft, die Stopfen und der Rückflusskühler wurden gründlich mit deionisiertem Wasser gereinigt und getrocknet. Die für die gewählte Abscheidemethode zugewiesene O₂-Fritte wurde angeschlossen und ebenfalls gründlich gereinigt. Anschließend wurden 150 ml der Elektrolytlösung (typischerweise wässrige 0,1M KCl oder 0,1M LiClO₄) in die Abscheidezelle gegeben. Danach wurde die Abscheidezelle mit dem Deckel, dem N₂-Schaft und dem Stopfen verschlossen. Zudem wurde der Rückflusskühler mit einem nicht dicht abschließendem Stopfen (als Kondensationshilfe) und die O₂-Fritte eingebaut. Der Volumenstrom der O₂-Fritte wurde auf 400 ml min⁻¹ eingestellt und das Ende der Fritte innerhalb der Elektrolytlösung platziert. Zuletzt wurde der Deckel mit vier Muttern fixiert, sodass die Abscheidezelle mit Ausnahme am Endstück des Rückflusskühlers dicht verschlossen war.

Anschließend wurde während der Erwärmung und gleichzeitigen Sauerstoffsättigung des Elektrolyten das Substrat in den Probenhalter eingebaut. Zunächst wurde der Probenhalter gründlich mit Ethanol und Isopropanol gereinigt, mit deionisiertem Wasser abgespült und mit Stickstoff getrocknet. Das gereinigte und gegebenenfalls geätzte Substrat wurde mit einer gesäuberten Pinzette aus der mit Isopropanol gefüllten Lagerungsbox genommen, gründlich mit deionisiertem Wasser abgespült und anschließend mit Stickstoff getrocknet. Danach wurde die leitfähige Seite des Substrats, bzw. das FTO, auf Risse, Kratzer oder optische Inhomogenitäten überprüft. Wenn die Substrate nicht zu beanstanden waren, wurden sie mit der nicht-leitfähigen Seite (Rückseite) in den Probenhalter gelegt. Anschließend erfolgte die elektrische Kontaktierung zwischen dem Substrat und dem Probenhalter mit Klebeband (*cck cho-foil* von Parker Chomerics), welches auch auf der Klebeseite durch verzinntes Kupfer leitfähig ist. Die Kontaktierung erfolgte

an allen vier Seiten, wobei das Klebeband nicht mit zu großem Kraftaufwand angestrichen wurde, da sich ansonsten durch die Verringerung des Querschnitts die Leitfähigkeit deutlich reduzierte. Anschließend wurde, mit einem isolierenden Klebeband (Polyester-Klebeband FN 914) die metallische Stellen des Probenhalter, sowie die Klebekontakte isoliert und die Substratfläche durch eine Aussparung im Klebeband auf die gewünschte Abscheidegeometrie reduziert. Das isolierende Klebeband wurde danach mit einem Teflonstift unter hohem Druck angedrückt, um ein mögliches Ablösen zu verhindern. Hierbei wurde die Stellen, unter denen sich das leitfähige Klebeband befand, ausgenommen, um den Leitungsquerschnitt zu erhalten. Zur Überprüfung, ob die elektrische Kontaktierung ausreichend gut war, wurde von der Rückseite des Probenhalters zur Mitte des FTO die Leitfähigkeit mittels eines Multimeters bestimmt. Nur wenn der gemessene Widerstand $<15\ \Omega$ betrug, idealerweise 10 bis $12\ \Omega$, wurde das eingebaute Substrat verwendet. Bei höheren Widerständen wurde das Substrat verworfen und entweder gereinigt, erneut eingebaut und kontaktiert, oder ein neues Substrat eingebaut.

Nachdem das Substrat vorbereitet war, wurden die Gegenelektrode und die Referenzelektrode vorbereitet. Die Gegenelektrode, ein 40 cm langer und 0,5 mm dicker, spiralförmig gewickelter Platindraht wurde mit deionisiertem Wasser gründlich abgespült. Bei vorheriger Kontamination mit einem strukturdirigierenden Agens, die für Abscheidung von modifiziertem ZnO eingesetzt werden (siehe Abschnitt 3.2.1.2), wurde der Platindraht zuvor mit verdünnter Salzsäure gereinigt. Die verwendete Referenzelektrode ist eine Silber-Silberchlorid-Elektrode (*REF201 Red-Rod* von Radiometer Analytical). Der Füllstand und die Kaliumchloridkristalle der Referenzelektrode wurden gemäß Anleitung kontrolliert, bzw. die Salzkristalle für einen ordnungsgemäß funktionierenden Ionentransport gelockert. Die zusätzliche Salzbrücke wurde geleert, gründlich mit deionisiertem Wasser ausgespült und anschließend mit frischen Kaliumchlorid befüllt. Anschließend wurde die Salzbrücke mit gesättigter Kaliumchloridlösung bis zur Hälfte aufgefüllt. Der Füllstand sollte nach der Einführung der Referenzelektrode in die zusätzliche Salzbrücke nicht bis zum ihrem Einfüllloch steigen, da somit die Salzbrücke der Referenzelektrode überflüssig wäre. Die Referenzelektrode wurde vor der Einführung in die Salzbrücke mit deionisiertem Wasser abgespült wobei darauf geachtet wurde, dass kein Wasser in die Referenzelektrode hineinkommt. Der Begriff Referenzelektrode wird im Folgenden für die Kombination aus Referenzelektrode (*REF201 Red-Rod*) und zusätzlicher Salzbrücke verwendet. Die Referenzelektrode wurde nach dem die Vorbereitung abgeschlossen war aufrecht und freischwebend in einem Stativ abgestellt. Zuletzt wurde der sich später in der Abscheidenzelle befindende, untere Teil der rotierende Scheibenelektrode mit deionisiertem Wasser gereinigt. Der zugehörige Teflonaufsatz wurde ebenfalls abgespült, getrocknet und auf-

gesteckt. Danach wurde der angeschlossenen Stickstoffdurchflussregler auf 400 ml min^{-1} aufgedreht. Dadurch wird die rotierende Scheibenelektrode mit Stickstoff gespült und die Korrosion der Kugellager und elektrischen Schleifkontakte vermindert.

Als die Vorbereitungen abgeschlossen waren, wurde mit dem Einbau der Komponenten für den Drei-Elektrodenaufbau begonnen. Die oben beschriebene Vorbereitung dauerte, nachdem man die Abscheidenzelle befüllt und verschlossen hatte, ungefähr 20 min. Bei kürzeren Zeiten wurde vor dem Einbau gewartet bis 20 min verstrichen waren, damit sich das temperierbare Wasserbad und auch die Elektrolytlösung in der Abscheidenzelle ausreichend erwärmt hatten (vergleiche Abschnitt D.3). Dann wurden die vier Muttern gelöst, der Rückflusskühler und die O_2 -Fritte entfernt, in ihre Stativhalterungen gehängt, damit sie nicht erneut gereinigt werden müssen, und zuletzt der Deckel abgenommen. Vorhandene Sauerstoffblasen in der Abscheidenzelle wurden mit einem zuvor gereinigten Glasstab entfernt. Anschließend wurde die Scheibenelektrode in der mittleren Position, an der der N_2 -Schaft vorher eingesetzt wurde, montiert und der Probenhalter aufgeschraubt. Anschließend wurde der Deckel zügig mitsamt Scheibenelektrode und Substrat wieder auf der Abscheidenzelle befestigt, sowie die O_2 -Fritte und der Rückflusskühler eingesetzt. Somit wurde gewährleistet, dass möglichst wenig Elektrolytlösung verdampft und eine möglichst hohe Sauerstoffsättigung erhalten bleibt. Die O_2 -Fritte wurde 2 bis 3 mm oberhalb der Unterkante des Probenhalter und damit gleichzeitig innerhalb der Elektrolytlösung positioniert, um eine möglichst gute Sauerstoffsättigung zu erzielen, ohne dass Sauerstoffblasen unter den Probenhalter gelangen. Unmittelbar danach wurde kontrolliert, dass die rotierende Scheibenelektrode locker in dem N_2 -Schaft eingesetzt war, da dieser ansonsten nicht wie gewünscht den Stickstoff nach außen, sondern in die Abscheidenzelle leitet (detaillierter beschrieben in Abschnitt 4.1.2). Anschließend wurde die rotierende Scheibenelektrode auf 500 U min^{-1} eingestellt und die vorbereitete Gegenelektrode und die Referenzelektrode eingesetzt. Eine bildliche Darstellung der Positionierung der Komponenten ist im Anhang D.3 (Abbildung D.3 und D.4) gezeigt.

Als Potentiostat für die Abscheidung wurde der *LPG03* von Bank Elektronik und das zugehörige Programm *CPC DT98U* verwendet. Es wurden zunächst die Abscheideinformationen und der Dateiname eingetragen. Danach wurde über die Software das Protokollieren der Spannung zwischen Arbeits- und Gegenelektrode aktiviert, dass durch den Umbau (siehe Abschnitt 4.1.4) ermöglicht wurde. Die Arbeits-, Gegen- und Referenzelektroden wurden mit den entsprechenden Kabeln des Potentiostats verbunden. Als Abscheideparameter wurde für die Pre-Elektrolyse ein Potential von -1160 mV für eine Dauer von 15 min gewählt. Um den Aktivierungspeak bei Beginn der Abscheidung von ZnO besser erkennen zu können, wurde die Pre-Elektrolyse für weitere 10 s bei -1060 mV vor der

Zugabe des Zinksalzes (wie ZnCl_2) durchgeführt. Die kompakte ZnO -Schicht wurde in der Regel ebenfalls bei einem Potential von -1060 mV abgeschieden. Die Dauer variierte je nach Zelltyp und lag für farbstoffsensibilisierte Solarzellen mit Elektrolytkontakt bei 10 min und für Festkörpersolarzellen bei 2 min. Der Übergang von der Pre-Elektrolyse zur Abscheidung von ZnO wurde durch die Zugabe eines Zinksalzes erreicht. Im Regelfall war dies 1 ml einer Lösung von ZnCl_2 für den KCl-Elektrolyt und ZnClO_4 für den LiClO_4 -Elektrolyt, sodass die resultierende Konzentration im Elektrolyten 5mM betrug.

Nachdem die Abscheidung gestartet wurde, wurde ein Becherglas mit deionisiertem Wasser auf eine Heizplatte gestellt und auf 70°C erhitzt. Nach Abschluss der Abscheidung wurden die Kabel getrennt und die Rotation der Scheibenelektrode abgestellt. Danach wurde die Gegenelektrode entfernt, gespült und abgelegt. Darauf folgte die Red-Rod Referenzelektrode, die sofort abgespült, mit dem Stopfen verschlossen und in ihr Aufbewahrungsgefäß zurückgestellt wurde. Unmittelbar danach wurde die Salzbrücke entfernt, komplett entleert und ausgespült, mit frischer gesättigter Kaliumchloridlösung aufgefüllt und in ihr Lagerungsgefäß gestellt. Die O_2 -Fritte wurde entfernt, gereinigt und in ein mit deionisiertem Wasser gefülltes Becherglas gestellt und anschließend der Sauerstoffdurchflussregler abgedreht. Zuletzt wurde der Rückflusskühler entfernt, mit deionisiertem Wasser durchgespült und im Stativ platziert. Nachdem die Muttern abgeschraubt wurden und der Deckel mit Scheibenelektrode und Probenhalter abnehmbar war, wurde das auf 70°C erhitzte Wasser von der Heizplatte genommen und neben die Abscheidezelle gestellt. Anschließend wurde der Probenhalter mitsamt Deckel zügig aus dem Abscheidabad gehoben und direkt in das heiße Wasser überführt, um thermische Spannungen zu vermeiden. Danach wurde der Probenhalter abgeschraubt und im Wasser auf Raumtemperatur abkühlen gelassen und anschließend das mit ZnO beschichtete FTO entfernt. Zuletzt wurden alle restlichen Komponenten mehrfach gründlich gereinigt, um eine mögliche Kontamination für die nächste Abscheidung zu minimieren.

3.2.1.2 Nanoporöse ZnO -Schichten

Die Abscheidung von nanoporösen ZnO -Schichten erfolgte prinzipiell wie im vorherigen Abschnitt 3.2.1.1 beschrieben und schloss normalerweise an die Abscheidung der kompakten ZnO -Schicht an.

Für das entwickelte Solarzellenkonzept zur Herstellung von farbstoffsensibilisierten Solarzellen mit Elektrolytkontakt (siehe Abschnitt 3.9) musste die Abscheidefläche für die nanoporöse ZnO -Schicht verkleinert werden. Um dies zu realisieren, wurde nach Beendigung der Abscheidung der kompakten ZnO -Schicht die rotierende Scheibenelektrode ge-

stoppt, danach Referenzelektrode, Gegenelektrode, O₂-Fritte sowie Rückflusskühler entfernt und in Stativen platziert. Anschließend wurde der Deckel samt Scheibenelektrode und Probenhalter entfernt. Der Probenhalter wurde abgeschraubt und unter Stickstoff getrocknet. Dann wurde der Probenhalter mit dem isolierenden Klebeband, aus dem die verkleinerte Abscheidefläche ausgestanzt war, über das vorherige isolierende Klebeband geklebt. Die ausgestanzte Fläche wurde dabei mittig auf dem Substrat und damit mittig auf der abgeschiedenen kompakten Schicht platziert. Nachdem das Klebeband mit dem Teflonstift wieder überall, mit Ausnahmen der Kontaktstellen des leitfähigen Klebebands, kräftig angedrückt wurde und die überstehenden Reste abgeschnitten waren, wurde der Probenhalter wieder an die Scheibenelektrode angeschraubt. Anschließend wurde der Deckel wieder aufgesetzt und alle Komponenten wieder eingesteckt. Dann wurde wie beim ersten Zusammenbau überprüft ob die Scheibenelektrode locker im N₂-Schaft sitzt, damit dieser ordnungsgemäß funktioniert. Danach wurde 5 min gewartet, bis die Abscheidung der porösen Schicht gestartet wurde, um sicherzustellen, dass wieder eine ausreichende Sauerstoffsättigung im Elektrolyten vorhanden ist.

Bei den Solarzellenkonzepten für farbstoffsensibilisierte Festkörpersolarzellen (siehe Abschnitt 3.10) war eine Anpassung der Abscheidefläche nicht notwendig. In diesem Fall wurde, nachdem die Abscheidung der kompakten Schicht abgeschlossen war, die Verbindung zwischen dem Potentiostaten und der Gegenelektrode aus Platin getrennt.

Die Platingegenelektrode wurde für die Abscheidung von beiden Solarzellentypen entfernt und durch eine Zinkgegenelektrode ersetzt. Die Abscheidung kann ebenfalls mit einer Platinelektrode durchgeführt werden. In Anlehnung an die Abscheidung der ZnO-Schichten, aus denen die effizientesten farbstoffsensibilisierten Solarzellen mit ZnO gebaut wurden, wurde die Zinkelektrode gewählt. [33] Die Zinkgegenelektrode ist ein 1 mm dicker Zinkdraht, der mit einer Länge von ungefähr 60 mm in die Elektrolytlösung hineinragt. Vor jeder Verwendung wurde der Draht mit feinem Sandpapier abgeschmirgelt und anschließend abgespült, damit für jede Abscheidung eine saubere und frische Zinkoberfläche zur Verfügung stand. Ebenso wurde die O₂-Fritte passend zum verwendeten strukturdirektierenden Agens getauscht und dieser anschließend hinzugefügt. Die Abscheidung wurde fortgeführt und nach Beendigung wie im vorherigen Abschnitt beschrieben fortgeföhren. Für die Abscheidung des porösen ZnO wurden unterschiedliche Potentiale und Abscheidedauern verwendet. Für die farbstoffsensibilisierten Solarzellen wurde ein Potential von -960 mV und eine Abscheidedauer von 20 min gewählt und für die Festkörpersolarzellen, mit deutlich dünneren Schichten, eine Abscheidedauer von 6 min.

Bei Abscheidungen von nanoporösen Strukturen auf ZnO-Schichten, die mit anderen Methoden hergestellt wurden, wurde analog verfahren. In diesem Fall wurde jedoch keine

Pre-Elektrolyse durchgeführt und nur bei Bedarf eine zusätzliche elektrochemische kompakte ZnO-Schicht auf der mit anderen Methoden hergestellten, kompakten ZnO-Schicht abgeschieden.

3.2.2 Elektrochemische Abscheidung von kompaktem und nanoporösem ZnO auf Textilien und textilähnlichen Substraten

Die Abscheidung auf Textilien und textilähnlichen Substraten basiert auf den gleichen Prinzipien und Handlungsschritten wie die Abscheidung auf planaren Substraten. Daher wurden die im Verlauf der Arbeit gewonnenen Erkenntnisse aus der Abscheidung auf planaren Substraten (siehe Abschnitte 3.2.1 und 4.1) auf Textilien und textilähnliche Substrate übertragen. Dennoch wurden durch die Substratgeometrie und Substratart veränderte Anforderungen gestellt, um genauso reproduzierbare und hochwertige ZnO-Schichten wie auf planaren Substraten zu erstellen. Auf die ausschlaggebenden Punkte der Anpassung wird in Abschnitt 4.2 eingegangen. Im Folgenden werden nur die Substrate und die Abweichungen zur Abscheidung auf planaren Substraten beschrieben.

3.2.2.1 Textilien und textilähnliche Substrate

Verschiedene Substrate dienten als Grundlage für die Abscheidungen. Zum einen wurden Elitex[®]-Monofilamente verwendet. Diese bestehen aus dem Material Shieldex[®] der Firma Statex, welches wiederum ein mit Silber beschichteter Polyamidfaden ist. Dieser wird vom Textilforschungsinstitut Thüringen-Vogtland e.V (TITV) nachgalvanisiert. Das resultierende Elitex[®]-Monofilament soll dadurch eine 1 bis 2 μm dicke, durchgängige Silberschicht aufweisen. [134] Die eingesetzten Fäden in dieser Arbeit hatten eine Ausgangsdicke von 100 μm oder 240 μm . Als Modell für die Elitex[®]-Fäden wurde ein 250 μm dicker Silberdraht verwendet.

Zudem wurden Interdigitalstrukturen verwendet. Diese basieren auf 50 μm dicken Elitex[®]-Monofilamenten. Die Solarelektrodenfäden und Gegenelektrodenfäden sind an unterschiedlichen Seiten kontaktiert und werden durch zusätzlich isolierende Kett- und Schussfäden in der Struktur gehalten (siehe Abbildung 3.1). Für die Abscheidung werden die Solarelektrodenfäden über den zugehörigen Anschlusskontaktfaden kontaktiert. Der Gegenelektrodenfaden wird nicht für die Abscheidung sondern nur für die spätere Solarzelle verwendet.

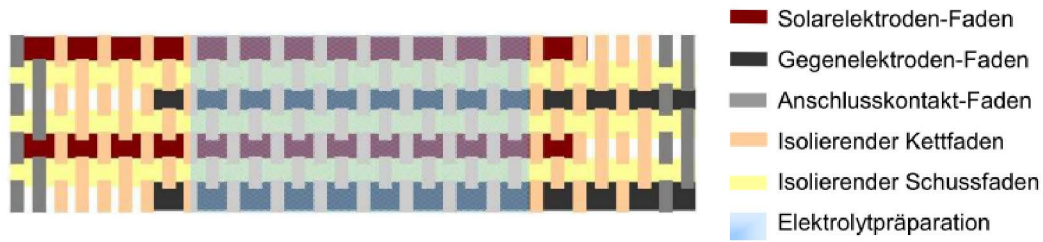


Abbildung 3.1: Aufbau der Interdigitalstruktur mit den Solarelektrodenfäden links kontaktiert und den Gegenelektrodenfaden rechts kontaktiert. Der überschneidende Bereich der beiden Fadenstränge ist die maximal nutzbare Zellfläche.

3.2.2.2 Präparation der Substrate

Die Elitex[®]-Filamente wurden zunächst für 15 min in Aceton im Ultraschallbad gereinigt und anschließend mit deionisiertem Wasser abgespült und getrocknet. Um eine definierte Abscheidefläche zu erhalten wurden die Filamente in PET-Folie einlaminieren und mit einem weiteren Draht und Silberleitlack kontaktiert. Das Abscheidefenster wurde von 1 bis 5 cm Länge variiert. Eine Skizze eines einlaminieren Elitex[®]-Filaments ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Durch die Einlaminieren konnte das Filament horizontal in der Abscheidelösung platziert werden.

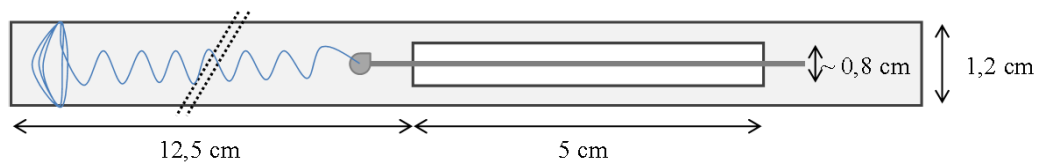


Abbildung 3.2: Schema eines einlaminieren Elitex[®]-Filaments mit einem leitfähigen Kontaktfaden (hellblau) und dem Filament (grau).

Für die Abscheidung auf den Silberdrähten wurde keine besondere Präparation wie bei den Filamenten durchgeführt. Durch ihre relativ hohe Steifigkeit konnten die Drahtstücke passend zurecht gebogen werden. Der Draht wurde rechtwinklig auf die gewünschte Abscheidelänge gebogen und horizontal im Elektrolyten platziert. Das andere Ende wurde vertikal aus dem Becher geführt und mit einem Silikonstopfen fixiert. Für die Abscheidung mit Drahtstücken bis zu 30 cm wurde ein Gestell aus Teflon verwendet. Der Draht wurde am unteren Ende des Gestells befestigt und spiralförmig um dieses gewunden. Das Ende des Drahtes wurde aus der Abscheidezelle geführt und kontaktiert. Für eine bessere Anhaftung der ZnO-Schichten auf dem im Vergleich zum Elitex[®] glatten Silberdraht, wurde diese mit feinem Sandpapier zuvor angeraut.

Die Interdigitalstrukturen konnten ohne zusätzliche Kontaktierung genutzt werden. An beiden Enden wurden die Anschlusskontaktfäden bereits vom TITV so präpariert, dass nur die Kontaktenden aus der Abscheidezelle geführt werden mussten. Bis auf das Abscheidefenster wurden alle anderen Teile mit einem Epoxidkleber elektrisch versiegelt.

Alle Substrattypen wurden, nachdem die oben beschriebenen Präparationsschritten abgeschlossen waren, gereinigt. Zunächst wurde die Silberschicht erneuert und sulfidische Reste entfernt, indem die Substrate in ein Silberreinigungsbad gegeben wurde. Für das Bad wurde deionisiertes Wasser genommen. In dieses wurden auf 500 ml Wasser 6 Teelöffel Kaliumchlorid und 3 Teelöffel Zitronensäure hinzugegeben, um die Reaktion zu beschleunigen. Zudem wurde das Bad auf 90 °C erhitzt. Danach wurde ein Stück Aluminiumfolie und das Substrat hinzugegeben, wobei beide miteinander in Kontakt gebracht wurden. Die Reduktion des Silbersulfids wird über die Gleichung $3\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{Al} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{Ag} + 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{S}$ beschrieben. Für eine vollständige Entfernung der sulfidischen Reste wurde das Substrat für 30 min in dem Bad gereinigt. Anschließend wurde es mit deionisiertem Wasser abgespült und nochmals für 15 min im Ultraschallbad mit Aceton (mit Ausnahme der einlamierten Filamente) und für 15 min in Isopropanol gereinigt.

3.2.2.3 Abscheidung auf Textilien und textilähnlichen Substraten

Für die Abscheidung wurde der *Iviumstat* von Ivium Technologies als Potentiostat mit der Software *Iviumsoft* verwendet. Für das Protokollieren der Spannung zwischen Arbeits- und Gegenelektrode wurde eine für diesen Zweck konzipierte Messadapter angeschlossen, der über eine Parallelschaltung die Spannung an dem externen Anschluss einlesbar macht. Über die Peripherie-Ports des Potentiostaten konnte das Signal des Messadapters durch die Software aufgezeichnet werden.

Der Hauptunterschied der Abscheidung auf Textilien und textilähnlichen Substraten war, dass die Elektrolytlösung ruhte. Diese Abscheidebedingung wurde gewählt, da aufgrund der Substratgeometrien eine ähnliche Konvektion an allen Stellen des Substrats nicht realisiert werden konnte. Deshalb wurde die O₂-Fritte kurz vor Beginn der Abscheidung über der Elektrolytlösung positioniert. So wurde weiterhin genügend Sauerstoff für die kontinuierliche Sättigung der Elektrolytlösung angeboten, jedoch wurde diese dadurch nicht in unkontrollierte Bewegung gesetzt.

Des Weiteren wurde ein Magnetfisch von 1,5 cm Länge mit in die Abscheidezelle gegeben und ein Magnetrührer (*RH basic 2* von IKA) unterhalb der Abscheidezelle platziert. Bei der Zugabe des Zinksalzes wurde gleichzeitig für 3 Sekunden der Magnetrührer auf Stufe 2 angeschaltet, um die zugegebene Lösung schnellstmöglich gleichmäßig zu verteilen

und eine gleichmäßige Keimbildung zu erzielen. Dies wurde auch bei der Zugabe des strukturdirigierenden Agens gemacht, allerdings wurde die Abscheidung erst gestartet, nachdem sich die Elektrolytlösung wieder in Ruhe befand. Als Gegenelektrode bei der Abscheidung von nanoporösem ZnO wurde ebenfalls ein Zinkdraht verwendet.

3.3 Elektrochemische Abscheidung von ZnO mit H_2O_2

Die elektrochemische Abscheidung mit Wasserstoffperoxid (H_2O_2) ist der “klassischen” elektrochemisch sauerstoffbasierten Abscheidung (Abschnitt 3.2) methodisch sehr ähnlich und wurde der Literatur entlehnt. [135] Ein wesentlicher Unterschied besteht in der Zusammensetzung der Elektrolytlösung. Als Grundlage wurden 150 ml eines wässrigen 0,1 M LiClO_4 Elektrolyten verwendet. Die Konzentration des ZnClO_4 in der Lösung betrug ebenfalls 0,1 M und konnte deshalb nicht nach einer Pre-Elektrolyse hinzugegeben werden. Dadurch war die Pre-Elektrolyse bzw. Aktivierung des FTO-Substrats mit dieser Methode nicht wie bei der elektrochemisch sauerstoffbasierten Abscheidung möglich. Stattdessen wurde direkt eine wässrige $\text{LiClO}_4/\text{ZnClO}_4$ Lösung hergestellt und diese mit Hilfe des Ultraschallbads gelöst. Des Weiteren wird für die Abscheidung 50 mM H_2O_2 benötigt, das über eine 30 %ige Lösung unmittelbar vor Beginn der Abscheidung hinzugegeben wurde. Die Abscheidung wurde in ruhender Lösung durchgeführt und die Substrate senkrecht im Becherglas platziert. Hierfür wurde ein spezieller Deckel entworfen, der es ermöglichte die Substrate einzuführen ohne die Abscheidezelle auseinanderzubauen. Der Unterschied dieses Deckel bestand darin, dass in der mittleren Position nicht wie normalerweise eine konisch zulaufende Bohrung, sondern ein 3 cm langer und 1 cm breiter Schlitz eingefräst wurde. Durch diesen konnte das Substrat von oben eingeführt werden. Im Vergleich zur klassischen Abscheidung wurde zudem kein Rückflusskühler benutzt und die O_2 -Fritte wurde vor Beginn der Abscheidung über der Elektrolytlösung positioniert. Um bestmögliche kompakte ZnO-Schichten für die Verwendung in Festkörpersolarzellen zu erhalten wurden an dieser Abscheidemethode verschiedene Parameter, wie die Temperatur des Elektrolyten und alternative Vorbehandlungen zur Pre-Elektrolyse, getestet (siehe Abschnitt 6.2).

3.4 Elektrochemische nitratbasierte Abscheidung von ZnO

Der Elektrolyt bei dieser Abscheidung bestand aus 150 ml einer wässrigen 0,05 M Zinknitratlösung. Die Abscheidung wurde fast identisch zur Abscheidung von ZnO mit H_2O_2

durchgeführt (siehe Abschnitt 3.3). Auch hier wurde bei ruhender Elektrolytlösung abgeschieden und die Positionierung der Komponenten, sowie die Einführung der Substrate erfolgte auf identische Weise. Die Abscheidung wurde jedoch ohne zusätzliche Zuführung von Sauerstoff, dafür unter Zuführung von Stickstoff durchgeführt. Vor Beginn der Abscheidung wurde für 15 min Stickstoff bei einem Volumenstrom von 400 ml min^{-1} zugeführt. Als Zinksalz wurde $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ eingesetzt. Die Temperatur des Elektrolyts betrug 70°C . Die Abscheidung der kompakten Schichten erfolgte bei einem Potential von -800 mV für 10 min. [136]

3.5 Weitere Methoden der kompakten ZnO Herstellung

Neben der Herstellung aus den elektrochemischen Abscheidemethoden wurden für die Untersuchung des Kontaktverhaltens (siehe Kapitel 6) weitere Methoden zur Herstellung kompakter ZnO-Schichten angewendet.

3.5.1 Sputterdeposition von ZnO

Für das Sputtern der aluminiumdotierten ZnO-Schichten (ZnO:Al) wurde als Sputteranlage die Leybold-Heraus *Z400* verwendet. ZnO:Al wurde mit einer RF-Quelle gesputtert. Mit dem gewählten Potential von $1,5 \text{ kV}$ wurde mit einer Sputterrate von 12 nm min^{-1} gesputtert.

Intrinsisches ZnO-Schichten wurden in Kooperation mit Achim Kronenberger im 1. Physikalischen Institut an der Sputteranlage des Typs Pfeiffer Vacuum *SLS-Twin 400/1000* hergestellt. Die ZnO-Schichten wurde ebenfalls mit einer RF-Quelle bei einer Rate von 36 nm min^{-1} gesputtert.

3.5.2 Chemische Abscheidung von ZnO

Bei der chemischen Abscheidung wurden ein wässriger Zinkamin-Komplex $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ als kationischer Prekursor gewählt, in den Zinksulfat (ZnSO_4) und konzentriertes Ammoniak als Edukt zugegeben wurden. Die Zinklösung hatte eine Konzentration von $0,1 \text{ M}$. Das molare Verhältnis von Zink zu Ammoniak ($\text{Zn}:\text{NH}_3$) betrug $1:10$. Die Abscheidung erfolgte, indem ein gereinigtes Substrat zunächst 15 min im UV/Ozon-Cleaner behandelt wurde, um eine bessere Benetzung der Oberfläche zu erreichen. Anschließend wurde das Substrat für 15 s in die Prekursorlösung getaucht und danach sofort für 7 s in 95°C heißes, deionisiertes Wasser getaucht. Dadurch wurde der dünne Prekursorfilm auf dem

Substrat zu einer ZnO-Schicht umgesetzt. Nachdem das Substrat für 30 s an Luft getrocknet wurde, wurden durch einen weiteren Reinigungsschritt von 30 s im Ultraschallbad die großen und schlecht angebundenen ZnO Partikel abgelöst. Das Schema der Abscheidung ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Laut Literatur, aus dem die Abscheidung übernommen wurde, wurde mit jedem dieser Abscheidezyklen 30 nm Zinkoxid auf Glas bzw. Silizium aufgebracht. [137]

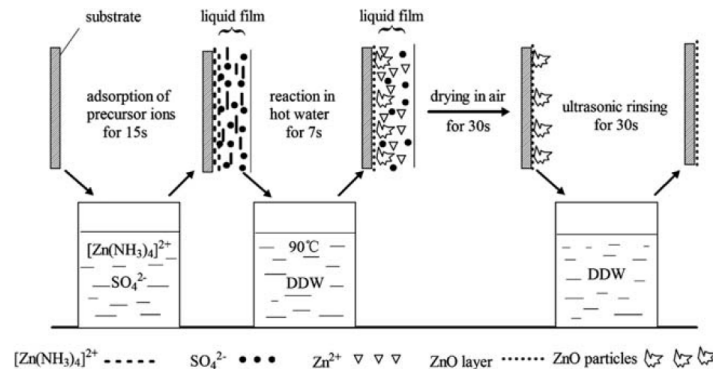


Abbildung 3.3: Schema der chemischen Abscheidung von ZnO. (aus [137])

3.5.3 ZnO aus Sol-Gel Verfahren

Ähnlich dem Sol-Gel Ansatz aus [138] wurden ebenfalls ZnO-Schichten erstellt und auf FTO-Substraten präpariert. Hierzu wurden zunächst 10 g Zinkacetat Dihydrat mit 2,5 ml Ethylenglykol in einem dünnen Becherglas vollständig benetzt. Anschließend wurde das Becherglas für 15 min bei 150 °C geheizt, um eine gleichmäßige, transparente Lösung zu erhalten, die durch das Verdampfen des Kristallwassers und dessen Ersetzung durch das Ethylenglykol entsteht. Anschließend wurde die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei sich diese verfestigte. Danach wurden 20 ml n-Propanol und 0,5 ml Glycerin hinzugegeben. Die Bestandteile wurden so lange verrührt, bis sich wieder eine homogene Lösung bildete (etwa 30 min rühren mit einem Rührfisch). Nicht, bzw. schlecht gelöste Bestandteile wurden durch das Filtern mit einem 0,45 µm Spritzenfilter entfernt.

Von der hergestellten Lösung wurden für die Herstellung einer Schicht 60 µl auf ein FTO-Substrat aufgebracht, mit der Pipette gleichmäßig verteilt und bei 2500 U/min für 20 s aufgesponnen. Diese Schritte wurden in der Glovebox unter Inertgas durchgeführt. Der Tempersschritt von 450 °C aus [138] wurde weggelassen, da primär Niedrigtemperaturprozesse für die Herstellung der kompakten ZnO-Schichten von Interesse waren. Spätere Versuche mit Tempersschritt von 450 °C (durchgeführt in der Bachelorarbeit von Christian Dern [139]) konnten keine Verbesserung des Kontaktverhaltens herbeiführen.

3.5.4 Spraypyrolyse von ZnO

Mittels Spraypyrolyse hergestellte kompakte TiO_2 -Schichten waren eine der wichtigsten Errungenschaften für die Herstellung von effizienten farbstoffsensibilisierten Festkörpersolarzellen. [38] Aufgrund dessen wurden, in Kooperation mit Merike Kriisa vom Department of Materials Science der Tallinn University of Technology, kompakte ZnO-Schichten mittels Spraypyrolyse erstellt. Diese Methode stellt aufgrund der typischerweise verwendeten, hohen Substrattemperatur von 300 bis 450 °C kein Niedrigtemperaturprozess da. Wegen der sehr guten Reproduzierbarkeit für die Herstellung von kompakten TiO_2 -Schichten, ohne die Versuchsparameter genau kontrollieren zu müssen, wurde die Spraypyrolyse dennoch als Alternative zu den anderen Verfahren getestet.

Der Aufbau und die verwendeten Geräte für die Herstellung der ZnO-Schichten sind in [140, 141] beschrieben. Für die Herstellung der kompakten ZnO-Schichten wurden jeweils 100 ml einer Lösung aus 0,2 M Zinkacetat gelöst in Wasser und Isopropanol (Verhältnis 2:3) mit wenigen ml Essigsäure hergestellt. In einer ersten Voruntersuchung verschiedener Schichten mit Elektrolytkontakt [142], hatte die Schicht, die bei der niedrigsten Substrattemperatur von 350 °C erstellt wurde, die besten sperrenden und gleichrichtenden Eigenschaften. Daraufhin wurden für die Untersuchungen in dieser Arbeit neue Schichten bei 350 °C und einer Sprayrate von $1,7 \text{ ml min}^{-1}$, sowie bei noch niedrigerer Substrattemperatur von 300 °C und einer Sprayrate von $0,8 \text{ ml min}^{-1}$ erstellt.

3.6 Sensibilisierung der nanoporösen ZnO-Schichten

3.6.1 Desorption des strukturdirektierenden Agens

Die ZnO-Schichten wurden, nachdem sie aus dem Probenhalter entfernt wurden, bis zur Desorption des strukturdirektierenden Agens in deionisiertem Wasser gelagert.

Die Desorption des Xanthenfarbstoffs EosinY aus den Poren der nanoporösen ZnO Schichten erfolgte durch das Einlegen in eine Kaliumhydroxidlösung (KOH) mit einem pH-Wert von 10,5. Zur Unterstützung der Desorption wurde die Lösung mit einer Neon-Röhre beleuchtet. Die Desorption wurde über Nacht durchgeführt und auf eine Dauer von 16 Stunden festgesetzt. Anschließend wurden die Schichten mit deionisiertem Wasser abgespült und mit Stickstoff getrocknet.

Für die tensidischen strukturdirektierenden Agenzien, wie Natriumlaurylsulfat (Sodium dodecyl sulfate, SDS) und Natriumdodecylbenzolsulfonat (Sodium dodecylbenzenesulfonate, NaDBS), wurde eine Desorption in Ethanol durchgeführt. Die Schichten wur-

den in ein Becherglas mit Ethanol gegeben, welches anschließend abgedeckt wurde. Die Desorption wurde ebenfalls für 16 Stunden über Nacht durchgeführt. Danach wurden die Schichten mit deionisiertem Wasser abgespült und mit Stickstoff getrocknet.

Das Gemisch der strukturdirigierenden Agenzien aus EosinY und Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) wurde wie die Schichten mit EosinY desorbiert.

Desorption des strukturdirigierenden Agens bei Textilien und textilähnlichen Substraten

Für die Desorption des strukturdirigierenden Agens aus den nanoporösen ZnO-Schichten die auf diesen Substraten abgeschieden wurden, wurde ebenfalls eine Kaliumhydroxidlösung mit pH-Wert von 10,5 verwendet. Für diese Substrate wurden ZnO-Schichten ausschließlich mit EosinY oder der Kombination aus EosinY und CTAB als strukturdirigierendes Agens abgeschieden. Die Desorptionsdauer, um diese Proben vollständig zu desorbieren, betrug maximal 2 Stunden. Eine längere Desorptionsdauer wirkte sich negativ auf die Anhaftung der abgeschiedenen ZnO-Schichten auf der Silberoberfläche aus (siehe Abschnitt 4.2.3).

3.6.2 Sensibilisierung mit Indolinfarbstoffen

Vor der Adsorption der Farbstoffe aus der Lösung wurden die ZnO-Schichten zunächst für 30 min auf einer 150 °C heißen Heizplatte getrocknet, um Wasserrückstände an der Oberfläche und in den Poren zu verdampfen. Unmittelbar danach wurden die Schichten für weitere 30 min unter einer 15 W UV-Röhre gelegt, damit die Oberfläche eine OH-Gruppen Terminierung erhält. [143] Durch die induzierte Bildung von OH-Gruppen können die Farbstoffe über Esterbindungen besser an die Halbleiteroberfläche anbinden. Direkt nach der UV-Belichtung wurden die ZnO-Schichten für 15 min in eine Farbstofflösung aus 0,5 mM des gewünschten Indolinfarbstoffs (D149, DN285 oder DN216) und 1 mM Lithocholsäure, gelöst in gleichen Volumenanteilen von tert-Butanol und Acetonitril, gelegt. Währenddessen wurde das Behältnis mit der ZnO-Schicht und der Farbstofflösung abgedeckt, sodass die Adsorption im Dunkeln stattfand.

Sensibilisierung des ZnO auf Textilien und textilähnlichen Substraten

Aufgrund der Probengeometrie konnten diese Proben nicht auf der Heizplatte ausgeheizt werden. Deshalb wurden die Proben bei 150 °C für 30 Minuten in einem Trockenschrank ausgeheizt. Eine gleichmäßige UV-Belichtung für diese Proben konnte mit der zur Verfü-

gung stehenden UV-Lampe nicht realisiert werden und wurde folglich nicht durchgeführt. Daher wurden die Proben nach dem Ausheizen im Trockenschrank und anschließender Abkühlung auf Raumtemperatur wie die planaren Proben mit dem Farbstoff D149 oder DN216 sensibilisiert.

3.7 Belichtungsabhängige Photo-Kelvin Rasterkraftmikroskopie

Um Photo-Kelvin Rasterkraftmikroskopie (pKPFM) an sensibilisierten ZnO-Schichten durchführen zu können, musste eine reproduzierbare Belichtungsmöglichkeit etabliert werden. Dazu musste nicht nur ein Aufbau für die Belichtung konzipiert werden, sondern auch eine Möglichkeit den Einfluss externer Lichtquellen vollständig auszuschließen. In Kombination damit wurde ein System entwickelt, dass gleichzeitig eine Schwingungsdämpfung und Schallisolation für das AFM bereitstellt. In Abbildung 3.4 ist die endgültige Konstruktion nach Anpassungen gezeigt. Es wurde ein Gehäuse mit einer Tür nach vorne konstruiert. Diese wurde mit einem 5 cm dicken Schaumstoff (*PurPlan50SK* von EMO) für die Schallisolierung ausgekleidet. Im oberen Bereich wurde ein Metallgerüst befestigt, an dem Gummiseile eingehängt wurden. Am unteren Ende der Gummiseile wurde eine Metallplatte befestigt, auf dem das Rasterkraftmikroskop mitsamt Kamerastativ positioniert wurde. Alles zusammen wurde auf eine knapp 1 t schwere Granitplatte auf pneumatisch-gelagerten Füßen gestellt. Über die Rückseite des Gehäuses, durch den Schaumstoff lichtundurchlässig abgedeckt, wurden die Verbindungskabel und Stromkabel eingeführt.

Für die gleichmäßige Belichtung der ZnO-Schichten wurden im Verlauf mehrere Ansätze getestet. Diese lassen sich in zwei Hauptansätze untergliedern. Die direkte Belichtung von oben und die Belichtung durch die Proben von unten. Für die direkte Belichtung wurde zunächst mit einer 75 W Xenon-Bogenlampe und einer Fokussiereinheit (*LS6ZM2* von Uniblitz) Licht in einen Lichtleiter eingekoppelt. Mittels eines erstellten Filterhalters zwischen der Xenon-Lampe und der Fokussiereinheit konnte die Wellenlänge des eingekoppelten Lichts eingestellt werden. Am Ende des Lichtleiters wurde eine fokussierbare Linse befestigt. Diese wurde an einem Stativ befestigt und der Lichtkegel auf die Probenoberfläche fokussiert (wie für die Belichtung mit LEDs gezeigt, siehe Abbildung 3.6 (a)). Aufgrund der hohen Verluste durch das Einkoppeln in den Lichtleiter konnten nur sehr kleine belichtungsabhängige Veränderungen der Austrittsarbeit gemessen werden. Diese waren nur unwesentlich größer als das Untergrundrauschen der Messung. Daraufhin wurde die Belichtung testweise mit einem grünen Hochleistungs-Laserpointer mit 5 mW durchgeführt. Es konnten Ausschläge der Austrittsarbeit von bis zu 300 mV gemessen



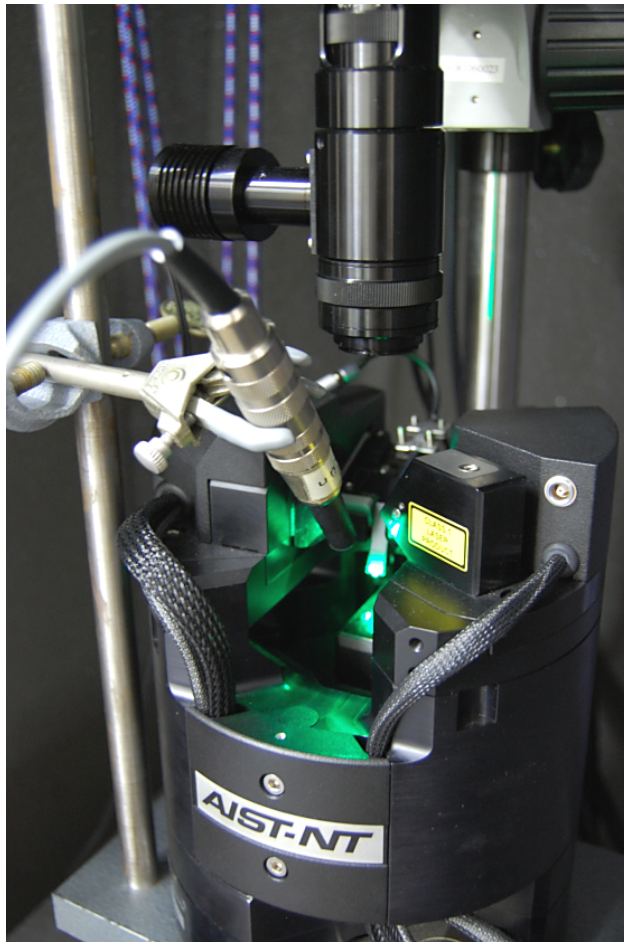
Abbildung 3.4: Erstellte Konstruktion um eine Schwingungsdämpfung, Schallisolation und Lichtabschottung für das AFM zu erhalten

werden. Da im Vergleich zur Belichtung mit der Xenon-Lampe höhere Intensitäten gebraucht wurden, wurde daraufhin die Belichtung mittels LEDs getestet. Hierzu wurde die Ansteuerungsbox der LEDs, die von Andreas Hastall für IMPS-Messungen angefertigt wurde [144], um eine manuellen Ansteuerung erweitert. Über einen groben und einen feinen Regler kann die Spannung eingestellt werden und über eine analoge Anzeige grob abgelesen werden. Durch den Anschluss eines Multimeters lässt sich die Spannung exakt ablesen (siehe Abbildung 3.5).

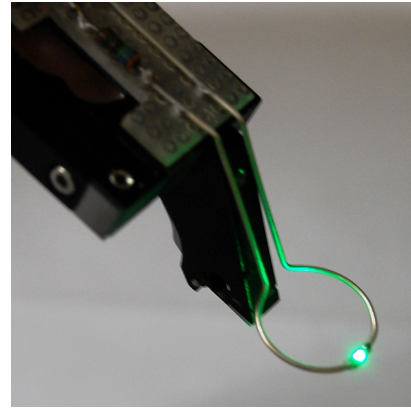


Abbildung 3.5: Umgebaute Ansteuerung für die LEDs

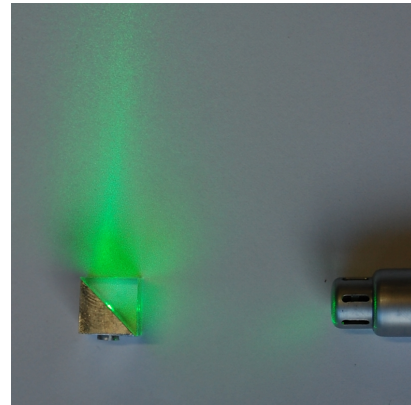
Der Aufbau für die Belichtung mit den verschiedenen LEDs ist in Abbildung 3.6 (a), ohne eingebaute Probe, gezeigt. Über ein Stativ wurde die LED so platziert, dass ihr Abstand zur AFM-Spitze 2,5 cm betrug. Mit diesem Aufbau konnte die Änderung der Austrittsarbeit unter Belichtung gut bestimmt werden. Es konnten, abhängig von der gewählten LED, Änderungen von über 200 mV durch Belichtung gemessen. Bei Testmessungen mit dem Laserpointer und den LEDs wurde jedoch beobachtet, dass die Positionierung der Lichtquelle, die durch die Befestigung mit dem Stativ nicht exakt reproduzierbar ist, einen erkennbaren Einfluss auf die Veränderung der Austrittsarbeit hat. Dabei spielt nicht nur der Abstand sondern auch der Einstrahlwinkel und die Positionierung eine große Rolle. Bei kleinen Einstrahlwinkeln (ab ungefähr 40°) wirft der Cantilever selbst Schatten auf die Probe. Bei größeren Einstrahlwinkeln wurde in einigen Fällen keine Veränderung der Austrittsarbeit unter Belichtung beobachtet. Es wird angenommen, dass in diesen Fällen die hohe Oberflächenrauigkeit der Proben dafür verantwortlich ist. Aufgrund dessen ist es bei großen Einstrahlwinkeln vorstellbar, dass die Probe selber einen Schatten wirft, bzw. Teile des eingestrahnten Lichts absorbiert. Daher wurden weitere Belichtungsmöglichkeiten entwickelt und getestet. Zum einen wurde versucht das Problem der Positionierung zu lösen indem eine kleine Lichtquelle an den Cantileverhalter angeschraubt wurde (siehe Abbildung 3.6 (b)). Diese Konstruktion wurde in Zusammenarbeit mit der Elektronikwerkstatt entwickelt, konnte jedoch nicht so gebaut werden, dass sie genügend Licht einstrahlte und gleichzeitig klein genug war, um nicht den anderen Teilen des Rasterkraftmikroskops oder den Erdungskontakten für die Kelvin Rasterkraftmikroskopie im Wege zu sein.



(a) Stativaufbau für die Belichtung mit LEDs



(b) Am Probenhalter befestigte Belichtung



(c) Strahlengang der Belichtung von unten

Abbildung 3.6: Verschiedene, getestete Belichtungsmethoden für die pKPFM-Messung.

Der Ansatz die ZnO-Schichten von unten zu belichten wurde ebenfalls verfolgt. Ein grundsätzliches Problem hierbei ist, dass das Rasterkraftmikroskop beim Scannen die Probe bewegt. Folglich verringert jeder Unterbau der Probe nicht nur die maximale Probenhöhe, sondern erhöht durch die zusätzliche Masse auch die Trägheit des Systems. Hierdurch müssen Einschränkungen in der Scangeschwindigkeit hingenommen werden. Zunächst wurde ein Unterbau aus mehreren, maximal dicht gepackten LEDs gebaut. Auf diesen wurde eine opal streuende Platte (aus der Hintergrundbeleuchtung eines Monitors) geklebt, wodurch das Licht weitgehend homogen gestreut wurde. Gleichzeitig diente diese als Befestigungsfläche für die Proben. Ein Problem stellten dabei die Zuleitungsverbindungen dar. Diese durften aus den oben genannten Gründen nicht steif sein. Dieses Belichtungssystem bewirkte jedoch, dass sich beim Einschalten der Belichtung auch das

Topographiebild änderte. Es wird angenommen, dass durch thermische Ausdehnung der Bauteile auch der Abstand zwischen Probe und Messspitze verändert wurde, wodurch eine Veränderung der Topographie eintrat.

Eine andere Lösung für die Belichtung von unten war daher die Konstruktion eines Spiegels unter der Probe. Es wurde ein Plexiglaswürfel und ein Aluminiumwürfel mit einer Kantenlänge von 1 cm diagonal halbiert. Anschließend wurde eine Hälfte aus Plexiglas und eine aus Aluminium miteinander verklebt. Auf die untere Seite wurde eine Halterung für das AFM geklebt, mit dem der spiegelnde Würfel befestigt werden konnte. Für die Messung wurde eine Probe mit einer dünnen Wachsschicht auf der oberen Seite befestigt. In Abbildung 3.6 (c) ist der Würfel ohne Probe gezeigt. Das von rechts eintreffende Licht wird an der Aluminumoberfläche nach oben gestreut. Bei dieser Methode zeigte sich jedoch, dass keine Änderung der Austrittsarbeit messbar war. Die Ursache wird in einer Kombination aus der starken Lichtstreuung, dem hohem Extinktionskoeffizienten des verwendeten Farbstoffs, der sehr großen Oberfläche und dem Absorptionsmaximum des Farbstoffs im Bereich der Laserwellenlänge, vermutet. Es wurde bei diesen Versuchen jedoch ebenfalls festgestellt, dass auf den Photosensor einfallendes Streulicht die Topographiemessung stört. Darum wurde eine weitere Ausarbeitung dieser Belichtungsmethode nicht weiter verfolgt.

Zusammenfassend kann für die Belichtung festgehalten werden, dass die direkte Belichtung mittels LED die derzeit beste Möglichkeit darstellt, um weitestgehend reproduzierbare Messungen der belichtungsabhängigen pKPFM zu betreiben. Für zukünftige Verbesserungen sollte ein im Rasterkraftmikroskop integriertes, bzw. fest montiertes Belichtungssystem konzipiert werden, um eine exakt reproduzierbare Belichtung zu gewährleisten. In diesem Zusammenhang sollte die Installation eines Bandpassfilters vor der Photodiode eingeplant werden, um einen möglichen Einfluss von streuendem Licht zu verhindern. Aus der praktischen Erfahrung wird die direkte Belichtung als vielversprechendere Methode angesehen, da diese keine Einschränkungen in den Verfahrenswegen und der Probenart nach sich zieht.

3.8 Glovebox-Vakuum-Anlage

Für die Herstellung von Festkörpersolarzellen sollte eine Präparation ermöglicht werden, die eine Fertigstellung unter Ausschluss der Einflüsse von Sauerstoff und Wasser gewährleisten sollte. Die Abscheidung der Arbeitselektrode, bestehend aus dem Substrat mit kompakter und nanoporöser ZnO-Schicht, sollte wie bisher stattfinden. Daran anschließend sollte die Möglichkeit bestehen die Solarzelle vollständig unter Inertgas, bzw. im

Vakuum, zu fertigen. Im Detail bedeutet dies, dass nach dem Aufbringen des Lochleiters in der Glovebox unter Inertgas die Probe direkt in eine Anlage zum Aufbringen eines Rückkontakts überführt werden kann. Nachdem der Rückkontakt aufgebracht wurde muss die fertige Zelle zurück in die Glovebox transferiert werden können. Durch eine anschließende Zellversiegelung könnten die Solarzellen außerhalb der Glovebox vermessen werden. Diese Anforderungen wurden überwiegend in der Literatur bei der Zellpräparation mit dem Lochleiter spiro-OMeTAD beschrieben.

Im Verlauf der Arbeit wurde durch aktuellere Literatur gezeigt, dass für neue Präparationsmethoden des Lochleiters mit Li-TFSI Sauerstoff für die Dotierung benötigt wird. [145] Aufgrund dessen wurde die Glovebox-Vakuum-Anlage nur für die Herstellung der ersten Festkörpersolarzellen verwendet. Für die dargestellten Proben in den Kapiteln 6 und 8 wurde diese Anlage nicht mehr verwendet. Stattdessen wurde sie für betreute Arbeiten an dem aktuellen Thema von Festkörpersolarzellen mit Perovskiten erweitert und eingesetzt. Die Beschreibung der Anlage und ihre Bedienung inklusive der Erweiterung sind im Anhang C beschrieben.

Neue Dotierverfahren für das spiro-OMeTAD finden über die Erzeugung von freien Protonen durch Selbstdissoziation der zugegebenen Dotierstoffe statt. [67] Infolgedessen kann eine Präparation unter Inertgas durchgeführt werden, wodurch besser definierte Bedingungen und damit eine höhere Reproduzierbarkeit erzielt werden. Aufgrund dieser Dotierverfahren können die Vorteile der aufgebauten Glovebox-Vakuum-Anlage in Zukunft wieder genutzt werden.

3.9 Optimierung der Herstellung von farbstoffsensibilisierten Solarzellen

Basierend auf der in der Masterarbeit von Christoph Richter entwickelten Methode zur Fertigung von farbstoffsensibilisierten Solarzellen [146], wurde in Zusammenarbeit mit ihm ein verbessertes Solarzellenkonzept entwickelt. Ziel war es eine deutliche Vereinfachung des Zusammenbaus zu erreichen und damit eine große Fertigungstoleranz zu schaffen, die gleichzeitig mit einem sehr hohen Reproduzierungsgrad einhergehen sollte.

3.9.1 Ansetzen des Iod-Triiodid-Elektrolyten

Für den Elektrolyten wurden 0,5 M 1-Propyl-3-methylimidazolium Iodid und 0,05 M Iod in Acetonitril gelöst. Die Herstellung des Elektrolyten wurde wegen der in der Glove-

box gelagerten Chemikalien unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Danach wurde der Elektrolyt ausgeschleust und beim Bau der Solarzelle an Umgebungsluft appliziert.

3.9.2 Herstellung der Gegenelektrode

Die veränderte Gegenelektrode wurde aus einem FTO-Substrat mit den gleichen Abmessungen ($2,5\text{ cm} \cdot 3\text{ cm}$) wie die Arbeitselektrode erstellt. In das FTO-Substrat wurden zwei Löcher gebohrt (für die Positionierung siehe Abbildung 3.7). Dazu wurden die beiden Bohrlöcher mit Hilfe einer Maske markiert und anschließend mit einem 1 mm dicken Glasbohrer gebohrt. Für eine ausreichende Kühlung des Glasbohrers und des Substrats wurde während der Bohrung mit Wasser gekühlt. Da ein Aussplittern des FTO-Substrats sowohl auf der leitfähigen Seite (Reduzierung der katalytisch aktiven Fläche) als auch auf der Rückseite (Erschwerung des Zellenbaus) unerwünscht ist, wurde das Substrat zunächst einseitig bis zur Hälfte angebohrt und dann umseitig durchgebohrt. Anschließend wurden die gebohrten Substrate in einem Ultraschallbad für jeweils 15 min in einer RBS®-Lösung, danach in Aceton und zuletzt in Isopropanol gereinigt. Zwischen den Reinigungsschritten wurden sie gründlich mit deionisiertem Wasser gespült und anschließend in Isopropanol gelagert.

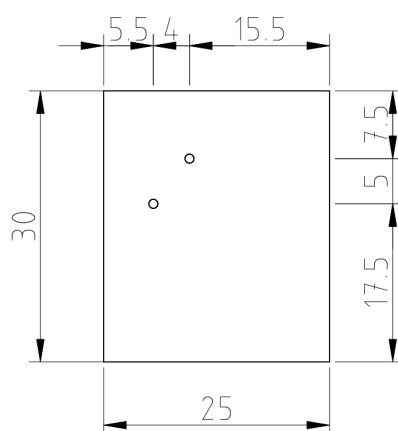


Abbildung 3.7: Geometrie der verwendeten FTO-Substrate für die Gegenelektrode mit eingezeichneten Bohrlöchern

Für die katalytische Wirkung der Regeneration des Elektrolyten wurde anschließend eine dünne Platinschicht aufgebracht. Dazu wurde das Substrat zunächst für 15 min mit einem UV-Ozon Cleaner behandelt. Anschließend wurden $20\text{ }\mu\text{l}$ Hexachloroplatinsäure gleichmäßig auf dem Substrat verteilt. Darauffolgend wurde die Hexachloroplatinsäure durch Ausheizen bei $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 45 min im Röhrenofen zu Platin umgesetzt. Um zu große

thermische Spannungen zu vermeiden, wurde das Substrat langsam auf Raumtemperatur abgekühlt.

3.9.3 Zusammenbau der farbstoffsensibilisierten Solarzellen

Für das verbesserte Solarzellenkonzept musste zunächst die Abscheidegeometrie der ZnO-Schichten angepasst werden. Die Fläche der kompakten ZnO-Schicht wurde auf $1,5\text{ cm} \cdot 1,5\text{ cm}$ vergrößert und mittig auf dem Substrat platziert. Die Abscheidung der kompakten ZnO-Schicht wurde ansonsten wie in Abschnitt 3.2.1.1 durchgeführt. Die nanoporöse Schicht, welche die spätere Zellfläche darstellt, wurde zu einer Kreisfläche von 4 mm gewählt und wie in Abschnitt 3.2.1.2 beschrieben mittig auf die kompakte ZnO-Schicht abgeschieden.

Für den Zusammenbau wurde für die Versiegelung der Arbeitselektrode mit der Gegenelektrode ein Stück aus einer $25\text{ }\mu\text{m}$ dicken Spezialpolymer-Folie (jurasol B) geschnitten. Die Geometrie des Zuschnitts aus der Folie entspricht dem schraffierten Teil in Abbildung 3.8 (b). Die Folie wurde, nachdem Sie zugeschnitten wurde, für 5 min in Ethanol im Ultraschallbad gereinigt.

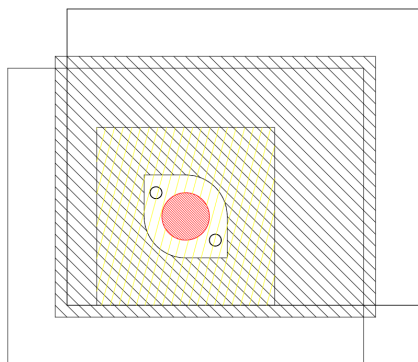


Abbildung 3.8: Schematische Skizze der farbstoffsensibilisierten Solarzellen. Die Arbeitselektrode mit kompakter (gelb) und porösen (rot) ZnO-Schicht, der Versiegelungsfolie (schwarz schraffiert) und der Gegenelektrode.

Die Arbeitselektrode, die Folie und die Gegenelektrode wurden wie in Abbildung 3.8 zueinander positioniert. Die Arbeitselektrode mit der kompakten (gelb schraffiert) und der nanoporösen ZnO-Schicht (rote Kreisfläche) bilden die Grundlage. Darauf wird die Folie (schwarz schraffiert) positioniert, sodass sie an der unteren und linken Kante etwas übersteht. Danach wurde die Gegenelektrode so positioniert, dass die beiden Löcher innerhalb des Ausschnitts der Folie positioniert sind. Anschließend wurden die Teile zusammen mit der Seite der Arbeitselektrode nach unten, auf eine $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ heiße Heizplatte gelegt. Zu-

sätzlich wurde mit einem ca. 250 °C heißen LötKolben, der einen speziell angefertigten flachen Aufsatz mit einer Fläche von 1,5 cm · 1,5 cm besitzt, das Anschmelzen der Versiegelungsfolie unter leichtem Druck unterstützt. Nachdem die Folie vollständig mit Arbeits- und Gegenelektrode verschmolzen war, wurde das Substrat bis auf Raumtemperatur abgekühlt.

Der Elektrolyt wurde anschließend mit einer Spritze in ein Bohrloch gefüllt. Durch die Kapillarkräfte wurde eine sofortige und gleichmäßige Befüllung des Hohlraums zwischen Arbeits- und Gegenelektrode erreicht. Überschüssiger Elektrolyt auf dem Bohrloch wurde mit einem fusselreifen Tuch aufgenommen. Zuletzt wurden die zwei Bohrlöcher mit einem 1,5 cm · 1,5 cm großen Stück der Spezialpolymer-Folie und einem 1,5 cm · 1,5 cm großen und 0,2 mm dickem Photoglas abgedichtet. Das Anschmelzen dieser Folie wurde mit dem LötKolben durchgeführt.

Mit diesem Zellkonzept hergestellte Solarzellen hatten bei korrekter Versiegelung auch nach großen Zeiträumen immernoch eine gute Effizienz (siehe Anhang D.2).

3.10 Konstruktion von Festkörpersolarzellen

3.10.1 Ansetzten und Aufbringen des Lochleiters

Die Rezeptur des Lochleiters wurde aus der Literatur übernommen [147]. In der Glovebox wurde in ein Teflongefäß, das für die eingesetzten Lösungsmittel dicht ist, 180 mg spiro-OMeTAD in 1 ml Chlorbenzol gegeben und mittels eines Minirührfisch für 30 min gelöst. Währenddessen wurden 170 mg Li-TFSI in 1 ml Acetonitril gelöst. Von dieser Lösung wurden 37,5 µl und von tert-Butylpyridine 17,5 µl hinzugegeben. Vor der ersten Verwendung wurde die Lösung für mindestens weitere 30 min bei 70 °C mittels des Minirührfischs gerührt. Der Lochleiter wurde warm aufgesponnen und daher aus pragmatischen Gründen bei 70 °C bei konstantem rühren gelagert.

Es wurden 40 µl des Lochleiters gleichmäßig auf der Probenoberfläche verteilt und anschließend bei 3000 rpm für 30 s aufgeschleudert.

3.10.2 Konzepte für Festkörpersolarzellen

Der grundlegende Aufbau der Festkörpersolarzellen entspricht der in in Abbildung 2.1 dargestellten Schichtfolge. Die Konstruktion wurde in Anlehnung an bekannte Geometrien für TiO₂ konzipiert.

Das erste Konzept wurde auf der Grundlage entwickelt, dass die Festkörpersolarzellen in der Glovebox-Vakuum-Anlage (siehe Abschnitt 3.8) fertiggestellt und anschließend versiegelt werden. Mit Hilfe der von André Dragässer gesammelten Erfahrung zur Diffusion von Sauerstoff und Eindringen von Wasser entlang der Versiegelungsgrenzschichten mit Metall, wurde das in Abbildung 3.9 gezeigte Solarzellenkonzept entworfen. Das FTO-Substrat wurde zunächst strukturiert, sodass fünf einzelne Fläche entstanden (hellblau gestreift). Auf der inneren, großen Fläche wurde das ZnO elektrochemisch abgeschieden und anschließend sensibilisiert (rot). Anschließend wurde der Lochleiter auf der gesamten Fläche aufgesponnen (nicht gezeigt) und mittels Chlorbenzol die äußeren FTO-Flächen teilweise freigelegt. Zuletzt wurde der Rückkontakt aus Silber aufgedampft (schwarz gestreift). Für die Versiegelung wurde ein Tropfen des Epoxids Ossila EE1 auf die Mitte der Probe aufgetragen und mit einem Objektträgerglas (grün) durch leichten Druck gleichmäßig verteilt. Durch anschließende Bestrahlung mit UV-A Licht härtet das Epoxid innerhalb von 25 min aus. Trotz der Vorteile die Zelle ohne eine Versiegelungsgrenzschicht mit Metall gut versiegeln zu können, wies dieses Zellenkonzept einige Nachteile auf. Zum einen ist die feine Strukturierung des FTOs durch seine hohe chemische Stabilität sehr aufwendig. Entscheidender ist jedoch der Einfluss auf die Abscheidung. Durch die Strukturierung ist die Abscheidefläche nur über zwei Seiten kontaktiert. Daraus resultiert aufgrund der schlechteren Kontaktierung, bzw. des höheren Widerstands, ein ungleichmäßigeres und schlecht reproduzierbares Schichtwachstum. Des Weiteren erforderte dieses Konzept eine sehr hohe Präzision für die Zellherstellung bei allen Arbeitsschritten.

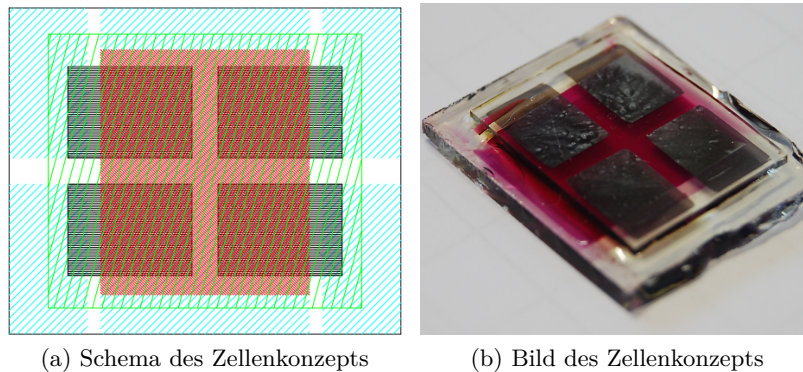


Abbildung 3.9: Schema (a) und Bild (b) des Konzepts für Festkörpersolarzellen mit Versiegelung. Mit der sensibilisierten ZnO-Schicht in rot. Darauf das transparente spiro-OMeTAD mit aufgedampften Silberkontakten und abschließendem Objektträgerglas.

Aufgrund der veränderten Anforderungen für die Dotierung des Lochleiters und damit an die Herstellung von Festkörpersolarzellen (vergleiche Abschnitt 3.8), wurde die Mög-

lichkeit genutzt das Zellkonzept vollständig zu überarbeiten. Durch die nun erwünschte Dotierung mit Sauerstoff und den Erfahrungen mit dem strukturierten FTO wurde das in Abbildung 3.10 gezeigte Zellkonzept entwickelt und für die in dieser Arbeit gezeigten Messungen an den kompakten ZnO-Schichten (Kapitel 6) und den Festkörpersolarzellen (Kapitel 8) verwendet.

Die Zellherstellung erfolgte, indem das FTO (hellblau gestreift) auf einer Breite von 1 cm entfernt wurde, um Kurzschlüsse zu vermeiden. Infolgedessen das die Metallpads bei der Kontaktierung durch das spiro-OMeTAD auf das FTO gedrückt werden, würde bei ungeätzttem FTO ein Kurzschluss entstehen. Diese Form der Strukturierung ermöglichte es für die ZnO-Abscheidung eine genauso gute Kontaktierung wie für ein vollständig mit FTO beschichtetes Substrat zu erreichen. Dadurch konnte das ZnO (rot) ohne Qualitätsverlust durch lokale Potentialabweichungen elektrochemisch abgeschieden werden. Dies war insbesondere wichtig, damit das ZnO an der FTO-Kante mit gleicher Qualität dicht abgeschieden wird. Nach der Präparation der benötigten ZnO-Schicht wurde der Lochleiter auf das gesamte Substrat aufgesponnen. Zuletzt wurde wieder der Rückkontakt aufgedampft (schwarz gestreift). Die Vorteile dieses Zellkonzepts sind die hohe Reproduzierbarkeit in der Herstellung, die einfache Fertigung und die geschaffene Möglichkeit große Teilstücke der Zellen ohne Metall (im oberen Bereich) für Absorptionsspektroskopie und andere Untersuchungen zu nutzen.

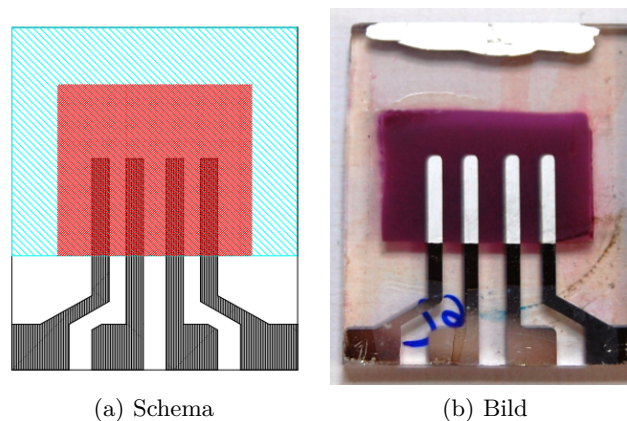


Abbildung 3.10: Schema (a) und Bild (b) des angepassten Konzepts für Festkörpersolarzellen für die Herstellung an Umgebungsluft. Mit der sensibilisierten ZnO-Schicht in rot. Darauf das transparente spiro-OMeTAD mit aufgedampften Silberkontakten.

4 Diskussion der Einflussgrößen auf die elektrochemische Abscheidung von ZnO

Im Folgenden werden die durchgeführten Untersuchungen und die daraus resultierenden Ergebnisse für die optimierte sauerstoffbasierte elektrochemische Abscheidung von ZnO diskutiert, die die Herstellung von State-of-the-Art kompakten und nanoporösen ZnO-Schichten ermöglicht. Nachdem auf einzelne Schlüsselparameter für die Abscheidung auf planaren, sowie auf Textilien und textilähnlichen Substraten, eingegangen wurde, werden die Ergebnisse der optimierten Abscheidung diskutiert.

Darüber hinaus durchgeführte technische Anpassungen, die eine Voraussetzung für eine reproduzierbare Abscheidung stellen, sind in Anhang D.3 beschrieben.

4.1 Schlüsselparameter der Abscheidung auf planaren Substraten

Die im Folgenden dargestellten Einflüsse der Parameter wurden nicht in der sukzessiven Reihenfolge erarbeitet, wie sie hier dargestellt werden. Vielmehr wurden die Einflüsse auf die Abscheidung durch fortlaufende Beobachtung und Anpassung immer besser erfasst. Für eine bessere Nachvollziehbarkeit werden die Veränderungen und deren Auswirkungen voneinander separat betrachtet.

4.1.1 Strukturierung der Abscheidefläche

Um die Abscheidefläche auf dem Substrat zu definieren wurden mehrere Ansätze getestet. Bisher wurde die Abscheidefläche durch ein isolierendes Klebeband in dem die Abscheidefläche ausgeschnitten oder ausgestanzt wurde, für die Maskierung verwendet. Dieses hinterließ für den Zellenbau störende Klebereste unmittelbar am Rand der ZnO-Schicht.

Zunächst wurde versucht das Substrat mittels Photolack zu strukturieren. In der betreuten Arbeit von Daniel Horn wurde dafür ein Positivlack (*ma-P 1215*) und ein Negativlack

(*ma-N 1420*) von micro resist technology GmbH verwendet. Die Dauer und Temperatur des Hardbake wurde variiert, um die Stabilität des Photolacks zu verbessern. Es stellte sich jedoch heraus, dass beide Photolacke keine reproduzierbare Strukturierung ermöglichten, die eine Abscheidung überstanden. Die Photolackschichten zerfielen oder lösten sich bereits während der Abscheidung vom Substrat. [148] Aufgrund dieser Ergebnisse wurde nach einem geeigneteren Photolack gesucht. Der Negativlack *EpoCore* von micro resist technology GmbH wurde ausgewählt, da er als wichtigste Punkte ein stark vernetzendes Materialsystem haben sollte, sowie elektrisch isolierend und mechanisch stabil sein sollte. Die Verarbeitung des Photolacks wurde, wie in den Verarbeitungshinweisen [149] angegeben durchgeführt. Die angegebene Substratvorbehandlung wurde jedoch durch 15 min im UV/Ozon-Cleaner ersetzt. Obwohl die Photolackschichten nach dem Hardbake mechanisch so stabil waren, dass es kaum möglich war diese mit einem Schraubenzieher bis zum Substrat zu zerkratzen oder abzulösen, konnte auch mit diesem Photolack keine ausreichende stabile Strukturierung für die Abscheidung ermöglicht werden. Es konnten zwar einige ZnO-Schichten ohne Probleme hergestellt werden, jedoch löste sich der Photolack meistens leicht vom Substrat ab. Dadurch entstanden ausgewischte und inhomogene ZnO-Schichten (Abbildung 4.1 (a)). Zudem konnte der Photolack in der Regel als intakte Schicht vom Substrat abgezogen werden. Folglich war die Vernetzung des Photolacks mit dem Substrat nicht ausreichend um die Abscheidung zu überstehen. Die Quervernetzung blieb hingegen erhalten. Eine Strukturierung mittels Photolack konnte daher nicht reproduzierbar etabliert werden.

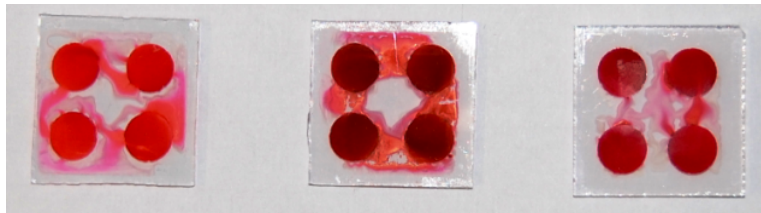


Abbildung 4.1: Abscheidungen von ZnO auf einer mit dem Photolack *EpoCore* strukturierten Abscheidefläche. Die ursprüngliche vorgegebene Strukturierung waren vier identische Kreise. Durch die Abscheidung wurde die Bindung zwischen *EpoCore* und FTO-Substrat angelöst wodurch eine dünne, schlierenhafte Abscheidung außerhalb der ursprünglichen strukturierten Fläche entstanden ist.

Als weitere Variante wurde die Strukturierung mittels gesputtertem Siliziumdioxid (SiO_2) getestet. Ein Siliziumoxidentarget (SiO ; stöchiometrische Mischung aus Silizium und Siliziumdioxid) wurde dafür in der Sputteranlage montiert. In Zusammenarbeit mit Katharina Neuberg wurde dann die Strukturierung mittels SiO_2 untersucht. Dazu wurde während

des Sputterns zusätzlich O_2 eingeleitet, um das enthaltene Silizium möglichst vollständig zu SiO_2 umzusetzen. Es wurde gezeigt, dass es möglich ist isolierende und homogene SiO_2 Schichten zu erstellen, die für die Strukturierung der Abscheidung oder des Zellenbaus eingesetzt werden können. Die hergestellten SiO_2 -Schichten wiesen jedoch aufgrund von sich absetzenden Staubpartikel stets punktuelle Löcher auf. Dies konnte trotz einer zusätzlichen Reinigung mit Stickstoff unmittelbar vor dem Einschleusen nicht verhindert werden. An diesen Defektstellen konnte später ebenfalls die Abscheidung von ZnO beobachtet werden. [150]

Des Weiteren wurde nach einem anderen isolierendem Klebeband gesucht, welches sich möglichst rückstandsfrei vom Substrat ablösen lässt und dennoch ausreichend gut für die Abscheidung haftet. Mit dem isolierende Polyester-Abdeckband FN914 konnte eine rückstandsfreie Entfernung gewährleistet werden. Gleichzeitig konnte mit diesem reproduzierbar abgeschieden werden, ohne dass sich das Klebeband löste.

Die Strukturierung mit dem Polyester-Abdeckband wurde für die weiteren Abscheidungen der Strukturierung mit SiO_2 vorgezogen. Die Strukturierung mit SiO_2 besitzt zwar den Vorteil eine Strukturierung mittels einer sehr dünnen Schicht zu erreichen. Zudem könnten komplexe Geometrien oder Abscheidestrukturen durch die Verwendung einer entsprechenden Maske einfach realisiert werden. Aufgrund der einfachen Geometrien der verwendeten Solarzellenkonzepte ist das Polyester-Abdeckband deutlich praktikabler. Außerdem konnten trotz der höheren Dicke keine Kanteneffekte beobachtet werden.

4.1.2 Sauerstoffsättigung des Elektrolyten

Der Sauerstofftransport ist aufgrund der begrenzten Löslichkeit von O_2 einer der limitierenden Faktoren bei der elektrochemischen Abscheidung von ZnO. Außerdem wird die Abscheidung durch die Kinetik des Ladungstransfers wegen der geringen Aktivität des verwendeten FTO-Substrats gegenüber der Sauerstoffreduktion limitiert. Der somit bei der Abscheidung erreichbare Strom ist proportional zu der Wurzel aus der Rotationsgeschwindigkeit der Scheibenelektrode und liegt für die vorliegenden Bedingungen bei $2,9 \text{ mA cm}^{-2}$. [151]

Bei der Pre-Elektrolyse wurden in der Regel jedoch immer nur Stromdichten bis maximal $2,5 \text{ mA cm}^{-2}$ erreicht. Als Problem hierfür konnte die benötigte Stickstoffspülung der rotierenden Scheibenelektrode identifiziert werden, die den Sauerstoff in der Lösung teilweise und jeweils unterschiedlich stark verdrängte. Die Stickstoffspülung ist jedoch notwendig, um Korrosion der Kugellager und eine Beeinträchtigung des elektrischen Schleifkontakts durch die verdampfte Elektrolytlösung zu verhindern (siehe hierzu Abschnitt

D.3). In Abbildung 4.2 sind in schwarz und in rot exemplarische Kurven für eine gute Pre-Elektrolyse bevor der Anpassung gezeigt. Bei der roten Kurven wurde nach 450 s die Stickstoffspülung abgeschaltet und nach 485 s wieder auf 400 ml/min gestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Stickstoffspülung der Scheibenelektrode ein maßgeblichen Einfluss auf die Stromdichte und somit auf die Sauerstoffsättigung in der Elektrolytlösung hatte.

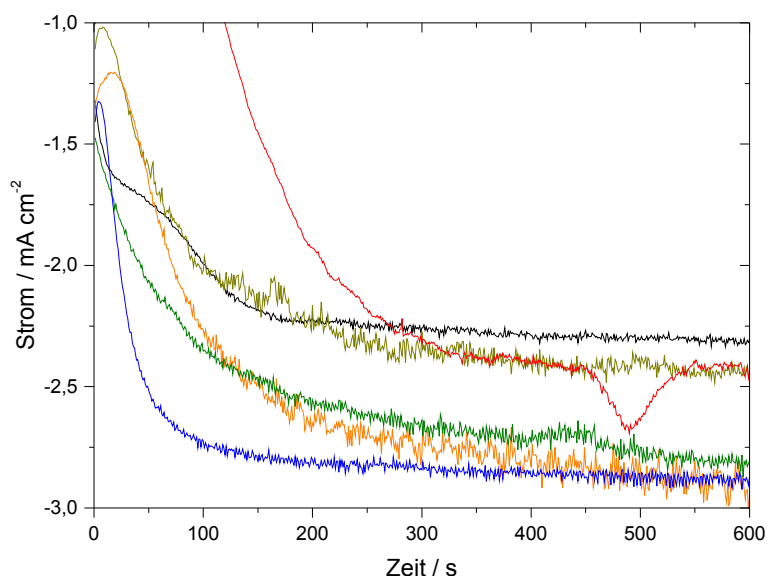


Abbildung 4.2: Stromkurven der Pre-Elektrolyse von FTO. Niedrige Sättigungsströme für Kurven ohne N₂-Schaft (rot, gelb, schwarz) und hohe Sättigungsströme unter der Verwendung des N₂-Schaft (orange, grün, blau).

Zunächst wurde versucht eine bessere Sättigung des Elektrolyten zu erreichen, indem Polyethylen-Kugeln mit einem Durchmesser von 5 mm hinzugegeben wurden. Diese sollten die Oberfläche des Elektrolyten vollständig bedecken und somit ein Austausch von Sauerstoff aus dem Elektrolyten und dem von oben eindringenden Stickstoff unterbinden. Trotzdem konnte die Stromdichte während der Elektrolyse nicht signifikant erhöht werden (Abbildung 4.2, dunkelgelbe Kurve). Folglich konnte Stickstoff immer noch in die Elektrolytlösung eindiffundieren.

Als weiterer Lösungsansatz wurde versucht den Stickstoff nicht in das Abscheidegefäß eindringen zu lassen. Hierfür wurde ein spezieller Schaft (N₂-Schaft) entwickelt. Dieser zeichnet sich dadurch aus, dass er weit in das Abscheidegefäß hineinragt und in diesem Bereich ganz eng an einer angepassten Teflonhülse der Scheibenelektrode anliegt. Dazu wurde die Teflonhülse zunächst etwas größer gefertigt als der Innendurchmesser des N₂-Schafts und dann durch die Drehung in diesem auf den richtigen Durchmesser herunter-

geschliffen. Anschließend wurde dieser Vorgang unter Abscheidebedingungen fortgesetzt, um auch bei thermischer Expansion eine reibungsfreie Drehung zu ermöglichen. Als zweite Eigenschaft besitzt der N₂-Schaft im oberen Bereich, auf der die Scheibenelektrode aufliegt, ein Rillenprofil. Wenn die Scheibenelektrode locker in den N₂-Schaft eingesetzt wird, kann der Stickstoff über das Rillenprofil problemlos nach oben entweichen. Die grüne, orange und blaue Kurve in Abbildung 4.2 zeigen die Pre-Elektrolyse unter der Verwendung des N₂-Schafts. Die Stromdichten sind deutlich höher als zuvor und erreichen teilweise bereits nach 600 s den theoretischen Grenzwert von $2,9 \text{ mA cm}^{-2}$. Bei der blauen Kurve wurde zusätzlich nach 400 s die Stickstoffspülung ausgeschaltet und nach 500 s auf den doppelten Wert (800 ml min^{-1}) der normalerweise verwendeten Durchflussrate gestellt. Beides mal ist keine Veränderung der Stromdichte erkennbar, woraus ein erfolgreiches Verdrängen des Stickstoffs aus der Abscheidezelle gefolgert werden kann. Das Erreichen des theoretischen Grenzwertes der Stromdichte spricht zudem dafür, dass eine vollständige Sauerstoffsättigung erreicht werden konnte.

4.1.3 Pre-Elektrolyse des FTO-Substrats und induzierte Keimbildung

Bei der Pre-Elektrolyse des FTO-Substrats wird dieses durch die Sauerstoffreduktion an der Elektrode unter der Bildung von OH⁻ Ionen aktiviert. Diese Vorbehandlung ermöglichte es das wenig reaktive, und von Probe zu Probe sehr unterschiedlich reaktive, FTO-Substrat gegenüber der Sauerstoffreaktion reaktiver zu machen. Infolgedessen entstehen mehr aktive Zentren, wodurch die Keimbildung des ZnO-Wachstums gleichmäßiger und an mehr Stellen des FTO-Substrats stattfindet. Folglich ist die Aktivierung des FTO-Substrats bestimmend für das Wachstum von homogenen und reproduzierbaren Schichten. Durch die Erhöhung der Reaktivität kann unter den vorhandenen Abscheidebedingungen eine Stromdichte von $2,9 \text{ mA cm}^{-2}$ erreicht werden. [151]

Der Aspekt der Sauerstoffsättigung wurde bereits im vorherigen Abschnitt 4.1.2 beschrieben. Der zweite Aspekt ist die Kombination aus der Dauer der Pre-Elektrolyse und dem dafür verwendeten Potential. Wie in Abbildung 4.2 zu sehen ist, war die bisher verwendete Dauer von 600 s auch mit vollständiger Sauerstoffsättigung nicht ausreichend um jedes Mal den diffusionslimitierten Strom zu erreichen. Daraufhin wurde zunächst die Bedingung aus [151] übernommen. Diese Parameter entsprechen einem angelegtem Potential von -1060 mV und einer Dauer von 1800 s. Mit diesen Bedingungen konnte der diffusionslimitierte Strom und somit die vollständige Aktivierung des FTO-Substrats fast immer erreicht werden.

Für eine verbesserte und zeitoptimierter Pre-Elektrolyse wurde der Effekt eines höhe-

re Potentials untersucht. Dieses sollte die vollständige Aktivierung des FTO-Substrat beschleunigen. Gleichzeitig darf das Potential nicht so stark erhöht werden, dass unerwünschte Nebenreaktionen, wie die Spaltung von Wasser, entstehen. Dies ist theoretisch schon bei einem Potential von 1,23 V zwischen Anode und Kathode möglich, was der notwendigen Energie für die Trennung eines Wasserstoffatoms von einem Sauerstoffatom entspricht. Das Potential kann aufgrund der Umgebung in der Praxis stark variieren. [152] In Abbildung 4.3 (a) ist die Pre-Elektrolyse bei unterschiedlichen maximalen Potentialen gezeigt. Zunächst wurden alle FTO-Substrate bei -1060 mV für 1800 s vollständig aktiviert. Unmittelbar danach wurden die gezeigten Strom-Spannungskurven aufgenommen. Die Pre-Elektrolyse wurde zuerst für weitere 300 s bei -1060 mV durchgeführt. Anschließend wurde das Potential innerhalb von 200 s kontinuierlich auf -60 mV reduziert, danach innerhalb von 200 s kontinuierlich auf ein maximales Potential erhöht und dort für 20 s gehalten, bevor zwei weitere identische Potentialrampen durchfahren wurden. Bei der schwarzen Stromkurve betrug das maximale Potential -1460 mV . Erkennbar ist ein starker Stromanstieg deutlich bevor der Scheitelpunkt der Stromkurve erreicht ist, vermutlich aufgrund der Spaltung von Wasser in der Elektrolytlösung. Aus den Daten wurde das Potential, bei dem ein starker Anstieg des Stroms beobachtet wurde, ermittelt. Im Anschluss wurde das Experiment für ein maximal Potential von -1200 mV (rot) und -1160 mV (grün) wiederholt. Bei einem Potential von -1200 mV konnte kurz vor dem Scheitelpunkt immer noch ein Ausschlag des Stroms festgestellt werden. Die starke zeitliche und im Messverlauf zunehmende Verschiebung der schwarzen Kurve zu den beiden anderen ist auf einen aufgetretenen Fehler am Messrechner zurückzuführen. Aus den Ergebnissen wurde für die Pre-Elektrolyse ein Potential von -1160 mV ausgewählt. Bei diesem Potential konnte eine vollständige Aktivierung des FTO-Substrats reproduzierbar und innerhalb einer kürzeren Zeit von 900 s (siehe Abbildung 4.3 (b)) erreicht werden.

Die Parameter der Pre-Elektrolyse für eine vollständige Aktivierung der FTO-Substrats bei vollständiger Sauerstoffsättigung des Elektrolyten und einer Rotationsgeschwindigkeit von 500 U/min wurden daher auf -1160 mV und 900 s festgelegt. Zusätzliche Vorbehandlungsschritte vor der Pre-Elektrolyse, wie eine Aktivierung des FTO-Substrats in Salpetersäure, stellten sich als nicht notwendig heraus.

4.1.4 Art und Größe der Gegenelektrode

Als Gegenelektrodenmaterial für die elektrochemische Abscheidung wurde zum einen Platin und zum anderen Zink genauer untersucht. Beide wurden bereits vorher eingesetzt und werden auch in der Literatur verwendet. [33, 153] Die Verwendung der Platinelektrode führte zu einem deutlich wahrnehmbaren Chlorgeruch in unmittelbarer Nähe zum

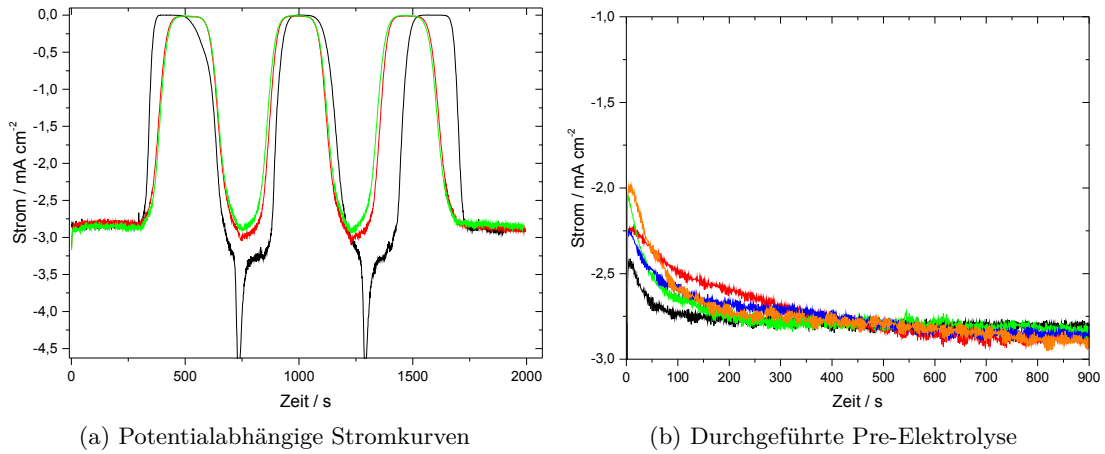


Abbildung 4.3: Stromkurven der Pre-Elektrolyse von FTO. Durchfahren von Potentialrampen mit unterschiedlichem Maximalpotential zur Bestimmung des Pre-Elektrolyse Potentials (a). Kurven von durchgeführten Pre-Elektrolysen mit den angepassten Parametern (b).

Abscheidebad, was auf ein zu hohes anliegendes Potential hindeutete. Daraufhin wurde der verwendete Bank Potentiostat angepasst, sodass das Potential zwischen Arbeitselektrode und der Gegenelektrode gemessen werden konnte. In Abbildung 4.4 ist das Ergebnis einer Testmessung zur Überprüfung der Gegenelektrodenfläche gezeigt. Unter typischen Bedingungen der Pre-Elektrolyse wurden zunächst Zinkelektroden und danach Platinelektroden mit verschiedenen Größen vermessen. In den Phasen, in denen kein Potential gemessen wurde fand der jeweilige Austausch der Gegenelektrode statt. Für die eingesetzten Zinkelektroden, ein Zinkstab, wie er vor der Optimierung eingesetzt wurde, mit einer Fläche in der Elektrolytlösung von ungefähr 250 bis 300 mm², einem Zinkring aus Zinkblech mit einer Fläche von ungefähr 10 000 mm² oder einem Zinkdraht mit einer Fläche von 250 bis 280 mm² blieb das Potential zwischen Arbeits- und Gegenelektrode unverändert (siehe Abbildung 4.4). Daraus lässt sich schließen, dass die Flächen der kleineren Zinkelektroden ausreichend groß sind, damit die stattfindende Oxidation nicht durch die Gegenelektrodenfläche limitiert ist.

Für die verwendete Platinelektrode mit einer Fläche von 40 mm² wurde, abgeleitet von der elektrochemischen Spannungsreihe, erwartungsgemäß ein höheres Potential gemessen. Aus der Spannungsreihe ergibt sich eine Potentialdifferenz von 1,96 V. Die Differenz der Potentiale weicht jedoch deutlich von dem theoretischen Wert unter Standardbedingungen ab. [154] In Abbildung 4.4 sieht man, dass durch eine parallel geschaltete Platinelektrode gleicher Größe das Potential um knapp 200 mV abgesenkt wurde. Wiederholtes ab- und zuschalten resultierte reproduzierbar im gleichen Sprung des Potential. Aufgrund der zu

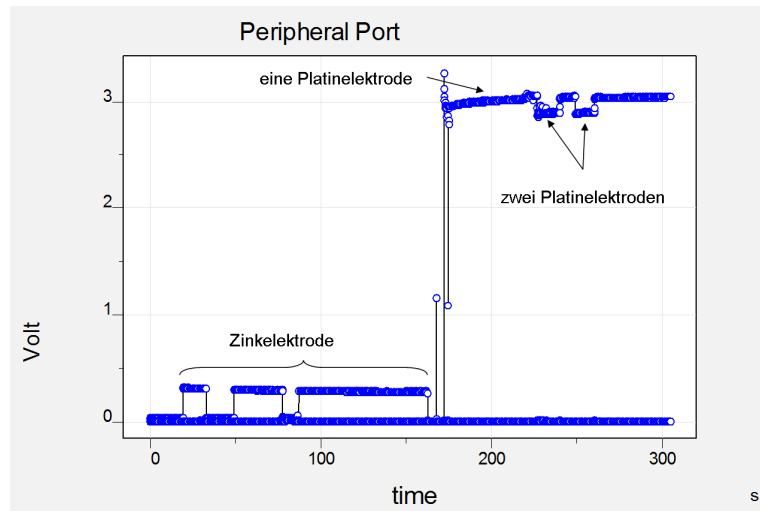


Abbildung 4.4: Messung des tatsächlich zwischen Arbeits- und Gegenelektrode fließenden Potentials für unterschiedliche Zink- und Platinelektroden.

geringen Platinelektrodenfläche wurde diese durch einen 40 cm langen, 0,5 mm dicken Platindraht, mit einer Fläche von ungefähr 2500 mm^2 in der Elektrolytlösung, ersetzt.

Bei der Pre-Elektrolyse mit Zinkelektrode konnte eine starke Eintrübung der Elektrolytlösung beobachtet werden. Infolge der stattfindenden Oxidation an der Gegenelektrode in Verbindung mit der konstanten Anströmung fallen entweder Zink- oder ZnO-Partikel in die Elektrolytlösung aus. Durch die Verwendung eines Papierfilters um die Gegenelektrode, oder durch das Unterbinden der direkten Anströmung durch eine Strömungsschleibe, konnte die Eintrübung deutlich reduziert werden. Dennoch konnte der Übergang von feinen Partikeln in die Lösung nicht vollständig unterbunden werden. Die Partikel werden teilweise in die abgeschiedenen Schichten eingebaut, wodurch bei einer Zinkelektrode deutlich inhomogenere und stärker streuende Schichten entstehen als für die Platinelektrode. In Abbildung 4.5 sind die kompakten ZnO-Schichten mit den unterschiedlichen Gegenelektroden gegenüber gestellt. Die mit der Platinelektrode abgeschiedene Schicht ist sehr transparent während die mit Zinkelektrode abgeschiedene Schicht stark streut. Die umgebenden Klebereste sind auf das alte, nicht mehr verwendete, Klebeband zurückzuführen (siehe Abschnitt 4.1.1).

Daher wurde für die Pre-Elektrolyse mit unmittelbar anschließender Abscheidung der kompakten ZnO-Schichten eine Platinelektrode verwendet. Für die Abscheidung der porösen Schicht wurde, wie für die ZnO-Schichten in den effizientesten farbstoffsensibilisierten Solarzellen, eine Zinkelektrode verwendet, da diese eine konstante Zinkkonzentration im Abscheidebad ermöglichen soll. [33, 155]

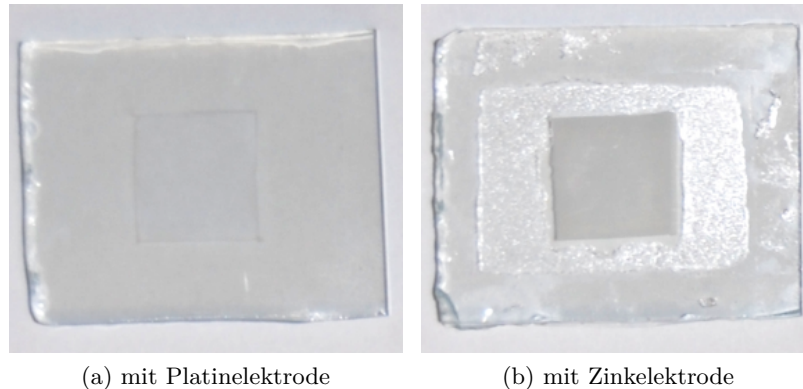


Abbildung 4.5: Elektrochemisch abgeschiedene kompakte ZnO-Schichten aus KCl-Elektrolyt mit Platinelektrode (a) und Zinkelektrode (b). Das mittlere Quadrat sind die jeweiligen ZnO-Schichten. Die mit Platinelektrode erstellte Schicht ist fast vollständig transparent während die mit Zinkelektrode hergestellte Schicht stark streut.

4.1.5 Ergebnis der Optimierung auf planaren Substraten

Die Optimierung der Abscheidung durch die Identifizierung und Kontrolle wichtiger Einflussgrößen ermöglichte qualitativ hochwertige ZnO-Schichten reproduzierbar elektrochemisch abzuscheiden. In Abbildung 4.6 sind die Verläufe von Stromkurven durchgeführter Abscheidungen unter optimierten Bedingungen gezeigt. Infolge der Anpassung erhält man reproduzierbare Stromverläufe bei der Abscheidung. Die letzten 70 s der Pre-Elektrolyse mit anschließender Abscheidung kompakter ZnO-Schichten durch die Zugabe von ZnCl_2 sind in Abbildung 4.6 (a) gezeigt. Die Zacken in der roten und ocker-farbenen Kurve während der Pre-Elektrolyse kommen durch das Umschalten des Potentials von -1160 mV auf -1060 mV . Nach der Zugabe des ZnCl_2 zeigen alle Kurven den gleichen Verlauf. Der Strom fällt zunächst sprunghaft ab und bildet nach 15 bis 20 s ein Maximum aus. Im Bereich um 90 s geht der Kurvenverlauf in eine Sättigung über. Diese ist für längere Abscheidungen der kompakten ZnO-Schicht deutlicher zu sehen. Der Sättigungsstromwert liegt im Mittel bei $-1,3$ bis $-1,35 \text{ mA cm}^{-2}$. In Abbildung 4.6 (b) sind Stromkurven von der Abscheidung nanoporöser ZnO-Schicht mit $50 \mu\text{M}$ EosinY gezeigt. Der Strom bleibt im Idealfall während der Abscheidung konstant und liegt im Mittel bei $-1,4 \text{ mA cm}^{-2}$.

Beispiele von unter optimierten Bedingungen abgeschiedenen ZnO-Schichten sind in Abbildung 4.7 gezeigt. Es sind fünf ZnO-Schichten in den für die Abkühlung genutzten Bechergläsern zu sehen. Die ZnO-Schicht links wurde im Moment der Aufnahme gerade fertiggestellt. Sie ist deutlich heller, da bei dem Abscheidepotential von -960 mV das

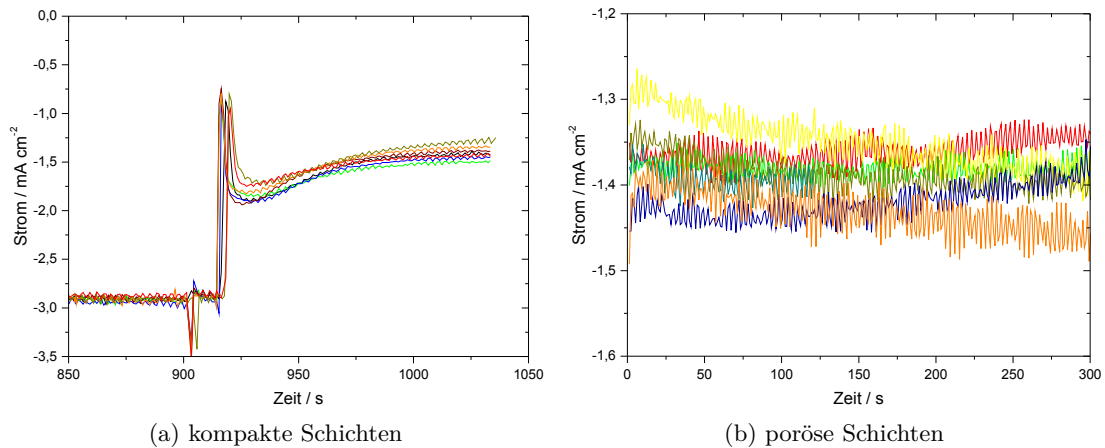


Abbildung 4.6: Stromkurven von elektrochemisch abgeschiedenem ZnO aus KCl-Elektrolyt. Das Ende der Pre-Elektrolyse und die anschließende Abscheidung von kompakten ZnO-Schichten durch Zugabe von ZnCl_2 (bei ca. 920 s (a)). Die Abscheidung von nanoporösen ZnO-Schichten mit 50 μM EosinY (b).

EosinY reduziert wird und nach der Abscheidung nur langsam oxidiert. Deutlich ist zu erkennen das alle abgeschiedenen Schichten sehr homogen gewachsen sind.

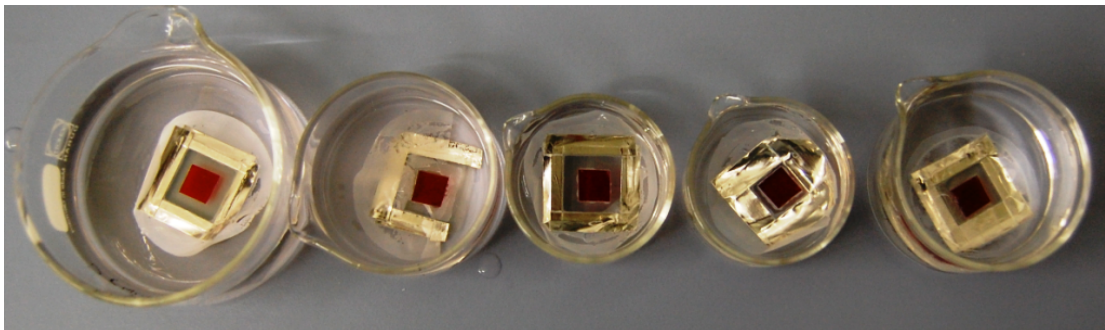


Abbildung 4.7: Unter optimierten Bedingungen, hintereinander abgeschiedene ZnO-Schichten.

4.2 Besonderheiten für Textilien und textilähnliche Substrate

Die Abscheidung auf Elitex[®]-Filamenten konnte trotz teilweiser erfolgreicher Abscheidung in vorherigen Projekten in der Arbeitsgruppe und den gewonnenen Erkenntnissen von planaren FTO-Substraten nicht ohne Anpassung durchgeführt werden. Die direkte Übertragung der Abscheideparameter aus [87] resultierte in Abscheidung auf denen ent-

weder überhaupt kein oder nur an vereinzelten Stellen ZnO abgeschieden wurde. Letzteres ist in einer Lasermikroskopie-Aufnahme in Abbildung 4.8 gezeigt.

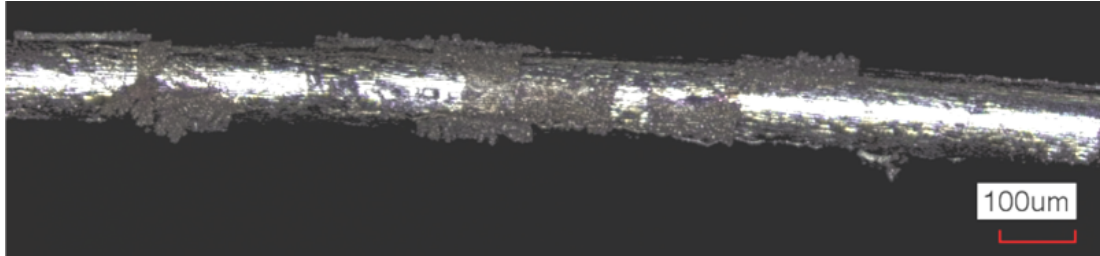


Abbildung 4.8: Ergebnis der Abscheidung auf Elitex[®] mit den Parameter aus [87].

Im Folgenden werden die Untersuchungen und Anpassungen, die zu einer erfolgreichen und reproduzierbaren Abscheidung auf Textilien und textilähnlichen Substraten führten, beschrieben. Die Beschreibungen sind nach den Prozessen getrennt, um einen besseren Einblick geben zu können. Die Anpassung fanden, wie auch auf den planaren Strukturen, nicht konsekutiv sondern iterativ statt.

4.2.1 Pre-Elektrolyse

Nach der erfolglosen Abscheidung mit den Standardparametern aus [87] wurde, wie für die Abscheidung auf FTO-Substraten, eine Pre-Elektrolyse eingeführt. Diese wurde bisher nicht durchgeführt, da Silber im Gegensatz zu FTO reaktiv gegenüber Sauerstoffreduktion ist. Während der Pre-Elektrolyse konnte daher auch keine Veränderung des Stroms festgestellt werden, dennoch unterschieden sich die Ergebnisse mit und ohne Pre-Elektrolyse deutlich.

In Abbildung 4.9 sind Lasermikroskopieaufnahmen eines 240 μm dicken Filaments nach der Abscheidung einer kompakten ZnO-Schicht mit und ohne Pre-Elektrolyse gegenüber gestellt. Für die Abscheidung mit Pre-Elektrolyse (b) ist über das gesamte Substrat ein Wachstum von ZnO zu sehen. In der Vergrößerung (unten links) ist jedoch zu erkennen, dass keine vollständig geschlossene Schicht an allen Stellen des Substrats erreicht werden konnte. An den Stellen, an denen eine geschlossene Schicht beobachtet wurde, konnte die typische Wurtzit-Struktur des ZnO beobachtet werden (REM-Aufnahme, Vergrößerung oben links). Ohne Pre-Elektrolyse (a) konnte an den meisten Stellen der Filamente überhaupt keine Änderung beobachtet werden. In den besten Fällen wuchsen vereinzelt türmchenartige Strukturen wie in Abbildung 4.8 gezeigt.

Trotz der verbesserten Keimbildung durch die Pre-Elektrolyse konnte keine vollständige Bedeckung des Filaments mit ZnO erzielt werden.

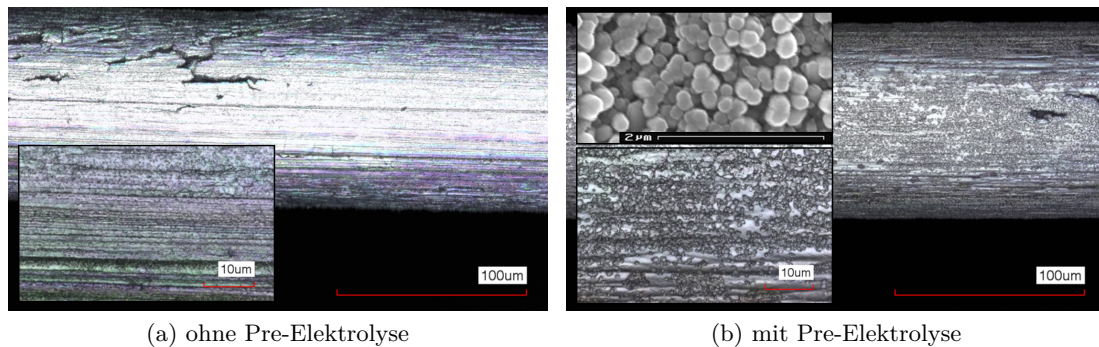


Abbildung 4.9: Lasermikroskopaufnahmen nach der Abscheidung von kompakten ZnO auf Elitex® ohne (a) und mit (b) Pre-Elektrolyse. Vergrößerte Aufnahmen jeweils unten links. Für die Abscheidung mit Pre-Elektrolyse erkennt man in der REM-Aufnahme (b, oben links) das hexagonale Wachstum, die die Wurtzit-Struktur des ZnO widerspiegelt.

Bei späteren Untersuchungen mit angepasster Desorptionsdauer (siehe Abschnitt 4.2.3) an 250 μM dicken Silberdrähten konnte jedoch gezeigt werden, dass die Pre-Elektrolyse wichtig für das Wachstum einer stabilen ZnO-Schicht ist. Es wurde auf chemisch vorbehandelten Drähten (siehe Abschnitt 4.2.2) mit und ohne Pre-Elektrolyse abgeschieden. Vor der angepassten Desorption waren alle Drähte homogen und ohne Fehlstellen mit porösem ZnO bedeckt. Nach der Readsorption des Farbstoffs D149 zeigte sich, dass auf den Drähten ohne Pre-Elektrolyse große Teile des ZnO abgelöst waren oder diese zumindest eine deutlich inhomogenere ZnO-Schicht besaßen als vorher (Abbildung 4.10 (a)). Bei zusätzlicher Pre-Elektrolyse konnte weder das Ablösen, noch irgendwelche Inhomogenitäten beobachtet werden (Abbildung 4.10 (b)).

4.2.2 Chemische Vorbehandlung

Obwohl durch die Pre-Elektrolyse ein etwas höherer Bedeckungsgrad mit ZnO festgestellt wurde, konnte nicht dieselbe vollständige Bedeckung mit ZnO wie auf frisch gesputterten Silberschichten auf FTO-Substraten, wie in der betreuten Arbeit von Manuel Weiß [156], oder auf frisch abgeschmirgelten Silberdrähten erreicht werden. Daraus wurde geschlossen, dass sich auf dem Silber der Filamente eine Passivschicht ausgebildet hatte, die sich durch die Pre-Elektrolyse nur stellenweise reduzieren oder entfernen ließ. Infolge der unbestimmten Lagerung der Elitex®-Filamente über sehr lange Zeiträume hat sich eine passivierende Silbersulfidschicht auf der Oberfläche gebildet, wodurch eine Abscheidung von ZnO an diesen Stellen nicht erfolgen konnte. Ähnliche Probleme mit nativen

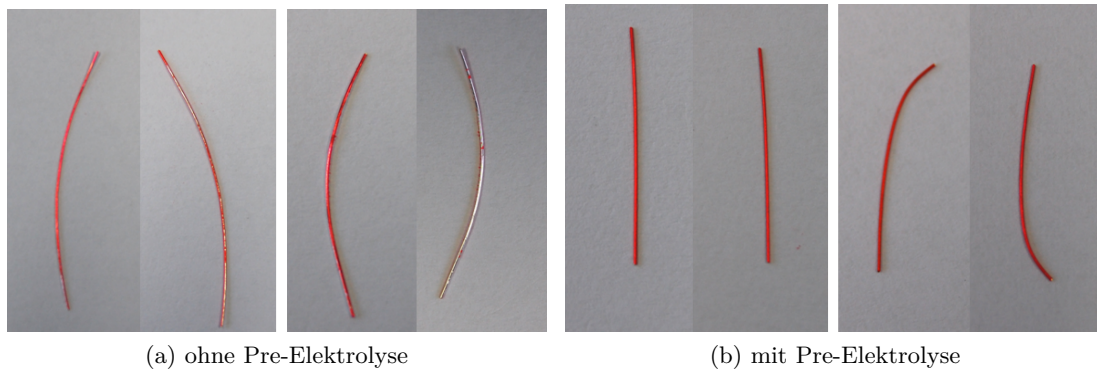


Abbildung 4.10: Bilder nach der Abscheidung von nanoporösen ZnO auf chemisch vorbehandelten 250 μM Drähten ohne (a) und mit (b) Pre-Elektrolyse. Jeweils die Vorder- und Rückseite von zwei Filamenten.

Passivschichten bei der Abscheidung wurden bereits auf Aluminiumsubstraten, in diesem Fall mit einer passivierende Oxidschicht, beobachtet. [157]

Aufgrund dessen wurde eine chemische Vorbehandlung für die Substrate etabliert (siehe Abschnitt 3.2.2.2). Um den Effekt der chemischen Vorbehandlung auf die Keimbildung zu untersuchen, wurden auf Elitex[®]-Filamenten mit Pre-Elektrolyse für 5 Sekunden eine kompakte ZnO-Schicht abgeschieden. Die chemische Vorbehandlung erfolgte dabei unmittelbar bevor das Filament in die Abscheidelösung überführt und die Pre-Elektrolyse gestartet wurde. Die REM-Aufnahmen (Abbildung 4.11) zeigen, dass auf dem Filament ohne chemische Vorbehandlung (a) vereinzelte ZnO-Keime auf dem Substrat gewachsen sind. In dem eingesetzten Bild, das einen größeren Bereich zeigt, kann man die Verteilung der Keime über das Substrat noch deutlicher erkennen. Für die Abscheidung mit Vorbehandlung (b) sieht man eine dicht mit ZnO bewachsene Oberfläche. Das unterliegende Substrat ist nur stellenweise zu erkennen. Daher konnte mit der chemischen Vorbehandlung eine Methode gefunden werden die sulfidische Passivschicht zu entfernen, sodass bei der Abscheidung von ZnO eine gute Keimbildung stattfinden kann.

4.2.3 Anpassung der Desorption

Die Desorption des EosinY wurde zunächst analog zu der Desorption auf planaren FTO-Substraten durchgeführt. Es zeigte sich, dass das EosinY aus den porösen ZnO-Schichten von Filamenten und Drähten deutlich schneller desorbierte. In der Regel war bereits nach einer halben Stunde bis Stunde keine rötliche Färbung mehr erkennbar. Die beschleunigte Desorption im Vergleich zu der Desorption auf planaren FTO-Substraten kann auf

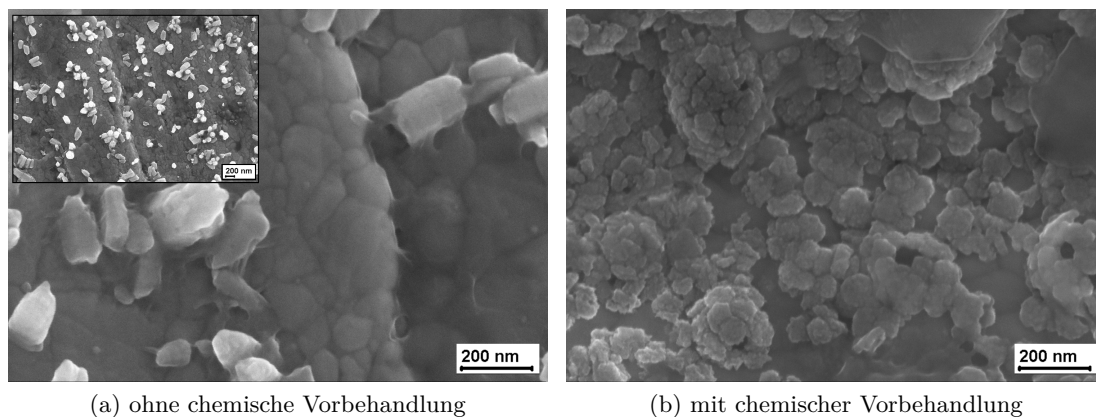


Abbildung 4.11: REM-Aufnahmen nach der 5-sekündigen Abscheidung einer kompakten ZnO auf 254 µM dicken Elitex[®]-Filamenten ohne (a) und mit (b) chemischer Vorbehandlung. Das eingesetzte Bild in (a) zeigt einen größeren Ausschnitt zur Verdeutlichung der vereinzelt ZnO-Keime.

eine veränderte ZnO-Struktur zurückgeführt werden. Dies ist durch die Substratgeometrie, die fehlende erzwungene Anströmung und vor allem durch die thermischen Spannungen bedingt. Letzteres konnte aufgrund des schnellen Abkühlens der Silberschicht nicht vermieden werden, wodurch die vielen kleine Risse (siehe Abbildung 4.15), die eine gute Zugänglichkeit der Desorptionslösung ermöglichen, entstehen. Ein zusätzlichen Einfluss kann die veränderte Schichtdicke der nanoporösen ZnO-Schicht hervorrufen. Die Desorption von EosinY wurde ursprünglich an Filmen mit 4 µM dicken ZnO-Schichten durchgeführt. Die Schichtdicken bei den Fäden liegen, aufgrund der dünneren benötigten ZnO-Schichten für den Einsatz des Lochleiters spiro-OMeTAD, bei nur 800 nm.

Bei der ursprünglichen Desorptionsdauer von 16 Stunden, die von den planaren Strukturen übernommen wurde, konnte beobachtet werden, dass sich große Teile der ZnO-Schicht ablösen. Daraufhin wurde eine Untersuchung für eine optimale Desorptionsdauer mit 100 µM und 240 µM dicken Elitex[®]-Filamenten durchgeführt. Es wurde kontrolliert, ob die Filamente nach der Abscheidung vollständig mit porösem ZnO bedeckt waren. Als Kontrolle diente der homogene Farbeindruck durch EosinY. Danach wurde das EosinY für unterschiedliche Dauern desorbiert und anschließend wurde der Farbstoff D149 reabsorbiert. Es zeigte sich, dass die Desorption von 16 Stunden bei beiden Filamentdicken zu großflächigen Ablösungen des ZnO führte (Abbildung 4.12). Für Filamente mit einem Durchmesser von 100 µM konnten die Ablösungen auch bei 6 Stunden deutlich, und stellenweise noch bei einer Desorptionsdauer von 2 Stunden, beobachtet werden. Die dickeren Filamente mit 240 µM hatten nach 6 und 2 Stunden eine vollständig intakte poröse ZnO-

Schicht. Aus diesem Ergebnis lässt sich schlussfolgern, dass die Grenzfläche von Silber und ZnO durch die KOH-Desorptionslösung angegriffen wird. Das dünnere Filament hat eine stärkere Krümmung, wodurch die KOH-Desorptionslösung das EosinY besser auslösen kann und somit schneller bis zu Grenzfläche eindringen kann. Folglich sollte die Desorptionsdauer für unterschiedliche Substratgeometrien angepasst werden.

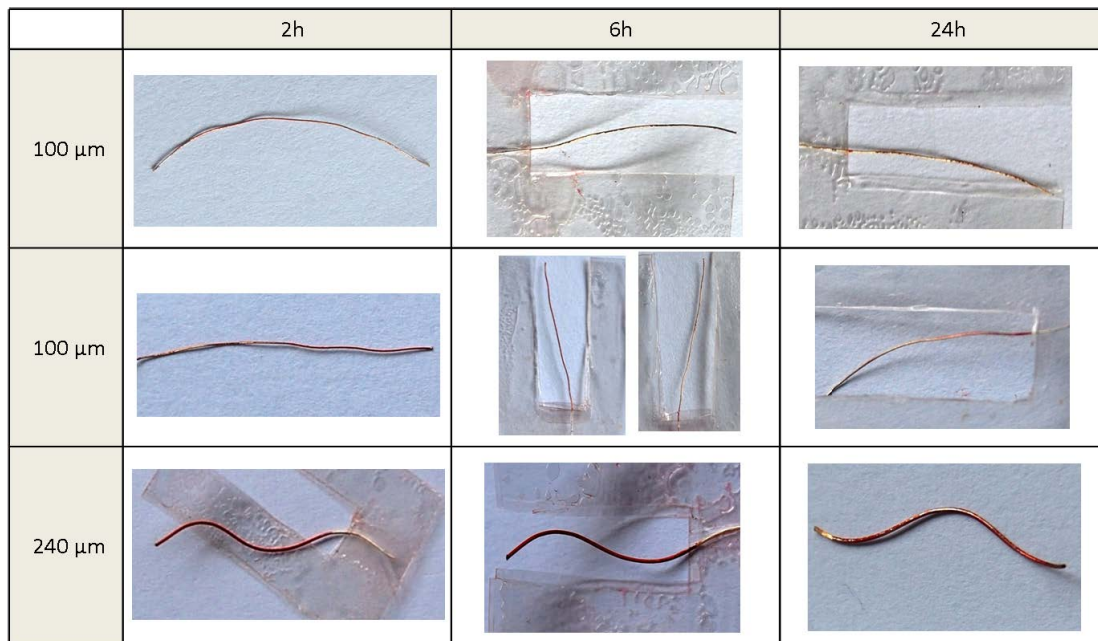


Abbildung 4.12: Überprüfung des Einfluss der Desorptionsdauer auf die Schichtqualität von ZnO beschichteten 100 μm und 240 μm dicken Elitex[®]-Filamenten.

Für die weiteren Untersuchungen wurden die Elitex[®]-Filamente mit einem Durchmesser von 240 μm , bzw. die Silberdrähte mit 250 μm ausgewählt. Die Desorptionsdauer wurde auf 2 Stunden festgesetzt, da diese Dauer mehr als doppelt so lang war, um das EosinY nach optischen Kriterien zu desorbieren und kein Ablösen der ZnO-Schicht beobachtet werden konnte.

4.2.4 Ergebnis der Anpassung für Textilien und textilähnliche Substrate

Mit den erworbenen Erkenntnissen aus der Optimierung der Abscheidung auf planaren Substraten (Abschnitt 4.1) und den Anpassungen für Textilien und textilähnliche Substrate (Abschnitte 4.2.1 bis 4.2.3) war es möglich homogene ZnO-Schichten reproduzierbar abzuscheiden. Allerdings existierten abhängig vom Substrat unterschiedliche Probleme, die nicht beeinflusst werden konnten. Beides soll im Folgenden genauer erläutert werden. Bei Abscheidungen auf den zur Verfügung gestellten Elitex[®]-Filamenten wurden ver-

schiedenste Strukturen innerhalb einer Probe gefunden (siehe Abbildung 4.13). Die unterschiedlichen Strukturen konnten in der Regel über größere Bereiche von mehreren Millimetern beobachtet werden. Es wird angenommen, dass zum einen die dünne Silberschichten die Ursache für die ungewollten Strukturen ist und zum anderen das in REM-Aufnahmen mehrfach beobachtet Ablösen von großflächigen Silberstücken vom unterliegenden Polyamidfaden. Durch stellenweise deutlich dünnere Silberschichten und/oder einen schlechten Kontakt von Silberstücken, die sich teilweise gelöst haben, ergibt sich an diesen Stellen ein hoher Serienwiderstand, der das lokale Abscheidepotential stark verändert. Infolgedessen wird eine veränderte ZnO-Struktur abgeschieden

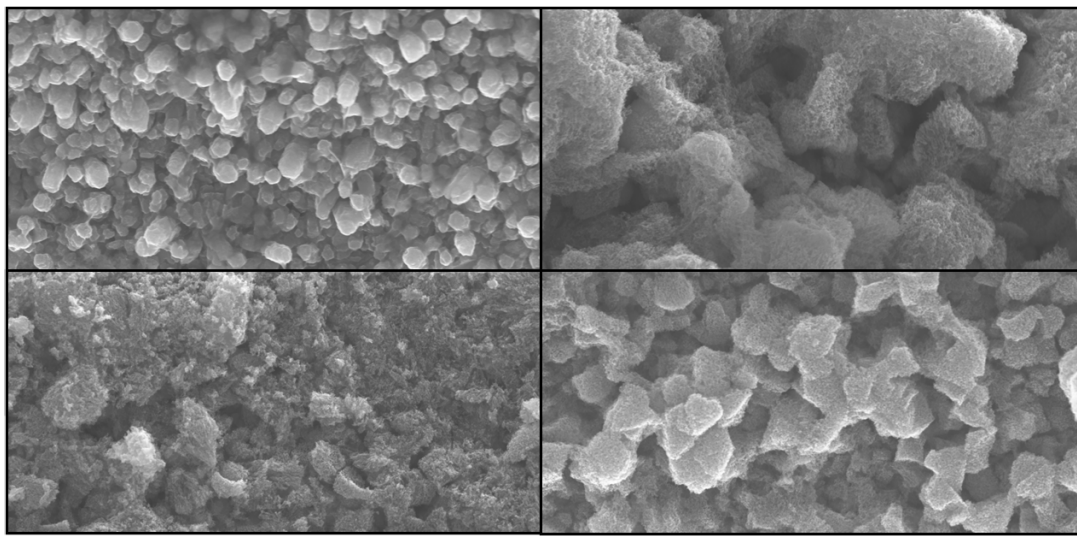


Abbildung 4.13: Gegenüberstellung verschiedener ZnO-Strukturen die im REM auf demselben Filamentstück beobachtet wurden.

Für die 250 μm dicken Silberdrähte, die als Modelloberfläche für die Elitex[®]-Filamente dienten, konnte mit denselben Abscheidebedingungen und Vorbehandlungen reproduzierbare ZnO-Schichten hergestellt werden. Die sehr gute makroskopische Homogenität auf Fadenstücken bis 5 cm wurde bereits in Abbildung 4.10 (b) gezeigt. Diese konnte mittels eines Gestells auf eine Drahtlänge von 30 cm unter Verwendung derselben Abscheideparameter übertragen werden (Abbildung 4.14 (a)). Ebenfalls konnte die Abscheidung mittels der etablierten Parameter auf den Interdigitalgeweben erfolgreich durchgeführt werden. In der Lasermikroskopaufnahme (Abbildung 4.14 (b)) ist ein Ausschnitt eines Interdigitalgewebes nach Abscheidung, Desorption und Readsorption zu sehen. Die Bereiche der mit dem Farbstoff D149 rötlich gefärbten ZnO-Arbeits Elektrode sind gut von denen mit nur Silber beschichteten Gegenelektrodenfäden zu unterscheiden. Folglich konnte eine makroskopisch homogene Abscheidung auf der Arbeits Elektrode ohne eine entstehende

Querkontaktierung der Gegenelektrode erzielt werden. Die Ergebnisse auf den Interdigitalgeweben unterscheiden sich zu denen auf Elitex[®]-Filamenten stark. Der Grund hierfür ist, dass die Filamente des Interdigitalgewebes erst in der fertigen Struktur nachversilbert wurden. Durch die höhere Stabilität werden die Silberschichten weniger durch mechanische Belastung beschädigt. Die dadurch erreichte makroskopische Qualität ist dabei fast so gut wie auf den Silberdrähten. Auf den Interdigitalstrukturen sind jedoch vereinzelt Fehlstellen zu beobachten, die auf eine beschädigte Silberschicht zurückzuführen sind.

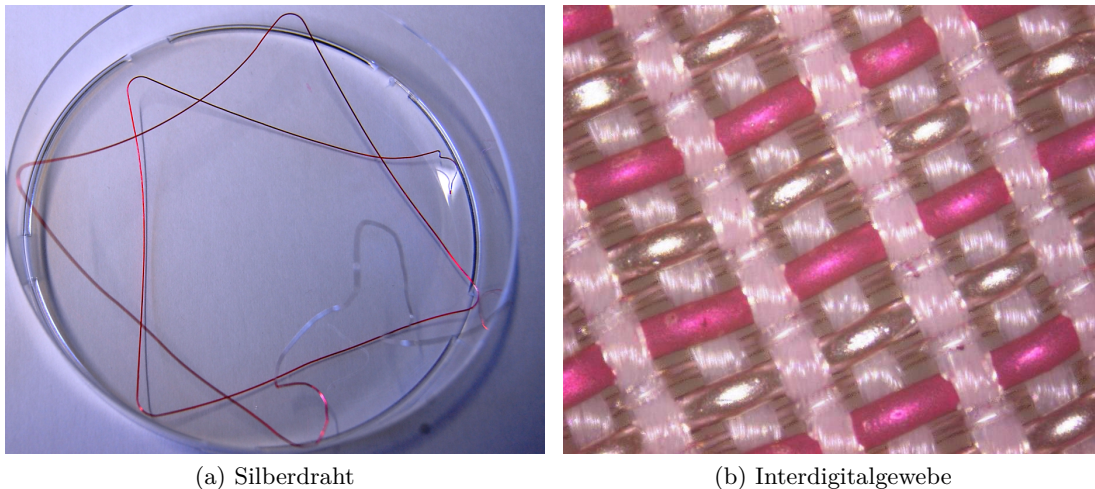
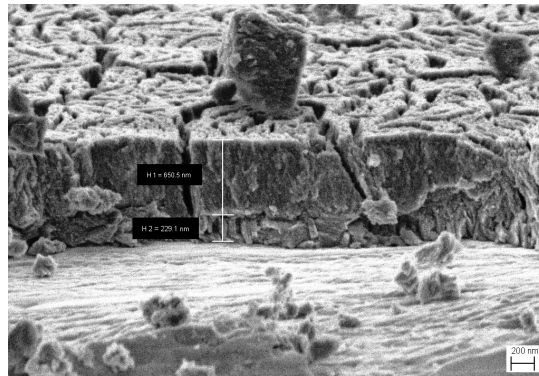
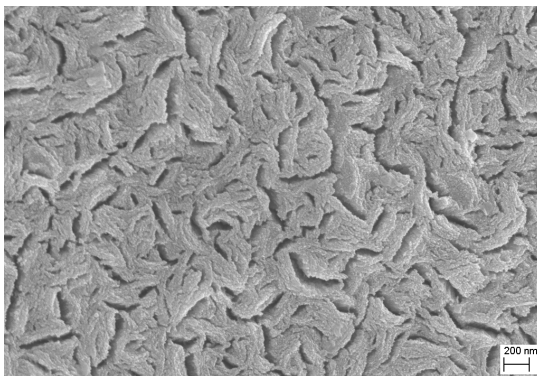


Abbildung 4.14: Gegenüberstellung der makroskopischen Homogenität von den Abscheidungen auf Silberdrähten (a) und auf Interdigitalgeweben (b).

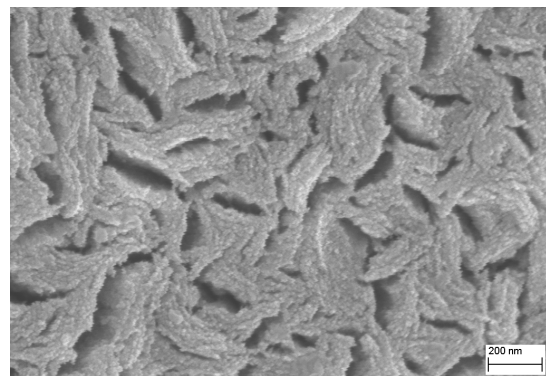
Die vorgefundenen ZnO-Struktur auf den Silberdrähten und den Interdigitalgeweben unterscheidet sich aufgrund der ähnlich guten Substratbedingung nicht voneinander. In Abbildung 4.15 ist dies an einer Querschnittsaufnahme eines Silberdraht (a) und an zwei Draufsichten mit unterschiedlichen Vergrößerungen eines Interdigitalgewebes (b,c) gezeigt. Im Vergleich zu identisch hergestellten nanoporösen ZnO-Schichten auf FTO (vergleiche mit Abbildung 7.9 (b)) können jedoch bei beiden Aufnahmen eine Vielzahl von kleinen Rissen festgestellt werden. Diese sind vermutlich auf thermische Spannung zurückzuführen. In der Querschnittsaufnahme (a) sind große Risse die bis zur unterliegenden kompakten ZnO-Schicht gehen zu erkennen, die diese möglicherweise auch durchdringen. Darüber hinaus sind die ZnO-Schichten sehr homogen gewachsen. In der Querschnittsaufnahme ist deutlich die gleichmäßige ZnO-Schichtdicke zu erkennen. Die grobe Struktur der Drähte und Interdigitalgewebe unterscheidet sich von der auf FTO abgeschiedenen, blumenkohlartigen ZnO-Struktur. Für die nanoporöse Struktur konnte jedoch keine Unterschiede festgestellt werden. Dies wird durch die ähnlichen Farbtintensitäten nach der Farbstoffadsorption bestätigt.



(a) Silberdraht



(b) Interdigitalgewebe



(c) Interdigitalgewebe

Abbildung 4.15: REM-Aufnahmen von abgeschiedenen ZnO-Schichten nach der Desorption von EosinY. Querschnittsaufnahme einer gebrochenen ZnO-Schicht auf Silberdraht (a, Zur Verfügung gestellt vom TITK) und Draufsichten mit verschiedenen Größen auf einem Interdigitalgeweben (b,c).

Die gebrochene ZnO-Struktur in Abbildung 4.15 (a) deutet bereits das trotz erfolgreicher Abscheidung gravierendste Problem an. Durch die Anpassung der Abscheidung können zunächst reproduzierbar homogene ZnO-Schichten hergestellt werden. Mechanische Belastung führt jedoch dazu, dass die ZnO-Schichten beschädigt werden und abbröckeln.

5 Charakterisierung des Ladungstransports in elektrochemisch abgeschiedenen ZnO-Schichten

In diesem Kapitel wird an ZnO-Schichten, die mit der angepassten elektrochemischen Abscheidung erstellt wurden, die Photopersistenz mittels der Kelvin-Rasterkraftmikroskopie und der Einfluss des Anions bei der Abscheidung auf den Ladungstransport in farbstoffsensibilisierten Solarzellen mit Elektrolytkontakt untersucht. Darüber hinaus stellten diese Untersuchungen eine zusätzliche implizite Kontrolle der Qualität der angepassten Abscheidung, bzw. der ZnO-Schichten dar.

5.1 Persistenter Photoeffekt von sensibilisierten ZnO-Schichten

Die in diesem Abschnitt gezeigten Messungen wurden zum Teil in Zusammenarbeit mit Kathleen Klinkmüller durchgeführt. Die im folgenden dargestellten Ergebnisse wurden zur Publikation eingereicht.

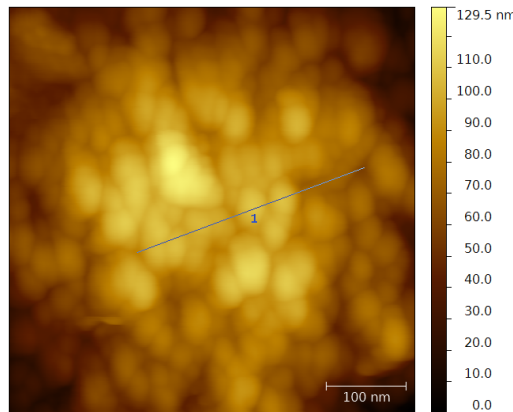
Mittels der Kelvin Rasterkraftmikroskopie wurde eine qualitative Untersuchung der photoinduzierten Änderung der lokal aufgelösten Austrittsarbeit an einer ZnO-Photoelektrode durchgeführt. Die ZnO-Schicht wurde elektrochemisch aus wässrigem Elektrolyt mit 0,1 M KCl und 5 mM ZnCl₂ abgeschieden. Die kompakte Schicht wurde für 150 s bei einem Potential von -1060 mV und die nanoporöse Schicht für 360 s mit 50 mM EosinY bei einem Potential von -960 mV abgeschieden. Anschließend wurde die ZnO-Schicht mit dem Farbstoff D149 sensibilisiert. Die Untersuchungen erfolgten mit dem Photo-Kelvin Rasterkraftmikroskopiesystem, das in Abschnitt 3.7 beschrieben wurde. Als Lichtquelle wurde die direkte Belichtung mittels LEDs verwendet.

In Abbildung 5.1 ist die gemessene Topographie, sowie die Kontaktpotentialdifferenz (contact potential difference, CPD) der ZnO-Schicht mit und ohne Belichtung durch eine grüne LED (520 nm) gezeigt. Diese belichtet am Absorptionsmaximum des Farbstoffs D149 (vergleiche Abbildung 5.3). Die Topographie und die CPD ohne Belichtung wurden in

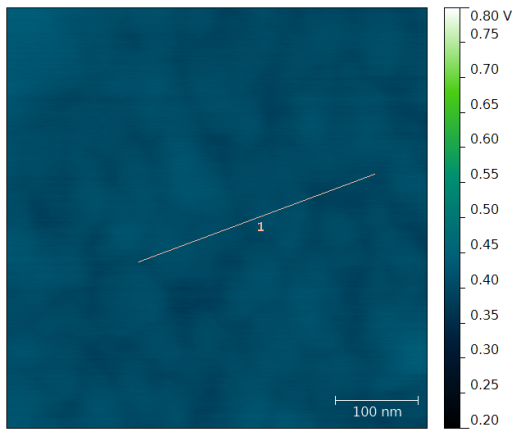
der gleichen Messung aufgenommen und zeigen somit dieselbe Stelle. Die CPD unter Belichtung wurde nachfolgend aufgenommen und ist, aufgrund des thermischen Drifts, etwas verschoben. Die eingezeichneten Linien in den Bildern markieren dieselbe Stelle auf den gemessenen Aufnahmen. Deren Linienscans sind in Abbildung 5.2 gezeigt. Im Topographiebild sind kugelförmige Strukturen zu erkennen. Diese sind im kleinen Nanometerbereich zwischen 50 nm und 10 nm. Die ZnO-Struktur sollte Poren im Bereich von 5 nm bis 7 nm haben. Da die Struktur der porösen ZnO-Schichten aus REM-Aufnahmen bekannt ist (vergleiche Abbildung 7.9 (b)), liegt der Grund für den Unterschied in der verglichen mit den Poren großen AFM-Spitze. Mit dieser können die feinen Poren nicht aufgelöst werden.

Für die beiden CPD-Aufnahmen mit und ohne Belichtung in Abbildung 5.1 wurde die gleiche Skala gewählt, um den Unterschied in der Austrittsarbeit zu verdeutlichen. Die angegebenen Werte sind relativ zur verwendeten AFM-Spitze. Die Austrittsarbeit der AFM-Spitze erwies sich jedoch aufgrund der Messung an Umgebungsluft als stark schwankend, vermutlich infolge von Veränderungen durch Adsorbate wie Wasser, sodass eine absolute Austrittsarbeit nicht angegeben werden kann. Vorherige Versuche eine absolute Austrittsarbeit über die Eichung mit einem “highly ordered pyrolytic graphite” zu erhalten, waren aus denselben Gründen nicht erfolgreich. In beiden Aufnahmen ist ein verbleibender Einfluss der ZnO-Struktur zu erkennen. Der gleiche Effekt wurde auch bei Photoelektroden aus ZnO-Partikeln gesehen. [128] Theoretisch sollte der Einfluss durch das Nachfahren der Topographie während der CPD-Messung vollständig eliminiert sein. Aufgrund der hohen Oberflächenrauigkeit und der feinen Oberflächenstruktur erfährt die AFM-Spitze unterschiedliche starke Kräfte. In den Poren, bzw. den Senken, wechselwirkt die AFM-Spitze mit mehr Atomen als auf den Erhebungen. Hierdurch sind in den CPD-Aufnahmen die Umrisse der Strukturteile mit schmalen Senken bei großen Höhenunterschieden erkennbar. Die infolge dieser Effekte gemessenen Unterschiede der Austrittsarbeit beträgt maximal 40 meV. Unter Vernachlässigung der Struktureffekte ist die lokale Austrittsarbeit über die Probe sehr homogen. Dies ist insbesondere in der linken oberen Ecke der unbelichteten CPD-Aufnahme gut zu erkennen, da die Topographie in diesem Bereich etwas ebener ist und somit weniger Struktureffekte auftreten.

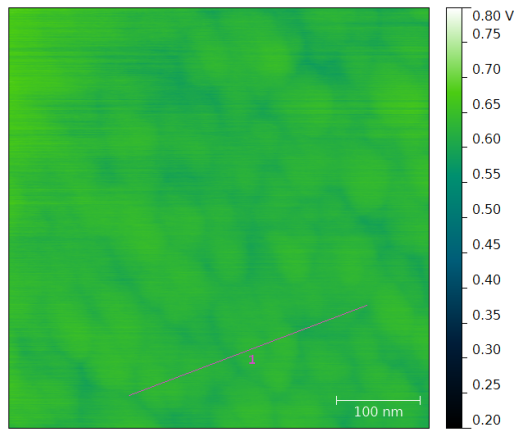
In Abbildung 5.1 ist deutlich die Veränderung der Austrittsarbeit durch Belichtung zu erkennen. Durch die Belichtung werden die Farbstoffmoleküle angeregt. Die Injektion eines Elektrons in den Halbleiter führt zu einer Anhebung des Fermi-niveaus, infolgedessen sich die Austrittsarbeit der Probe verringert. Dadurch vergrößert sich die Differenz der Austrittsarbeit von Spitze, die mit Gold beschichtet ist, zur Probe. Dies führt zu einer größeren Kontaktpotentialdifferenz. Der Betrag der Änderung der Austrittsarbeit



(a) Topographie



(b) CPD, ohne Belichtung



(c) CPD, mit Belichtung der grünen LED

Abbildung 5.1: Topographie, sowie CPD mit und ohne Belichtung mit einer grünen LED (520 nm) einer ZnO/D149 Probe. Die gezeigte Topographie und CPD ohne Belichtung wurden in derselben Aufnahme erstellt. Die CPD mit Belichtung wurde in einer zweiten Messung unmittelbar im Anschluss aufgenommen. Die eingezeichneten Linien markieren dieselbe Stelle auf der Probe.

um mehr als 200 meV ist in Abbildung 5.1 (b, c), durch die Verwendung einer gemeinsamen Skala, in der unterschiedlichen Einfärbung zu erkennen. Genauer ist der Unterschied in dem beliebig auf der ZnO-Probe gewähltem Linienscan in Abbildung 5.2 zu sehen. Während die CPD für die unbelichtete sensibilisierte ZnO-Probe im Mittel bei ungefähr 400 mV liegt, steigt sie durch die Belichtung auf 620 mV. Besonders auffällig sind auch hier die Struktureffekte. Beide CPD-Aufnahmen folgen in ihrem groben Verlauf der Topographie. Insbesondere der hohe und lateral kleine Doppelpeak im Bereich von 150 bis

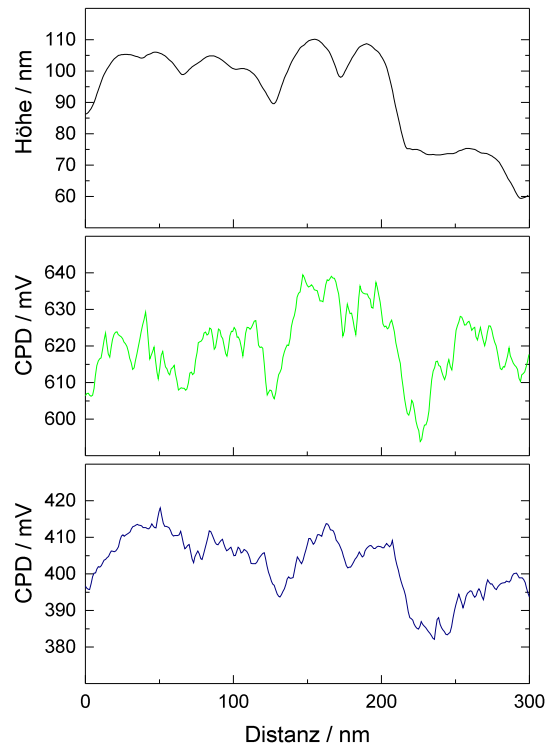


Abbildung 5.2: Linienscan der Topographie (oben), sowie CPD mit (mitte) und ohne Belichtung (unten) mit einer grünen LED (520 nm) der ZnO/D149 Probe aus Abbildung 5.1 mit dem sichtbaren Einfluss der Topographie auf die CPD-Messung.

200 nm ist deutlich wiederzuerkennen. Aus den Abbildungen 5.1 und 5.2 ist daher zu erkennen, dass die Messungen mit und ohne Belichtung, abgesehen von einer konstanten Verringerung der Austrittsarbeit von etwas über 200 meV identisch ist. Folglich wird durch Belichtung eine lateral homogene Photospannung erzeugt. Für Messungen von isolierten N3-Farbstoffmolekülen auf TiO_2 , konnte durch Belichtung sowohl eine Erhöhung der Austrittsarbeit, als auch eine Erniedrigung, gemessen werden. [123] Für poröse, nanokristalline TiO_2 -Schichten wie sie in farbstoffsensibilisierte Solarzellen eingesetzt werden, wurden großflächige Unterschiede der Photospannung im Bereich von 80 meV gesehen, die nicht auf die Topographie zurückzuführen waren. [127] Bei vollständig mit Farbstoff bedeckten Oberflächen, wie beispielsweise ZnO-Nanoröhren mit D205 oder N719, konnte eine Verschiebung der CPD in beide Richtung nicht beobachtet werden. [128] Das Auftreten von lokale Veränderungen der Photospannung konnte aufgrund der Messung an verschiedenen Probenausschnitten nicht überprüft werden. Die Höhe der Änderung der Austrittsarbeit für die ZnO/D149-Schichten ist mit über 200 meV höher als die berichteten Werte für ZnO/D205 und ZnO/N719 (jeweils auf undotiertem und ioddotiertem ZnO),

sowie die für ZnO mit diversen Porphyrinen, die unter gleichen Umgebungsbedingungen gemessen wurden. [126, 128] Aufgrund fehlender Informationen zu den Belichtungsintensitäten kann jedoch kein quantitativer Vergleich gezogen werden.

Die gleichen Messungen wurden unter Verwendung einer roten (654 nm) und einer blauen (465 nm) LED durchgeführt. Die Bestimmung der Intensität der LEDs wurde mit einem Powermeter (*Plus+* von Laserpoint) bei dem gleichen LED/Powermeter Abstand von 2,5 cm durchgeführt. Die angegebenen Fehlerbalken entsprechen der maximalen Abweichungen vom Mittelwert der vom Powermeter ausgegebenen Intensitäten. Die Fehler, die durch die aufbaubedingten, möglichen Abweichungen des Abstands auftreten, vergrößern den Fehler zusätzlich. Zudem leuchten die LEDs die Oberfläche nicht homogen aus. Die dadurch entstehenden Belichtungsvariationen können mit dem Powermeter jedoch nicht quantifiziert werden. Nimmt man an, dass der Abstand auf 1 mm präzise eingestellt werden kann und berücksichtigt man, dass die Belichtungsintensität der LED über die Fläche etwas variiert, dann lässt sich ein zusätzlicher Fehler im selben Größenbereich wie die angegebenen Fehlerbalken abschätzen. In Abbildung 5.3 sind die gemessenen Intensitäten, umgerechnet in die Photonenzahl, der drei verwendeten LEDs gegenübergestellt. Über das Transmissionspektrum des auf ZnO adsorbierten D149, dass an derselben ZnO/D149-Schicht gemessen wurde, kann eine Quantifizierung der absorbierten Ladungsträger vollzogen werden.

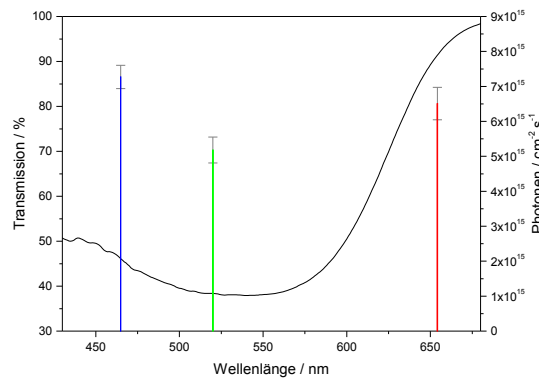


Abbildung 5.3: Lichtintensitäten der verwendeten blauen (465 nm), grünen (520 nm) und roten (654 nm) LED gemessen mit dem Powermeter bei identischem Abstand wie der LED/Proben-Abstand (2,5 cm). Zur Quantifizierung der absorbierten Ladungsträger dient das Transmissionspektrum von D149 auf ZnO (schwarz).

Die Änderung der CPD, die durch die Belichtung der unterschiedlichen LEDs induziert wurden, sind anhand von Linienscans vergleichend in Abbildung 5.4 gezeigt. Die CPD

wurde für eine optisch bessere Vergleichbarkeit gegeneinander verschoben, sodass die jeweilige CPD ohne Belichtung näherungsweise identisch ist. Die Anpassung wurde durchgeführt um die Austrittsarbetsänderung der verwendeten Spitze, durch Adsorbate, zu korrigieren. Die Änderung der Austrittsarbeit infolge der Belichtung mit der blauen LED ist mit 200 meV etwas geringer als diese mit der grünen LED (220 meV) war. Bei Belichtung mit der roten LED entsteht die kleinste Änderung mit ungefähr 120 meV. Setzt man diese Ergebnisse mit denen aus Abbildung 5.3 in Verbindung, sind die Unterschiede nachvollziehbar. Die Wellenlänge der grünen LED liegt nah am Absorptionsmaximum des auf der Probe adsorbierten Farbstoffs, sodass 62,6 % des eingestrahnten Lichts absorbiert wird. Für Die blaue LED hingegen wird nur 53,9 % absorbiert. Dafür ist die Zahl der auftreffenden Photonen mit $7,28 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ für die blaue LED höher als für die grüne LED mit $5,18 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Folglich werden bei der Belichtung mit der blauen LED 1,23-mal mehr Photonen absorbiert als mit der grünen LED. Dies würde eine höhere Änderungen der Austrittsarbeit für die blaue LED bedeuten. Innerhalb der gegebenen Fehlerbalken, in Kombination mit dem Fehler beim Proben/LED-Abstand, lässt sich jedoch auch eine höhere absorbierte Photonenanzahl für die grüne LED ermitteln, was dem obigen Ergebnis entsprechen würde. Für die rote LED ergibt sich mit einer Absorption von 8,7 % des Lichts und einer Photonenanzahl von $6,51 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ eine absorbierte Photonenanzahl die nur 0,18-mal so groß wie bei der grünen LED ist. Dies ist in Übereinstimmung mit der geringeren gemessenen Austrittsarbetsänderung. Der Zusammenhang zwischen der Austrittsarbeit und der Lichtintensität wird, wie für farbstoffsensibilisierte ZnO-Solarzellen mit Elektrolytkontakt und mittels KPFM gemessenen TiO_2 -Schichten mit dem Farbstoff N719 [127], als logarithmisch erwartet. Wegen der geringen Intensität von näherungsweise 2 mW cm^{-2} der roten und grünen LED, und 3 mW cm^{-2} der blauen LED, ist daher auch der im Vergleich zur Änderung der Photonenanzahl kleine Unterschied der Austrittsarbetsänderung durch Belichtung zwischen der grünen und der roten LED nachvollziehbar. Um die Unterschiede der Austrittsarbeiten mit den absorbierten Photonenanzahl genauer in Verbindung zu setzten, müsste jedoch eine intensitätsabhängige (bzw. Photonenabhängige) Messungen durchgeführt werden. Ein vergleichbaren Unterschied zu der Belichtung mit der grünen und der roten LED konnte für $\text{TiO}_2/\text{N719}$ -Schichten beobachtet werden (eine vergleichbare Belichtung zur blauen LED war nicht vorhanden). Bei der Belichtung wurde, abhängig von der Intensität, ein Unterschied der Austrittsarbeit im Bereich von 50 bis fast 150 mV mit einem Unterschied von näherungsweise 100 mV im Bereich einer Einstrahlungsintensität von 1 bis 10 mW cm^{-2} gemessen. [127]

Um die Veränderung der Austrittsarbeit unter Belichtung und deren zeitlichen Verlauf zu bestimmen, wurde die Belichtung während der Messung verändert. Für diese Messun-

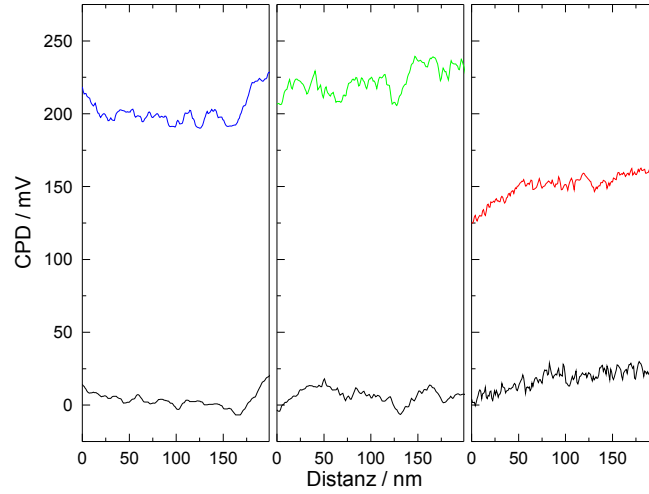


Abbildung 5.4: Vergleich der Änderung der Austrittsarbeit aufgrund der Belichtung mit unterschiedlichen Wellenlängen (blauen (465 nm), grünen (520 nm) und roten (654 nm) LED) anhand von Linienscans. Die Werte wurden auf die Austrittsarbeiten im Dunkeln gegeneinander verschoben.

gen wurde die grüne LED gewählt, da hier die größten Veränderungen messbar waren und die Wellenlänge am Absorptionsmaximum des Farbstoffs liegt. Die Messung ist in Abbildung 5.5 gezeigt. Zu Beginn der Messung wurde die Probe nicht belichtet. Nach ungefähr 1/6 der Zeit wurde für etwa 3 s belichtet. Das Gleiche wurde nochmal nach näherungsweise 5/6 der Zeit durchgeführt. In der CPD-Aufnahme in Abbildung 5.5 (a) sind die beiden Belichtungszeitpunkte gut durch die hellgrünen Linien und in der dreidimensionalen Darstellung (b) durch die hohen Flanken zu identifizieren. Für einen besseren Betrachtungswinkel wurde die dreidimensionale Darstellung um etwas mehr als 90° nach rechts gedreht, sodass der zeitliche Verlauf in (a) von unten nach oben und in (b) von links nach rechts zu sehen ist.

Die Austrittsarbeit ändert sich durch Belichtung in einem Zeitraum kleiner als die Auflösung von Linie zu Linie (ca. 430 ms). Der Änderung wird die Zeitkonstante τ_1 zugewiesen. Im zeitlichen Verlauf nach dem Abschalten der Belichtung fällt die Austrittsarbeit innerhalb von weniger als 430 ms, um etwas mehr als die Hälfte der unmittelbar durch die Belichtung auftretenden Veränderung, ab (τ_2). Im weiteren Verlauf sinkt die Austrittsarbeit, bis nach mehreren Sekunden der ursprüngliche Wert erreicht wird (τ_3). Dieses Verhalten ist deutlicher in Abbildung 5.6 (a) und (b) zu erkennen. In Abbildung 5.6 (a) wurde die CPD räumlich (in x-Richtung von Abbildung 5.5 (a)) gemittelt, um einen für die gesamte Fläche charakteristischen zeitlichen Verlauf über die Probe zu erhalten. Der zeitliche Verlauf der vordersten Messung aus Abbildung 5.5 (b), die der grau schattierten

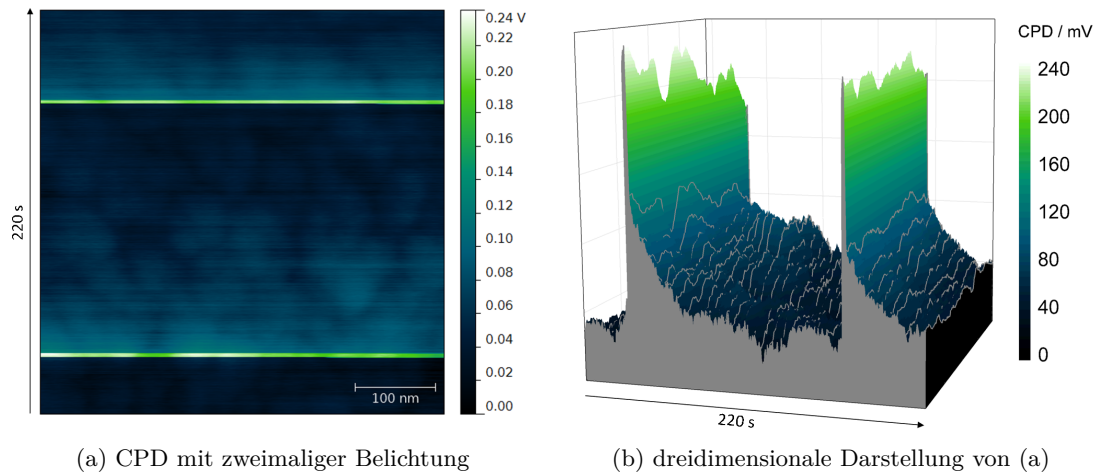


Abbildung 5.5: Zeitlicher Verlauf der Änderung der CPD durch zweimalige Belichtung mit der grünen LED (520 nm) bis zur Wiederherstellung des Gleichgewichtszustands. Dargestellt als ebenes Bild (a) mit dem zeitlichen Verlauf von unten nach oben und dreidimensional (b) zur besseren Darstellung um etwas mehr als 90° nach rechts gedreht.

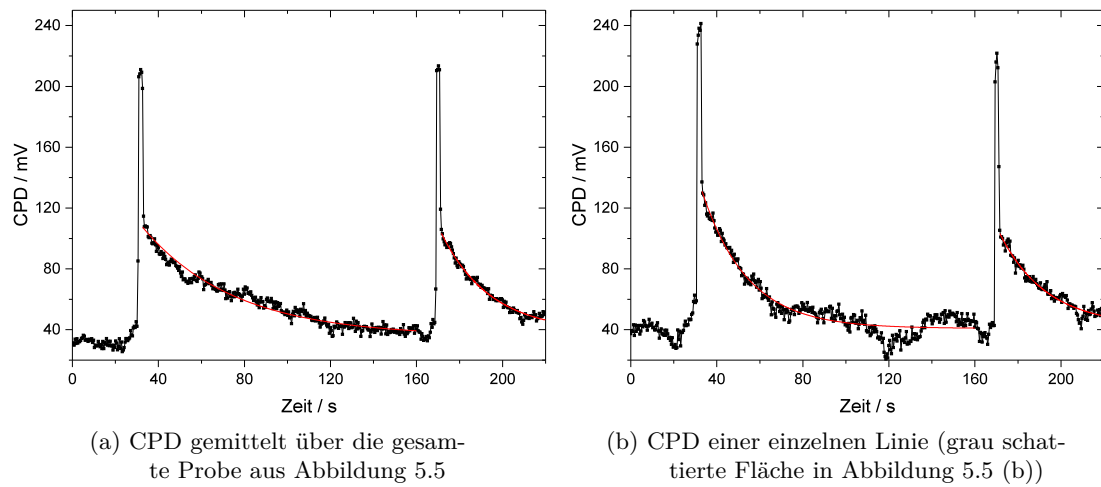


Abbildung 5.6: Zeitlicher Verlauf der Änderung der CPD (schwarz) und die angefitzten exponentiellen Zerfälle (rot) der räumlich gemittelten Werte (a) und für eine einzelne Linie (b).

Fläche entspricht, ist in Abbildung 5.5 (b) dargestellt. Um die Kurven zu beschreiben wurden diese über einen exponentiellen Zerfall, wie er typischerweise charakteristisch für die Beschreibung der Lebensdauer τ eines angeregten System ist, angefitzt. Unter der Berücksichtigung einer Verschiebung auf der Zeitebene (x -Richtung, x_0) und in der CPD

(y-Richtung, y_0), sowie eines Skalierungsfaktors A wurden die Verläufe durch die Gleichung $y = y_0 + A \cdot \exp\left(\frac{-(x-x_0)}{\tau}\right)$ angefitet. Die aus den gemittelten Werten (Abbildung 5.6 (a)) ermittelte Lebensdauer und deren Standardabweichung beträgt $\tau_3 = (42,59 \pm 2,68)$ s für den ersten Abfall nach dem Ausschalten der Belichtung und $(22,88 \pm 1,27)$ s für den zweiten Abfall. Für den Plot in Abbildung 5.6 (b) sind die beiden entsprechenden Lebensdauern $(21,10 \pm 0,79)$ s und $(21,68 \pm 1,77)$ s. Die deutlichere höhere Lebensdauer von 42,59 s für den ersten Abfall der gemittelten Werte ist auf den Einfluss der Topographie auf die CPD zurückzuführen. Sowohl in dem zweidimensionalen, als auch in dem dreidimensionalen Plot in Abbildung 5.5 sind starke Schwankungen in der CPD zu erkennen, die eindeutig der Struktur des ZnO entsprechen (vergleiche mit Abbildung 5.1). Die Folge daraus ist, dass der dort angefitete, exponentielle Abfall die Daten schlechter beschreibt als für den zweiten Abfall, in dem kaum strukturelle Einflüsse erkennbar sind, oder für die Daten der einzelnen Linie, die ebenfalls in einem strukturell homogene Teil der Probe liegt (Abbildung 5.5 (a), ganz rechts). Die aus dem zweiten Abfall der gemittelten Daten bestimmte Lebensdauer von $\tau_3 = (22,88 \pm 1,27)$ s wird daher als beste Beschreibung des zeitlichen Verlaufs nach dem Abschalten der Belichtung angenommen.

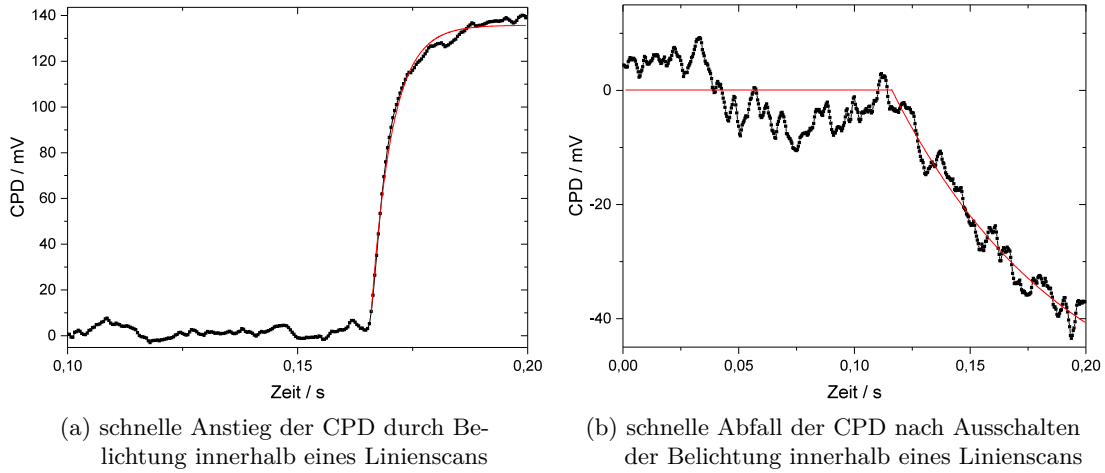


Abbildung 5.7: Zeitliche Veränderung der CPD (schwarz) und die angefiteten Verläufe (rot) für den schnellen Anstieg durch Belichtung innerhalb eines Linienscans (a), und für den schnellen Abfall nach Ausschalten der Belichtung innerhalb eines Linienscans über die CPD-Differenz (b)

Für eine Analyse der schnelleren ablaufenden Prozesse, der Anstieg der CPD bei Belichtung und der schnellere Abfall nach dem Ausschalten der Belichtung, ist das obige Vorgehen nicht geeignet. Aus der Untersuchung eines Linienscans, entsprechend einer horizontalen Linie in Abbildung 5.5 (a), konnte eine höhere zeitliche Auflösung für die

Änderung der CPD als die in den Abbildungen 5.6 (a) und (b) vorhandene, aus den vertikalen Abständen entstehende Auflösung von 430 ms, erhalten werden. Für einen solchen Linienscan, während dessen Verlauf die Belichtung an- bzw. abgeschaltet wurde, kann der schnelle Anstieg bzw. Abfall der CPD analysiert werden. Bei diesen Messungen wurde ein großer Einfluss der Topographie auf die CPD beobachtet, der durch den großen lateralen Scanbereich und die geringe Änderung der CPD stark zum Tragen kommt. Infolgedessen wurde die Differenz des Linienscans indem die Änderung der Belichtung stattfand zum vorherigen Linienscan gebildet, um den topographischen Einfluss zu minimieren.

In Abbildung 5.7 (a) ist der lichtinduzierte Anstieg der CPD für die erste Belichtung und dem zugehörigen Fit einer exponentiellen Sättigung gezeigt. Die daraus ermittelte Anstiegszeit τ_1 beträgt $3,63 \cdot 10^{-3}$ s. Der gleiche Fit wurde für die zweite Belichtung durchgeführt für den die Zeitkonstante $4,57 \cdot 10^{-3}$ s beträgt. Der daraus resultierende Mittelwert ist $\tau_1 = (4,10 \pm 0,47) \cdot 10^{-3}$ s. Der Anstieg der verwendeten LED auf über 90 % der Lichtleistung liegt mit $20 \cdot 10^{-3}$ s im gleichen Bereich wie die aus τ_1 ermittelte Zeitkonstante für einen Anstieg auf über 90 % von $18,45 \cdot 10^{-3}$ s. Folglich ist die ermittelte Zeitkonstante nicht charakteristisch für die ZnO/D149-Schicht, sondern repräsentiert das Ansprechverhalten der verwendeten LED selber. Die Injektion von Ladungsträger und die darauffolgende Verteilung der Ladungsträger im Halbleiter sind daher deutlich schneller als die gefundene Zeitkonstante. Dies ist in Übereinstimmung mit an identisch hergestellten und ebenfalls an Luft vermessenen ZnO/D149-Schichten, bei denen Zeitkonstanten für den Elektronentransfer vom D149 ins ZnO von $\tau = 150 \cdot 10^{-15}$ s, $170 \cdot 10^{-12}$ s und $> 1 \cdot 10^{-9}$ s bestimmt wurden. [158] Der schnellste Elektronentransfer wurde der direkten Injektion der Ladungsträger in den Halbleiter zugeordnet. Der etwas langsamere Prozess, mit $170 \cdot 10^{-12}$ s, wurde dabei durch eine verzögerte Injektion infolge von Grenzflächenzuständen, die durch Adsorbate entstehen, erklärt. [159]

Der schnelle Anteil im Abfall der CPD nach dem Ausschalten der Belichtung wurde ebenfalls anhand der Veränderung innerhalb eines Linienscans bestimmt. Für diesen waren jedoch nur Daten für die erste Belichtungssequenz vorhanden, da das Ausschalten der Belichtung der zweiten Sequenz nicht innerhalb der CPD-Messung lag. Es wurde wieder die Differenz der Linienscans gebildet, um den Einfluss der Topographie zu minimieren. Die Differenz wurde in Abbildung 5.7 (b) geplottet. In dem Bereich, bevor die Belichtung ausgeschaltet wurde, sind bereits Schwankungen der CPD bis zu 10 mV zu erkennen. Für das Anfiten der Daten wurde angenommen, dass die CPD zunächst konstant ist (horizontale, rote Linie) und sich daran der exponentielle Zerfall stetig anschließt. Daraus ergibt sich für den schnellen Abfall eine Lebensdauer von $\tau_2 = (74,84 \pm 6,72) \cdot 10^{-3}$ s. Diese Lebensdauer ist zum einen deutlich größer als alle charakteristischen Zeitkonstan-

ten die für die Regeneration des Farbstoffs in spektroskopischen Experimenten bestimmt wurden [158] und ist zum anderen mehrere Größenordnungen kleiner als der langsame Abfall von $\tau_3 = (22,88 \pm 1,27)$ s.

Die unterschiedlichen gemessenen Zeitkonstanten des CPD-Abfalls implizieren, dass verschiedenen Rekombinationsprozess nach dem Abschalten der Belichtung vorliegen. Die schnelle Rekombination (τ_2) wurde für $\text{TiO}_2/\text{N719}$ -Schichten, ohne dass diese zeitlich aufgelöst wurde, dem Elektronentransport innerhalb der einzelnen Körner zugeordnet. [127] Für die $\text{ZnO}/\text{D149}$ wird eine ähnliche Beschreibung der schnellen Rekombination angenommen. In diesem Fall wird jedoch von einem Transport der Elektronen innerhalb der kristallinen ZnO -Domänen ausgegangen.

Der langsamen Rekombination wird die Elektronendiffusion durch das poröse Netzwerk zugeordnet, die aufgrund des ständigen Einfangen und Herauslösen von Elektronen an Oberflächen- und Bulkdefekten langsam ist. Für $\text{TiO}_2/\text{N719}$ -Schichten wurde ein sehr vergleichbares Verhalten der CPD beobachtet. [127] Für die langsame Rekombination wurde eine Zeitspanne von (43 ± 4) s angegeben, bis die CPD wieder ihren ursprünglichen Wert erreicht hat. Unsensibilisiertes TiO_2 benötigte hierfür (65 ± 6) s. Nimmt man an, dass diese Zeiten für eine Reduktion der Anfangsintensität auf unter 1 % angegeben wurden, dann wären die zugehörigen Lebensdauern $(9,34 \pm 0,87)$ s und $(14,11 \pm 1,30)$ s. Diese stimmen von der Größenordnung sehr gut mit denen in dieser Arbeit für $\text{ZnO}/\text{D149}$ gefundenen Lebensdauer von $\tau_3 = (22,88 \pm 1,27)$ s überein.

Ein ähnlicher Mechanismus, mit unterschiedlichen Zeitkonstanten, bei allerdings deutlich längeren Rekombinationszeiten wurde für UV-belichtetes planares ZnO und ZnO Nanorods ohne Sensibilisator beschrieben. Für den Fit mit zwei Zeitkonstanten wurde für das planare ZnO eine Lebensdauer von 2,95 min und 30,47 min und für ZnO Nanorods von 3,69 min und 92,07 min gefunden. [160, 161] Daher müssten die Elektronen für diese Schichttypen deutlich länger in den Fallen gebunden sein, oder es müssten wesentlich mehr Defekte vorhanden sein, in denen die Elektronen öfter eingefangen werden können.

Folglich konnte in dieser Arbeit zum einen die homogene Veränderung der Austrittsarbeit unter Belichtung anhand derselben Stelle einer sensibilisierte ZnO -Schicht gezeigt werden. Die homogene lichtinduzierte Austrittsarbeitsänderung, bzw. Photospannung, spricht für eine hohe Gleichmäßigkeit der Zustandsdichte für abgeschiedenes ZnO . Dies steht im Gegensatz zu der berichteten Inhomogenität der CPD für $\text{TiO}_2/\text{N719}$ -Schichten. [127] Des Weiteren wurde die Änderung der Austrittsarbeit im zeitlichen Verlauf durch Belichtung analysiert. Insbesondere konnte in dieser Arbeit die Änderung der Photospannung im zeitlichen Verlauf über eine Oberfläche analysiert werden. Infolgedessen konnte eine verbesserte zeitliche Auflösung über die Analyse innerhalb eines Linienscans erreicht

werden. Aufgrund dieser Analyse konnte für den Abfall der Photospannung neben der Bestimmung der langsamen Zeitkomponente von $\tau_3 = (22,88 \pm 1,27) \text{ s}$ auch die schnelle Komponente mit $\tau_2 = (74,84 \pm 6,72) \cdot 10^{-3} \text{ s}$ bestimmt werden.

5.2 Einfluss des bei der elektrochemischen Abscheidung eingesetzten Anions auf farbstoffsensibilisierte Solarzellen

Die in diesem Abschnitt durchgeführten Untersuchungen und Schlussfolgerungen wurden zusammen mit Christoph Richter im Rahmen seiner und der eigenen Promotion zu gleichen Teilen bearbeitet, durchgeführt und gemeinsam zur Publikation eingereicht.

Auf der Grundlage, dass die Änderung des Anions bei der Abscheidung zu einer unterschiedlich hohen Chlorkonzentration in planaren ZnO-Schichten führt [88], wurde dieser Einfluss auf den Ladungstransport in farbstoffsensibilisierten Solarzellen mit Elektrolytkontakt untersucht. Es wurden unterschiedliche ZnO-Filme mit der in Abschnitt 3.2.1 beschriebenen Methode hergestellt. Zum einen wurden Filme aus einem chloridhaltigen Elektrolyten (0,1 M KCl) abgeschieden und zum anderen aus einem perchlorathaltigen Elektrolyten (0,1 M LiClO₄). Aus beiden Elektrolyten wurden jeweils Filme mit einer elektrochemischen kompakten und nanoporösen Schicht abgeschieden und Filme, bei denen die elektrochemisch abgeschiedene kompakte Schicht durch eine gesputterte kompakte Schicht ersetzt wurde. Daraus ergeben sich die Schichttypen: (1) kompakte und nanoporöse Schicht abgeschieden aus perchlorathaltigen Elektrolyten (EC/ZnO(ClO₄⁻)); (2) gesputterte kompakte und abgeschiedene nanoporöse Schicht aus perchlorathaltigen Elektrolyten (SP/ZnO(ClO₄⁻)); (3) gesputterte kompakte und abgeschiedene nanoporöse Schicht aus chloridhaltigen Elektrolyten (SP/ZnO(Cl⁻)); und (4) kompakte und nanoporöse Schicht abgeschieden aus chloridhaltigen Elektrolyten (EC/ZnO(Cl⁻)). Die abgeschiedenen kompakten Schichten wurden bei einem Potential von -1060 mV für 600 s abgeschieden und die nanoporösen Schichten bei einem Potential von -960 mV für 1200 s. Die gesputterten kompakten aluminiumdotierten ZnO-Schichten wurde bei einem Potential von 1,5 kV für 900 s hergestellt. Die Morphologie der kompakten Schichten sind in Abbildung 6.1 (a, Cl⁻), (b, ClO₄⁻) und 6.3 (b, gesputtert) gezeigt.

Mittels REM wurde zunächst überprüft, ob die aus den unterschiedlichen Elektrolyten hergestellten ZnO-Schichten morphologisch identisch sind. Die kompakten, elektrochemisch hergestellten ZnO-Schichten unterschieden sich deutlich (siehe Abbildung 6.1 (a) und (b)). Trotzdem waren die darauf gewachsenen nanoporösen ZnO-Schichten von identischer Struktur (siehe Abbildung 7.1 (a) und (b)). Die innere Oberfläche der ZnO-

Schichten wurde mittels der Re-Adsorption von EosinY und Desorption in einer KOH-Lösung mit pH-Wert 10,5 bestimmt. [162] Anschließend wurde die Absorbanz der Lösung bestimmt. Für die aus chloridhaltigen Elektrolyten abgeschiedenen ZnO-Schichten wurde eine Absorbanz von $(1,94 \pm 0,27) \cdot 10^{-2}$ und für perchlorathaltigen Elektrolyten von $(1,82 \pm 0,25) \cdot 10^{-2}$ ermittelt. Demgemäß ist die innere Oberfläche identisch. Über XRD-Aufnahmen (siehe Abbildung 5.8) wurde zudem die bevorzugte Wachstumsrichtung der ZnO-Kristalle bestimmt, da diese die Zellparameter stark beeinflussen kann. [163, 164] Die Ausrichtung entlang der (002) Richtung ist für $\text{ZnO}(\text{ClO}_4^-)$ stärker ausgeprägt als für $\text{ZnO}(\text{Cl}^-)$. Zudem ist die Halbwertsbreite des (002) Beugungsreflexes für $\text{ZnO}(\text{ClO}_4^-)$ geringer, woraus sich eine etwas höhere Kristallinität ableiten lässt. Die hohen Intensitäten der (002) Reflexe zeigen, dass beide ZnO-Schichten die für diese Abscheideparameter typische c-Achsen Orientierung besitzen. [151]

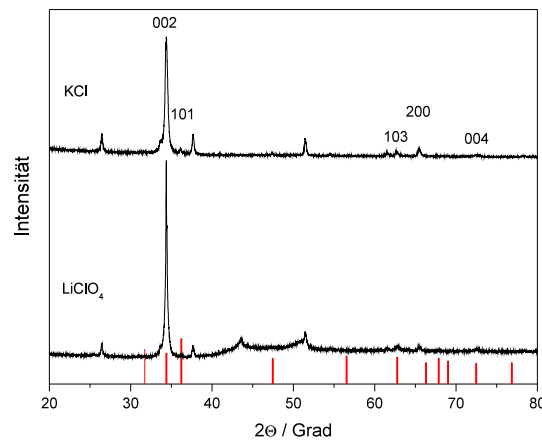


Abbildung 5.8: XRD-Aufnahmen an elektrochemisch abgeschiedenen nanoporösen ZnO aus perchlorathaltigen (unten) oder chloridhaltigen (oben) Elektrolyten. Die Reflexe von kristallinen ZnO [165] sind in rot markiert.

Mit den vier Zelltypen wurden farbstoffsensibilisierte Solarzellen, wie in Abschnitt 3.9 beschrieben, gefertigt. Anschließend wurde die Strom-Spannungskennlinie, die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) und die intensitätsmodulierte Photostrom- und Photospannungsspektroskopie (IMPS und IMVS) gemessen. Die I/U-Kennlinien sind in Abbildung 5.9 gezeigt und die zugehörigen Parameter in Tabelle 5.1. Aus den Kennlinien und der Tabelle zeigt sich, dass die Leerlaufspannung für ZnO-Schichten aus dem chloridhaltigen Elektrolyten zum einen größer ist und zum anderen deutlich stärker streut. Dies ist auf die nicht kontrollierbare Dotierung mit Chlorid zurückzuführen. [88] ZnO-Schichten abgeschieden aus einem perchlorathaltigen Elektrolyten haben somit eine höhere Reproduzierbarkeit (vergleiche Abbildung 5.9), wodurch an diesen Schichttypen gezielt veränderte Einflüsse besser untersucht werden können.

Der Photostrom variiert innerhalb des typischen Schwankungsbereich der durch Unterschiede in der Farbstoffadsorption zustande kommt. Aus den vergleichbaren Kenngrößen für gesputterte und elektrochemisch abgeschiedenen kompakte ZnO-Schichten lässt sich zudem festhalten, dass die gesputterte aluminiumdotierte ZnO-Schicht genauso gut für farbstoffsensibilisierte Solarzellen mit Elektrolytkontakt geeignet ist wie die elektrochemisch abgeschiedene.

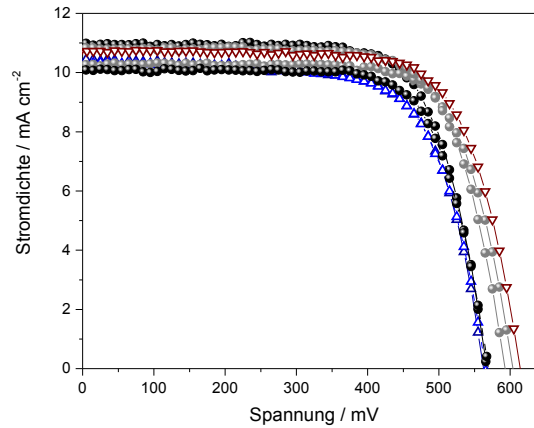


Abbildung 5.9: I/U-Kennlinien bei einer Intensität von 100 mW cm^{-2} von Typ: (1) EC/ZnO(ClO₄⁻) (blaue Dreiecke), (2) SP/ZnO(ClO₄⁻) (schwarze Punkte), (3) SP/ZnO(Cl⁻) (graue Punkte) und (4) EC/ZnO(Cl⁻) (rote Dreiecke).

Probe	η / %	J_{sc} / mA cm ⁻²	V_{oc} / mV	FF / %
EC/ZnO(ClO ₄ ⁻)	4.06	10.44	563	0.70
EC/ZnO(ClO ₄ ⁻)	4.05	10.20	565	0.72
SP/ZnO(ClO ₄ ⁻)*	4.50	10.98	567	0.72
SP/ZnO(ClO ₄ ⁻)	4.21	10.09	569	0.74
EC/ZnO(Cl ⁻)	4.74	10.72	614	0.73
SP/ZnO(Cl ⁻)	4.63	10.83	593	0.73
SP/ZnO(Cl ⁻)*	4.57	10.26	604	0.75

Tabelle 5.1: Die Zellparameter gemessen bei einer Intensität von 100 mW cm^{-2} für Solarzellen vom Typ: (1) EC/ZnO(ClO₄⁻), (2) SP/ZnO(ClO₄⁻), (3) SP/ZnO(Cl⁻) und (4) EC/ZnO(Cl⁻). Die für die weitere Betrachtung ausgewählten Zellen sind mit einem * markiert.

Zur Verifizierung, dass die gemessenen Änderungen in der Leerlaufspannung von der Änderung des Anions von Cl⁻ zu ClO₄⁻ herrühren und nicht von der gleichzeitigen Änderung von Kalium zu Lithium, wurde zur Kontrolle mit kompakte und nanoporöse ZnO-Schichten aus chloridhaltigem Elektrolyten mit Lithium (0,1 M LiCl) abgeschieden. Für

farbstoffsensibilisierte Solarzellen aus diesem Schichttyp wurden Leerlaufspannungen im Mittel von 605 mV gemessen, die damit in demselben Bereich wie die mit KCl hergestellten liegen. Aufgrund dessen ist die beobachtete Änderung der Leerlaufspannung auf das unterschiedliche Anion infolge der unterschiedlichen Chlorkonzentrationen [88] zurückzuführen. Für die nachfolgend dargestellte Analysen der EIS, IMVS und IMPS-Messungen, wurde für eine bessere Übersicht und vereinfachte Diskussion der Vergleich zwischen jeweils einer $\text{ZnO}(\text{Cl}^-)$ -Zelle und einer $\text{ZnO}(\text{ClO}_4^-)$ -Zelle dargestellt.

Um die Veränderung der Rekombination korrekt zu bestimmen, wurde zunächst die chemische Kapazität C_μ aus den EIS-Messungen bestimmt. In Abbildung 5.10 wurde die chemische Kapazität gegen die um den Serienwiderstand korrigierte angelegte Spannung in Vorwärtsrichtung (V_f) semilogarithmisch geplottet. Aus dem exponentiell abhängigen Teil kann über die Gleichung $C_\mu = C_{0,\mu} \exp\left(\frac{\alpha e V_f}{k_b T}\right)$ der α -Parameter, der für die Breite der Fallenverteilung unterhalb des Leitungsbandes steht, bestimmt werden. [76] Die bestimmten α -Werte beider Proben sind identisch (Tabelle 5.2) und somit darf die Verteilung der Fallenzustände als identisch angenommen werden. Damit ist die Voraussetzung für die Korrektur des Leitungsband-Offsets erfüllt, wodurch ein Vergleich der Rekombination sinnvoll durchgeführt werden kann. Der Vergleich des exponentiell abhängigen Teils, der in Abbildung 5.10 angefügt wurde, zeigt zudem eine Verschiebung der Leitungsbandkante um 70 mV. Diese kann durch den Burstein-Moss-Shift erklärt werden, der infolge von Dotierung auftritt. [88] Die Differenz von 70 mV ist deutlich höher als die Verschiebung der Leerlaufspannung in den farbstoffsensibilisierte Solarzellen (siehe Tabelle 5.1). Eine mögliche Erklärung hierfür wäre eine gleichzeitige Änderung der Rekombinationsrate.

Probe	α	β
SP/ZnO(Cl^-)	0,46 +/- 0,02	0,58
SP/ZnO(ClO_4^-)	0,49 +/- 0,02	0,60

Tabelle 5.2: α - und β -Werte für die ausgewählten Zellen vom Typ (2) SP/ZnO(ClO_4^-) und (3) SP/ZnO(Cl^-)

Zur Bestimmung der Rekombination wurde der Rekombinationswiderstand R_{rec} semilogarithmisch gegen die korrigierte Leitungsbandposition geplottet. [166, 167] Aus Abbildung 5.11 geht hervor, dass der Rekombinationswiderstand für $\text{ZnO}(\text{ClO}_4^-)$ größer ist als für $\text{ZnO}(\text{Cl}^-)$. Durch den niedrigeren Rekombinationswiderstand für $\text{ZnO}(\text{Cl}^-)$ wird die Verschiebung der Leerlaufspannung von 70 mV durch den Burstein-Moss-Shift von einer höheren Rekombinationsrate überlagert, die zu einer Reduzierung der Verschiebung führt. Da der Rekombinationswiderstand sensitiv auf Oberflächendefekte reagiert [168], deutet

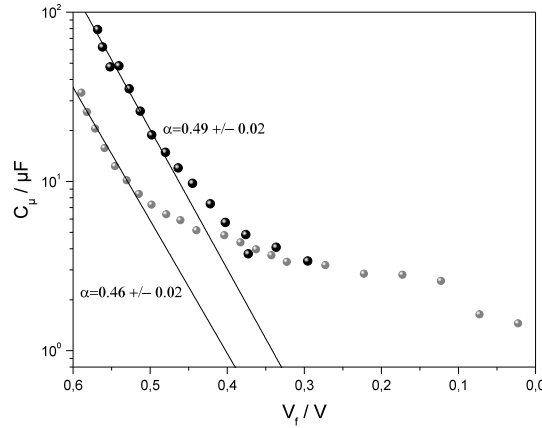


Abbildung 5.10: Chemische Kapazität für die ausgewählten Zellen vom Typ (2) SP/ZnO(ClO₄⁻) (schwarze Punkte) und (3) SP/ZnO(Cl⁻) (graue Punkte). Die α -Werte wurden über den exponentiellen Fit nach Gleichung $C_\mu = C_{0,\mu} \exp\left(\frac{\alpha e V_t}{k_b T}\right)$ an die Kapazität bei hohen Werten der korrigierten, angelegten Spannung bestimmt.

dies gleichzeitig auf mehr Defekte bei ZnO(Cl⁻) hin. Der ermittelte Transportwiderstand R_{tr} war für alle Proben vernachlässigbar.

Der β -Parameter, der über den Fit mit Gleichung $R_{rec} = R_{0,rec} \exp\left(\frac{-\beta e V}{k_b T}\right)$ bestimmt wurde, steht für die nicht-Linearität der Reaktionsorder der Rekombination an der Grenzfläche von Halbleiter und Elektrolyt. [72] Die annähernd identischen Werte (siehe Tabelle 5.2) bestätigen, abgesehen von der unterschiedlichen Dotierung mit Chlorid, die beobachtete Gleichheit der mit den unterschiedlichen Anionen hergestellten Schichten.

Mittels der IMVS und IMPS-Messung wurde der Einfluss des Anions bei der Abscheidung auf die Transporteigenschaften untersucht. Die Elektronenlebensdauer τ_n wurde über die in den Grundlagen beschriebenen Verfahren aus [101, 102] bestimmt und über die eingestrahlte Lichtintensität geplottet (siehe Abbildung 5.12). Für ZnO(ClO₄⁻) ergibt sich eine längere Elektronenlebensdauer im Vergleich zu ZnO(Cl⁻). Dieses Ergebnis kann durch das Trapping-Detrapping Modell erklärt werden. [168] Die Dotierung des ZnO mit Chlorid erhöht die Elektronendichte im Halbleiter, woraus eine höhere Besetzung der Fallen unterhalb des Leitungsbandes resultiert. Dadurch wird die chemische Kapazität der unbesetzten Zustände ($C_{\mu,traps}$) stärker verringert als die chemische Kapazität der zugänglichen Leitungsbandniveaus ($C_{\mu,cb}$). Aus dem Modell folgt daraus unmittelbar eine kürzere Elektronenlebensdauer für ZnO(Cl⁻).

Für die Elektronentransitzeit kann bei Kurzschluss der Klemmen angenommen werden, dass die Zeitkonstante des Transports der Elektronen durch die nanoporöse ZnO-Schicht

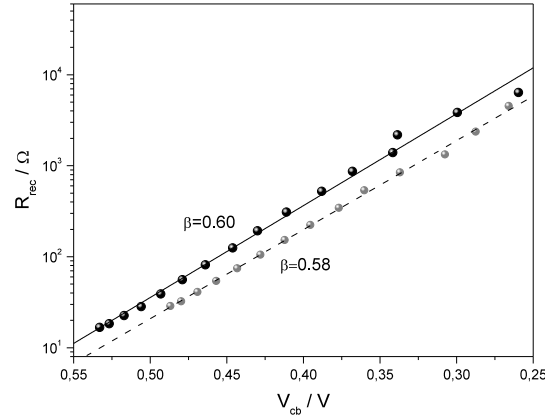


Abbildung 5.11: Rekombinationswiderstand ermittelt aus den angefitzten EIS-Daten an das Ersatzschaltbild (Abbildung 2.12) für die ausgewählten Zellen vom Typ (2) SP/ZnO(ClO₄⁻) (schwarze Punkte) und (3) SP/ZnO(Cl⁻) (graue Punkte). Die β -Werte wurden über den exponentiellen Fit nach Gleichung $R_{\text{rec}} = R_{0,\text{rec}} \exp\left(\frac{-\beta e V}{k_b T}\right)$ bestimmt.

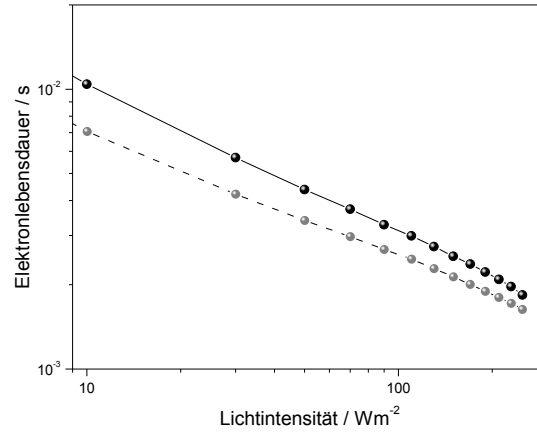


Abbildung 5.12: Elektronenlebensdauer in Abhängigkeit der bei unterschiedlich eingestrahelter Lichtintensität erreichten Photospannung für die ausgewählten Zellen vom Typ (2) SP/ZnO(ClO₄⁻) (schwarze Punkte) und (3) SP/ZnO(Cl⁻) (graue Punkte) bestimmt über IMVS.

maßgeblich durch die Wahrscheinlichkeit des Einfangens von Elektronen in Fallen beeinflusst wird. [168] Die Elektronentransitzeit ist in Abbildung 5.13 gegen die eingestrahelte Lichtintensität geplottet. Für ZnO(ClO₄⁻) ist die Transitzeit höher als für ZnO(Cl⁻). Dies lässt sich über die oben beschriebene Erhöhung der Elektronendichte im Halbleiter bei einer Dotierung mit Chlorid erklären. Sie führt zu einer geringeren Wahrscheinlichkeit, dass Elektronen in Fallen gefangen werden, wodurch sich die Elektronen schneller im Halbleiter fortbewegen.

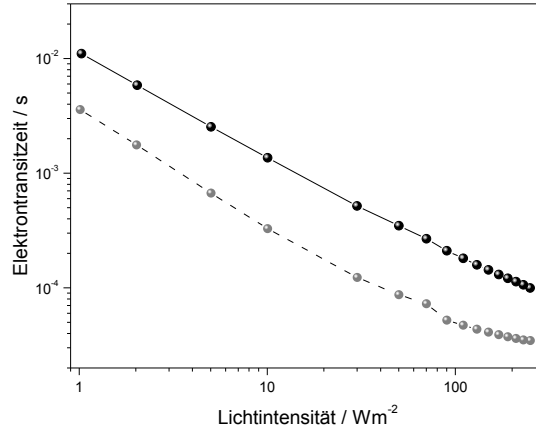


Abbildung 5.13: Elektronentransitzeit in Abhängigkeit der eingestrahlt Lichtintensität für die ausgewählten Zellen vom Typ (2) SP/ZnO(ClO₄⁻) (schwarze Punkte) und (3) SP/ZnO(Cl⁻) (graue Punkte) bestimmt über IMPS.

Die lokale Fallenzustandsdichte (density of localized (trap) states, DOS) wurde unter der gegebenen Voraussetzung, dass $C_{\mu, \text{traps}} \gg C_{\mu, \text{cb}}$ ist, wie in [169] mit einer Porosität der elektrochemisch abgeschiedenen ZnO-Schichten von $p = 0,6$ [170, 171] bestimmt. In Abbildung 5.14 ist ersichtlich, dass für ZnO(ClO₄⁻) die DOS unterhalb der Leitungsbandkante höher ist. In ZnO(Cl⁻) wird in Folge der höheren Dotierung mit Chlorid [88] die freie Elektronendichte erhöht, wodurch Fallenzustände weiter aufgefüllt werden. Deswegen ist die DOS bei einer gegebenen inneren Zellspannung zu niedrigeren Werten verschoben, was die aus den EIS-Messungen gefundene niedrigere Lebensdauer und höhere Transitzeit bestätigt.

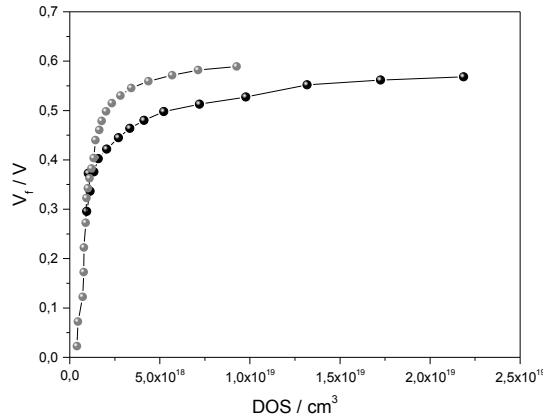


Abbildung 5.14: Interne Spannung aufgetragen gegen die lokale Fallenzustandsdichte (DOS) für die ausgewählten Zellen vom Typ (2) SP/ZnO(ClO₄⁻) (schwarze Punkte) und (3) SP/ZnO(Cl⁻) (graue Punkte).

6 Kontaktverhalten kompakter ZnO-Schichten auf FTO mit spiro-OMeTAD

Das Kontaktverhalten der kompakten ZnO-Schichten auf FTO-Substrat mit dem Lochleiter spiro-OMeTAD wurde als eine der wichtigsten Größen für die Herstellung funktionierender Festkörpersolarzellen identifiziert. Die kompakte Schicht dient als gleichrichtende Zwischenschicht, damit keine Grenzfläche zwischen ZnO und spiro-OMeTAD, die ein hervorragendes ohmsches Kontaktverhalten zeigt, auftritt. An kompakten TiO₂-Zwischenschichten wurde gezeigt, dass feine Risse mit Längen im unteren Nanometerbereich ausreichend sind, um die gleichrichtende Eigenschaft fast vollständig aufzuheben. [38] Die Versuche mit farbstoffsensibilisierten Solarzellen mit Elektrolytkontakt (Abschnitt 5.2) bilden dabei eine essentielle Grundlage, um das Kontaktverhalten und die Qualität der hergestellten ZnO-Schichten in diesem Kapitel zu untersuchen. Wegen der hohen Sensibilität des Lochleiters auf unzureichend dichte ZnO-Schichten wurden zunächst die Solarzellen mit Elektrolytkontakt als Maß und Feedback für die fortschreitende Verbesserung der elektrochemischen Abscheidung, und somit auch der kompakten ZnO-Schicht, benötigt.

Die Ergebnisse dieses Kapitels zum Kontaktverhalten der kompakten ZnO-Schichten sind zur Publikation vorbereitet.

6.1 Elektrochemische sauerstoffbasierte Abscheidung

Eine Möglichkeit der Herstellung von kompakten ZnO-Schichten ist die elektrochemische, sauerstoffbasierte Abscheidung (siehe Abschnitt 3.2.1.1), mit der auch die Optimierung der elektrochemischen Abscheidung durchgeführt wurde und die Erfahrungen zur Abscheidung und Kenntnisse wichtiger Einflussgrößen gesammelt wurden (vergleiche Abschnitt 4.1).

Zunächst wurden kompakte Schichten aus einem Elektrolyten mit 0,1 M Kaliumchlo-

rid (KCl) mit 5 mM des Zinksalzes Zinkchlorid (ZnCl_2) hergestellt. Schichten aus dieser Elektrolyt/Zinksalz-Kombination wurden in den effizientesten ZnO-Farbstoffsolarzellen mit Elektrolyt eingesetzt. [33] Zudem wurden ZnO-Schichten hergestellt mit Lithiumperchlorat (LiClO_4) und Zinkperchlorat (ZnClO_4) verwendet. Beide Typen wurden bereits für die Untersuchungen zum Einfluss des Anions (vergleiche Abschnitt 5.2) eingesetzt. Darüber hinaus wurden Untersuchungen an den kompakten ZnO-Schichten aus den Elektrolyt/Zinksalz-Kombinationen Kaliumperchlorat (KClO_4) mit ZnClO_4 , Kaliumnitrat (KNO_3) mit Zinknitrat ($\text{Zn(NO}_3)_2$), Kaliumsulfat (K_2SO_4) mit Zinksulfat (ZnSO_4), sowie Kaliumacetat (KCH_3COO) mit Zinkacetat ($\text{Zn(CH}_3\text{COO)}_2$) durchgeführt.

In Abbildung 6.1 sind die hergestellten kompakten ZnO-Schichten anhand von REM-Aufnahmen gegenüber gestellt. Die unterschiedlichen Elektrolyt/Zinksalz-Kombinationen zeigen einen deutlichen Einfluss auf die erhaltene Morphologie. Für die Abscheidungen (a) bis (d) wurden unterschiedlich kompakte, dennoch optisch dichte ZnO-Schichten erhalten. Für LiClO_4 (b) scheint die Oberfläche rauer und durch das Wachstum kleinerer ZnO-Kristalle bestimmt. Die Abscheidungen mit KClO_4 und KNO_3 erscheinen am kompaktesten und stark zusammengewachsen. Die Oberfläche von beiden, insbesondere bei KNO_3 , wirkt jedoch sehr feinporig. Aufgrund einer bisher ungeklärten Ursache konnte mit KClO_4 im späteren Verlauf kein ZnO mehr abgeschieden werden. Es wird vermutet, dass dies aufgrund von Veränderung des KClO_4 durch Wasser zurückzuführen ist. Für Abscheidungen mit KCH_3COO (e) und K_2SO_4 (f) kann keine geschlossene ZnO-Schicht beobachtet werden. In beiden Fällen ist die Struktur des unterliegenden FTOs zu erkennen (vergleiche Abbildung D.1 (b)). Prinzipiell scheint die Abscheidung mit KCH_3COO auch interessant, da das ZnO eine starke Tendenz zum Wachstum parallel zum Substrat zeigt. Eine Anpassung der Abscheidung zu höheren Konzentrationen (wie in [172, 173]) könnte folglich zu stark zusammengewachsenen, kompakten ZnO-Schichten führen.

6.2 Elektrochemische Abscheidung mit H_2O_2

Aufgrund von beschriebenen Änderungen des Kontaktverhaltens von ZnO durch das Einlegen in H_2O_2 [174, 175] wurde versucht aus der Abscheidemethode auf ITO-Substraten [135] die elektrochemische Abscheidung mit H_2O_2 auf FTO-Substraten zu entwickeln. Nachdem der Versuchsaufbau und die Abscheidemethodik etabliert war, wurde in enger Zusammenarbeit mit Hannes Giese eine Variation der Parameter zur Optimierung der Abscheidung durchgeführt. [176] Zunächst wurde versucht über die Variation der Abscheidetemperatur, der H_2O_2 -Konzentration und über die Konvektion eine möglichst reproduzierbare Abscheidung zu erlangen. Anschließend wurden verschiedene Vorbehand-

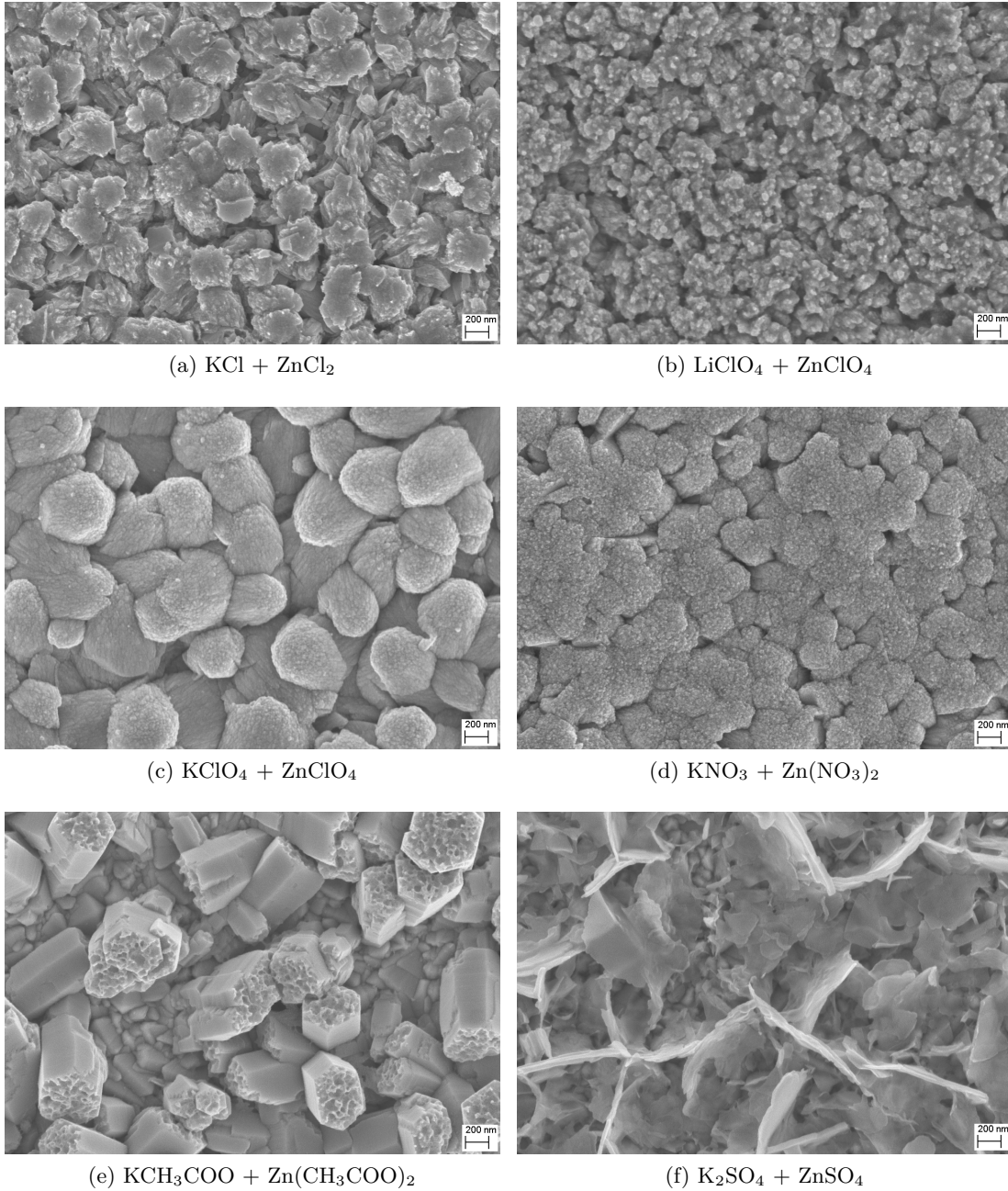


Abbildung 6.1: REM-Aufnahmen von elektrochemisch sauerstoffbasierten Abscheidungen von kompakten ZnO-Schichten mit unterschiedlichen Elektrolyt/Zinksalz-Kombinationen.

lungsmethoden des FTO-Substrats ausprobiert um dieses zu “aktivieren”. In vorherigen Experimenten (siehe Abschnitt 4.1.3) wurde die Notwendigkeit der Aktivierung für ho-

homogene und reproduzierbare Abscheidungen auf FTO gezeigt. Eine Aktivierung über die Pre-Elektrolyse mit anschließender Zugabe des ZnClO_4 konnte aufgrund der hohen benötigten Konzentration von 0,1 M nicht wie bei der elektrochemischen sauerstoffbasierten Abscheidung mit 5 mM durchgeführt werden.

Aus der Variation der Parameter wurde festgestellt, dass bei einer Abscheidetemperatur von 80 °C die besten Schichten hergestellt werden konnten. Bei einer niedrigeren Temperatur von 70 °C und höheren Temperatur von 90 °C waren die Schichten deutlich inhomogener. Eine Anströmung der Probe, realisiert über einen Rührfisch, zeigte keinen feststellbaren Unterschied zu der ruhenden Lösung. Tendenziell wurden bei Proben mit Konvektion jedoch häufiger Unregelmäßigkeiten festgestellt. Die Veränderung der Schichtqualität infolge einer Konzentrationsänderung während der Abscheidung wurde durch das Abscheiden mehrerer Schichten aus derselben Abscheidelösung getestet. Es konnte gezeigt werden, dass auch nach der Abscheidung auf dem sechszehnten Substrat noch keine Veränderung erkennbar war. Folglich kann das H_2O_2 auch nach einer Abscheidedauer von ungefähr einer Stunde und sechzehn Abscheidungen immer noch als stabil und in seiner Konzentration kaum verändert angesehen werden. Eine Erhöhung der Konzentration von 50 mM auf 65 mM resultierte hingegen in einer deutlich schlechteren Schichtqualität. Weitere Details der Parametervariation sind in [176] festgehalten.

Aufgrund der nicht durchführbaren Pre-Elektrolyse in der Abscheidelösung wurden alternative Vorbehandlungsmethoden ausprobiert. Es wurde zunächst ein Vortest mit einer Reihe von Methoden durchgeführt. Die FTO-Substrate wurden für 15 min entweder in eine basische KOH-Lösung mit pH-Wert 11, in eine 30 %ige H_2O_2 -Lösung oder in Piranha-Wasser (1:1 Volumenmischung aus H_2O_2 und H_2SO_4) eingelegt. Neben den getesteten Methoden der Aktivierung über das Einlegen wurden FTO-Substrate für 15 min im UV-Ozon Cleaner, 2 Minuten in der Sputteranlage bei 0,8 kV durch Argonreaktivsputtern, oder durch das Aufbringen einer 10 nm dicken, gesputterten ZnO:Al-Schicht (50 s bei 1,5 kV) präpariert.

Für das Einlegen in Piranha-Wasser, sowie für das Argonreaktivsputtern und das Sputtern einer dünnen ZnO-Schicht konnte eine makroskopische Verbesserung der Homogenität festgestellt werden. Tiefer gehende Untersuchungen [176] dieser Vorbehandlungen zeigten, dass das Sputtern einer dünnen ZnO:Al-Schicht die besten Ergebnisse brachte und sehr homogene ZnO-Schichten abgeschieden werden konnten.

In Abbildung 6.2 sind die REM-Aufnahmen von abgeschiedenen ZnO-Schichten auf FTO ohne Vorbehandlung und auf FTO mit einer vorher gesputterten ZnO:Al-Schicht gegenübergestellt. Mit gesputterter ZnO:Al-Schicht als "Aktivierung" ist eine deutlich dichtere und homogenere ZnO-Schicht gewachsen, wodurch diese auch optisch homogener und

transparenter ist. Folglich scheint die ZnO:Al-Schicht eine gute Möglichkeit zu sein um Keimbildungszentren für das elektrochemisch abgeschiedenen ZnO zu stellen.

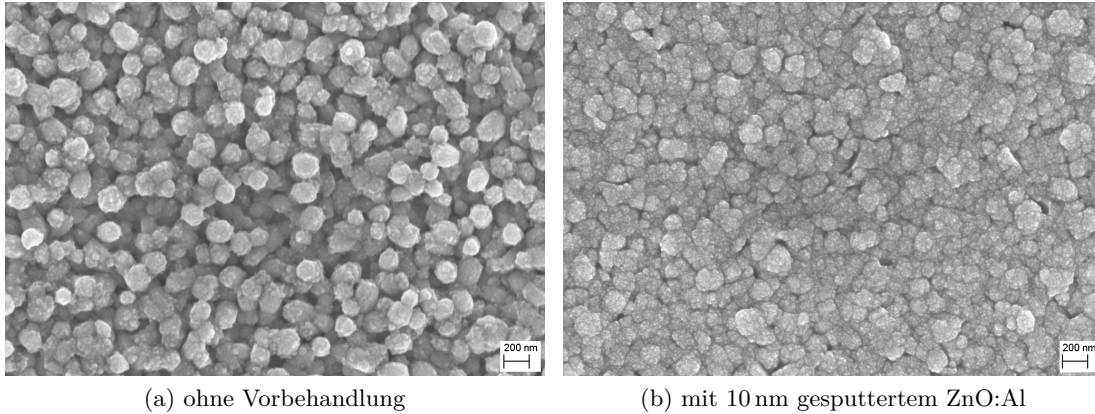


Abbildung 6.2: REM-Aufnahmen von elektrochemisch sauerstoffbasierten Abscheidungen mit H_2O_2 von einer kompakten ZnO-Schicht ohne Vorbehandlung (a) und von einer kompakten ZnO-Schicht abgeschieden auf einer gesputterten 10 nm dicken ZnO:Al-Schicht (b).

Es wurde versucht die Pre-Elektrolyse nachzustellen, indem das FTO-Substrat zunächst aktiviert und anschließend zugig transferiert wurde. Dazu wurde das Abscheidebad zunächst vorbereitet und dann das Substrat in einem zweiten Abscheidebad über die Pre-Elektrolyse aktiviert. Aufgrund der begrenzten Vorhaltezeit der Aktivierung von ungefähr 1 min [151] konnte die Scheibenelektrode hierfür nicht benutzt werden, da die Transferdauer länger gewesen wäre. Stattdessen wurde das Substrat in einer ruhenden, wässrigen Lösung mit 0,1 M KCl aktiviert, nach Abschluss schnellstmöglich transferiert und die Abscheidung mit H_2O_2 gestartet. In einem von vier Versuchen wurde so eine homogene Abscheidung erreicht. Daher stellt dies keine verlässliche handhabbare bzw. reproduzierbare Methode dar.

Alternativ zu der angepassten Abscheidung mit H_2O_2 , wurde aufgrund der Probleme mit der Aktivierung ein Mischverfahren entwickelt. Dazu wurden in die elektrochemische, sauerstoffbasierte Abscheidung ohne H_2O_2 (siehe Abschnitt 6.1) geringe Mengen H_2O_2 zeitgleich mit dem Zinksalz hinzugegeben. Im Bereich von 2,5 bis 10 mM konnten mit 2,5 mM die homogensten ZnO-Schichten hergestellt werden. Die aus einem Elektrolyten mit 0,1 M $LiClO_4$, 5 mM $ZnClO_4$ und 2,5 mM H_2O_2 hergestellten ZnO-Schichten wurde ausschließlich elektrisch charakterisiert (siehe Abschnitt 6.5).

6.3 Elektrochemische nitratbasierte Abscheidung

Das in Abschnitt 3.4 beschriebenen Verfahren zur Abscheidung von kompakten ZnO-Schichten aus nitrathaltigen Elektrolyten wurde, wie die Abscheidung mit H_2O_2 , von ITO auf FTO-Substrate übertragen. Dazu wurde die Vorbehandlungsmethode des vorherigen ZnO:Al Sputterns, die sich für die “Aktivierung” des FTO-Substrats bei der Abscheidung mit H_2O_2 am besten bewährte, genutzt und anschließend darauf abgeschieden.

Die Proben, die mittels der elektrochemischen nitratbasierten Abscheidung hergestellt wurden, wurden direkt elektrisch auf ihre Fähigkeit, einen gleichrichtenden Kontakt herzustellen, charakterisiert (siehe Abschnitt 6.5).

6.4 Nicht elektrochemische Herstellungsmethoden

Neben den verschiedenen elektrochemischen Ansätzen eine möglichst gute kompakte ZnO-Schicht herzustellen, wurden auch andere Herstellungsverfahren untersucht. Zum einen wurde versucht kompakte ZnO-Schichten mittels Sputterdeposition herzustellen. Dazu wurde ein aluminiumdotiertes Zinkoxidtarget eingebaut und ZnO-Schichten mit einer mittleren Schichtdicke von 60, 180 und 360 nm (Sputterdauer 5, 15 und 30 min bei 1,5 kV) untersucht. Reines ZnO wurde in Kooperation mit Achim Kronenberger im ersten physikalischen Institut (IPI) gesputtert. Dieses wurde ebenfalls mit Schichtdicken von 60 und 180 nm gesputtert. In den REM-Aufnahmen in Abbildung 6.3 ist zu erkennen, dass die Struktur des FTO bereits nach 5 min/60 nm (a) vom gesputtertem ZnO:Al überwachsen und optisch vollständig bedeckt ist. Die unterliegende FTO-Struktur ist aber weiterhin deutlich zu erkennen. Auch bei 180 nm (b) ist diese noch gut erkennbar. Die vorher noch kleinen Kristalle sind deutlich größer geworden. Nach 360 nm (c) ist die FTO-Struktur deutlich von großen Kristallen überwachsen und kann nur noch in Ansätzen wiedererkannt werden. Das reine ZnO (d) ist deutlich anders zu dem dotierten ZnO gesputtert. Die Struktur erscheint deutlich flächiger und mit schärferen Kanten. Das FTO scheint auch bei dieser Variante des Sputterns vollständig bedeckt.

Ein weiterer Ansatz war die Herstellung kompakter ZnO-Schichten mittels einer chemischen Abscheidung (Abschnitt 3.5.2). Aus den REM-Aufnahmen der chemischen Abscheidung nach 7, 15, 20 und 30 Zyklen in Abbildung 6.4 ist unmittelbar ersichtlich, dass sich keine geschlossene ZnO-Schicht auf dem FTO-Substrat gebildet hat. Selbst nach 30 Zyklen ist die Struktur des FTO-Substrats stellenweise erkennbar. Das ZnO scheint bevorzugt an den Stellen zu wachsen, an dem bereits ZnO vorhanden ist. Darüber hinaus ist das Wachstum von Probe zu Probe sehr unterschiedlich. Trotz der Vorbehandlung mit

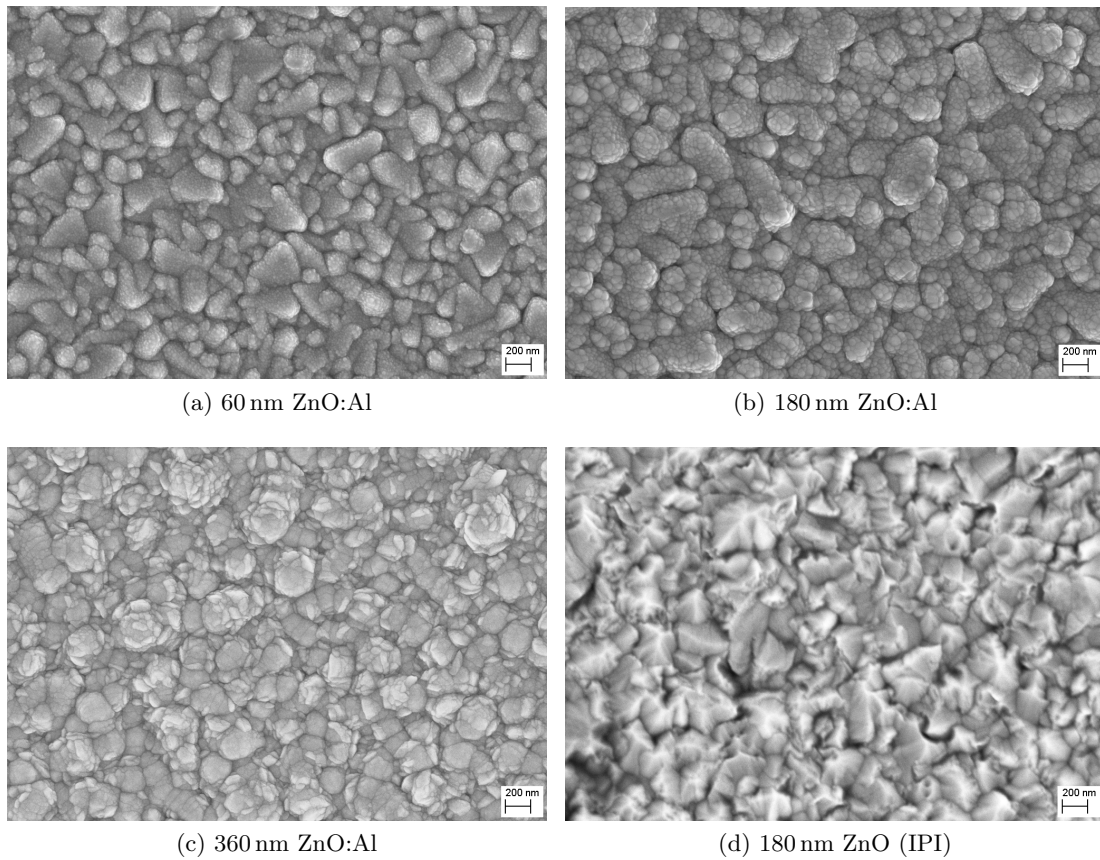


Abbildung 6.3: REM-Aufnahmen von im eigenen Institut gesputterten aluminiumdotierten ZnO-Schichten (a) bis (c) und intrinsischen ZnO (d) gesputtert im ersten Physikalischen Institut.

dem UV-Ozon Cleaner konnte daher keine ausreichend gute Benetzung erzielt werden. Dadurch wurde pro Zyklus auch deutlich weniger ZnO abgeschieden, als die 30 nm pro Zyklus die für Si(100) bzw. Glasoberflächen erreicht wurden. [177]

Weitere Untersuchungen wurden mit ZnO-Schichten aus Sol-Gel Verfahren, die mittels Spincoating (Abschnitt 3.5.3) aufgetragen wurden, durchgeführt. Zudem wurde die Spraypyrolyse als Herstellungsverfahren eingesetzt. Es wurden ZnO-Schichten mit verschiedenen Parametern von Merike Kriisa im Department of Material Science an der Tallinn University of Technology nach Rücksprache über die gewünschten Eigenschaften hergestellt (siehe Abschnitt 3.5.4).

REM-Aufnahmen der Schichten mittels Spincoating wurden in der Bachelorarbeit von Christian Dern [139] getätigt, auf denen mit dem genutzten REM Philips 525 kein freiliegendes FTO-Substrat erkennbar war. Untersuchungen der Morphologie mittels REM-

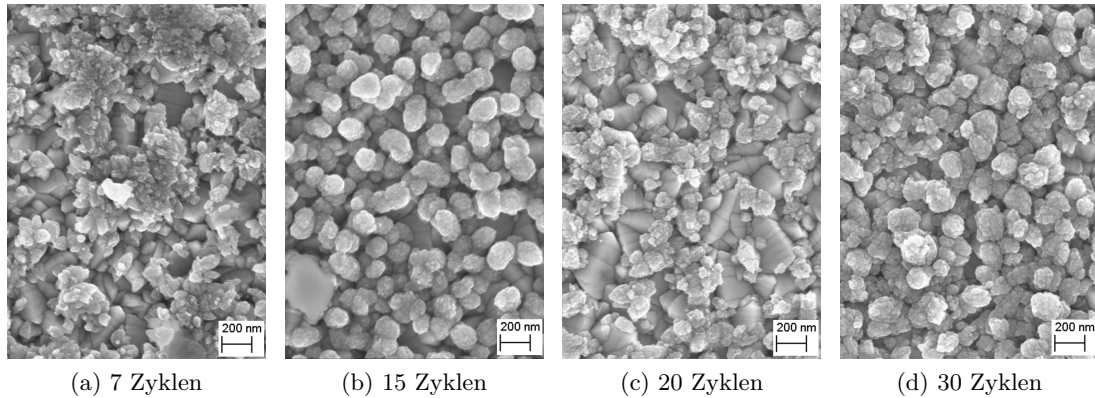


Abbildung 6.4: REM-Aufnahmen von chemisch abgeschiedenen ZnO-Schichten mit unterschiedlich vielen Durchführungszyklen.

Aufnahmen wurden für die mittels Spraypyrolyse erstellten Schichten von Merike Kriisa aufgrund der begrenzt zur Verfügung stehenden Proben nicht durchgeführt.

6.5 Bestimmung des Kontaktverhaltens

Für die Messungen wurde das in Abbildung 3.10 gezeigte Festkörpersolarzellenkonzept verwendet. Auf ein entsprechend geätztes Substrat wurden kompakte ZnO-Schichten nach den Methoden aus den Abschnitten 6.1 bis 6.4 aufgebracht. Auf diese Schicht wurde der Lochleiter spiro-OMeTAD mit den gleichen Parametern wie für die Solarzellen (siehe Abschnitt 3.10.1) aufgesponnen und die Silberrückkontakte aufgedampft. Die Spinparameter für das spiro-OMeTAD wurden bewusst nicht verändert, auch wenn aufgrund des fehlenden porösen Netzwerks dickere Deckschichten entstehen [178], um mögliche Kurzschlüsse zwischen dem Silberrückkontakt und ZnO sicher ausschließen zu können. Die Bestimmung des Kontaktverhaltens wurde über die Aufnahme von Strom-Spannungskennlinien, die mit dem Ivium Potentiostat bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s^{-1} gemessen wurden, durchgeführt.

Als Maß für die Qualität der Schichten wurde das Sperrverhalten und die Fähigkeit einen gleichrichtenden Kontakt herzustellen definiert. Das Sperrverhalten wird über den fließenden Strom in Sperrrichtung bei $+0,2 \text{ V}$ ermittelt (Sperrstrom). Bei einem geringen äußeren positiven Potential wird die Raumladungszone durch das zusätzliche Abziehen von Elektronen aus dem ZnO und das Abziehen von Löchern aus dem spiro-OMeTAD vergrößert. Infolgedessen wird die Injektionsbarriere für Löcher vom FTO in das spiro-OMeTAD, aufgrund der Verschiebung des Fermi-niveaus erhöht. Ein Stromfluss sollte

folglich durch Defekte bzw. Risse in der kompakten Schicht bestimmt sein, an denen sich an der Grenzschicht zwischen FTO und spiro-OMeTAD ein ohmscher Kontakt ausbildet. Um nicht in die Nähe der Durchbruchspannung zu kommen, wurde ein niedriges positives Potential gewählt.

Für den gleichrichtenden Kontakt wird das Verhältnis der Beträge aus dem Strom in Durchlassrichtung bei -1 V und dem Sperrstrom (bei $+0,2\text{ V}$) gebildet (Gleichrichtung). Für -1 V wird näherungsweise angenommen, dass der Strom nur noch vom ohmschen Widerstand begrenzt wird und daher möglichst hohe Ströme fließen sollen. Für die Gleichrichtung ergibt sich im schlechtesten Fall, dem Einbringen eines zusätzlichen Serienwiderstands ohne gleichrichtendes Verhalten, ein ohmsches Verhalten über den gesamten Verlauf. In diesem Fall sinken beide Ströme um einen gleichen prozentualen Anteil, wodurch sich aus dem Verhältnis der fließenden Ströme ein Wert von 5 ergibt. Infolge des Einbringens einer gleichrichtenden ZnO-Schicht und aufgrund des sich ausbildende Diodenverhaltens, sollte ein kleiner Sperrstrom fließen und gleichzeitig der Strom in Durchlassrichtung möglichst groß bleiben. Umso größer das Verhältnis der beiden Werte zueinander, umso größer ist der gleichrichtende Wert und umso besser ist die Schicht für die Verwendung in Zellen geeignet.

In Tabelle 6.1 sind die verschiedenen Herstellungsmethoden von kompakten ZnO-Schichten aufgelistet. Als Referenz wurden kompakte “State-of-the-Art” TiO_2 -Schichten, hergestellt von Snaith et al., verwendet, wie sie in [179] beschrieben sind. Die dargestellten, oben erklärten, Kenngrößen sind die jeweiligen Mittelwerte mit der zugehörigen mittleren Abweichung. Einzelne Ausreißer wurden nicht berücksichtigt (siehe Abbildung 6.5 (b) grün gestrichelt). Der Wert “n/a” wurde in die Tabelle eingesetzt, wenn die weitere Auswertung dieser Schichten aufgrund des Verlaufs der Strom-Spannungskurven nicht als sinnvoll angesehen wurde. In Abbildung 6.5 (a) sind beispielhaft die Kurvenverläufe von Proben derselben Herstellungsmethode (Sputter ZnO:Al) gezeigt, die nicht ausgewertet wurden. Zum einen weichen die Kurven sehr stark voneinander ab. Die zugrunde liegenden Werte zur Ermittlung der Kenngröße streuen um mehr als fünf Größenordnungen. Des Weiteren ist für die Mehrzahl der Kurven ein symmetrischer Verlauf zu erkennen, der für ein ohmsches Kontaktverhalten steht. Als Gegenbeispiel ist in Abbildung 6.5 (b) der Stromverlauf der aus KCl-Elektrolyt abgeschiedenen ZnO-Schichten zu sehen. Bis auf eine Ausnahme haben die Kurven untereinander einen sehr ähnlichen und zudem asymmetrischen Verlauf. Letzteres steht für ein gleichgerichtetes Kontaktverhalten. Nachdem eine Vorauswahl aus den gemessenen Strom-Spannungskurven getroffen wurde, wurde aus den Kurven der verbliebenen Probenherstellungen zunächst der Sperrstrom bestimmt. Bei gutem Sperrverhalten wurde anschließend die Gleichrichtung ermittelt.

Herstellungsmethode	Gleichrichtung	Sperrstrom / mA cm^{-2}
TiO ₂ (Referenz)	$53,04 \pm 16,41$	$(9,69 \pm 2,50) \cdot 10^{-3}$
KCl	$107,05 \pm 96,77$	$(8,88 \pm 3,77) \cdot 10^{-4}$
LiClO ₄	$37,37 \pm 17,52$	$(9,82 \pm 6,91) \cdot 10^{-3}$
LiClO ₄ + 2.5mM H ₂ O ₂	$246,18 \pm 117,59$	$(2,42 \pm 0,68) \cdot 10^{-3}$
KNO ₃	$32,68 \pm 24,96$	$(1,65 \pm 0,55) \cdot 10^{-3}$
H ₂ O ₂ (Piranhawasser)	$106,64 \pm 31,95$	$(1,02 \pm 0,39) \cdot 10^{-2}$
H ₂ O ₂ (Argonreaktivsputtern)	$33,34 \pm 22,32$	$(8,94 \pm 1,93) \cdot 10^{-3}$
H ₂ O ₂ (Pre-Elektrolyse)	$313,71 \pm 139,60$	$(6,00 \pm 0,50) \cdot 10^{-4}$
H ₂ O ₂ (10 nm ZnO:Al)	$293,15 \pm 168,68$	$(2,35 \pm 1,59) \cdot 10^{-3}$
Nitrat	$43,46 \pm 4,50$	$(1,79 \pm 0,21) \cdot 10^{-2}$
Spraypyrolyse (300 °C/0,8 ml min ⁻¹)	n/a	$(1,13 \pm 0,99) \cdot 10^{-0}$
Spraypyrolyse (350 °C/1,7 ml min ⁻¹)	n/a	$(2,70 \pm 1,45) \cdot 10^{-1}$
Sputter (ZnO:Al)	n/a	n/a
Sputter (ZnO)	n/a	n/a
Sol-Gel Spinverfahren	n/a	n/a
chemische Abscheidung	n/a	n/a

Tabelle 6.1: Die Mittelwerte des eingeführten Sperrstroms (bei +0,2 V) und der Gleichrichtung (Quotient aus Strom in Durchlassrichtung (bei -1 V) und Sperrstrom) als Maß der Qualität der kompakten ZnO-Schichten.

Für eine bessere Lesbarkeit wurde die Tabelle 6.1, in der alle Herstellungsmethoden aufgeführt sind, in drei Teile geteilt. Im unteren Teil sind die Herstellungsmethoden aufgelistet, bei denen aufgrund der starken Streuung und des symmetrischen Kurvenverlaufs keine detaillierte Auswertung durchgeführt wurde.

Die ZnO-Schichten aus Spraypyrolyse konnten zunächst aufgrund akzeptabler Streuung ausgewertet werden. Beide Typen zeigten jedoch sehr hohe fließende Sperrströme im Vergleich zur Referenzschicht und wurden daher nicht weiter betrachtet. Im oberen Teil der Tabelle 6.1 sind die Herstellungsmethoden aufgelistet, bei denen ein Sperrstrom im Bereich der Referenzschicht fließt. Bei genauer Betrachtung fällt auf, dass alle Herstellungsmethoden im oberen Teil elektrochemische Verfahren sind. Sie alle haben ein etwa genauso gutes oder besseres Sperrverhalten als die TiO₂-Schicht. Die Herstellungsmethode aus Nitrat, H₂O₂ (Piranhawasser) und LiClO₄ liegen im Bereich von 1 bis $2 \cdot 10^{-2} \text{ mA cm}^{-2}$ knapp über der TiO₂-Schicht mit $0,97 \cdot 10^{-2} \text{ mA cm}^{-2}$. ZnO-Schichten aus KNO₃, LiClO₄ + 2,5 mM H₂O₂ und H₂O₂ (10 nm ZnO:Al) liegen mit Werten im niedrigen $10^{-3} \text{ mA cm}^{-2}$ -Bereich deutlich darunter. KCl zeigt mit $8,88 \cdot 10^{-4} \text{ mA cm}^{-2}$ ein noch besseres Sperrverhalten. Hervorzuheben ist die Herstellungsmethode aus H₂O₂

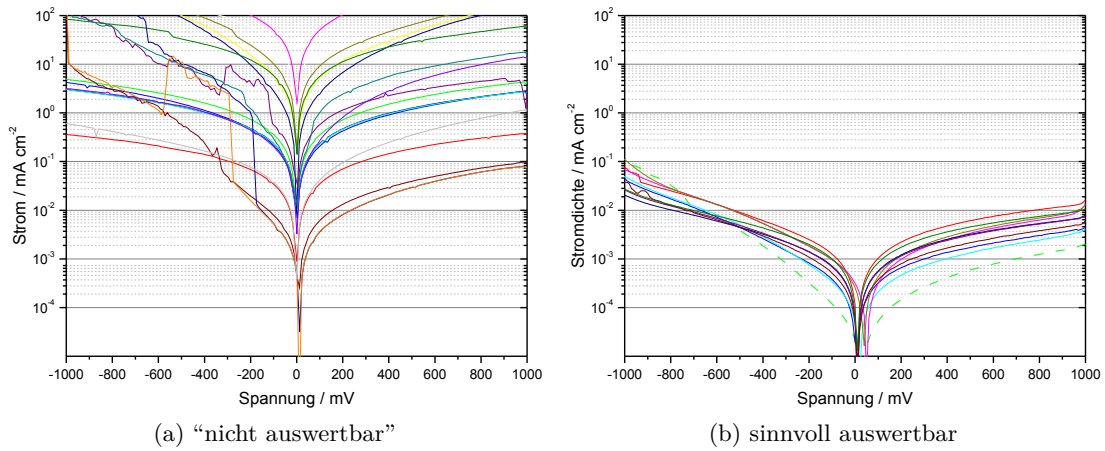


Abbildung 6.5: Semilogarithmisch geplottet Strom-Spannungskennlinien von kompakten ZnO-Schichten aus jeweils derselben Herstellungsmethode. Beispielfhaft Sputter (ZnO:Al) für Herstellungsmethoden die aufgrund von starker Streuung und symmetrischen Kurvenverlauf nicht ausgewertet wurden (a) und KCl für Herstellungsmethoden deren Kurvenverläufe untereinander vergleichbar waren und deren Kenngrößen bestimmt wurden (siehe Tabelle 6.1) (b). Ausreißer (grün gestrichelt) wurden nicht berücksichtigt.

(Pre-Elektrolyse). Das Sperrverhalten ist mit $6,00 \cdot 10^{-4} \text{ mA cm}^{-2}$ besser als mit allen anderen Herstellungsmethoden. Trotz geringer Statistik für die Herstellungsmethode H_2O_2 (Pre-Elektrolyse) aufgrund der Probleme beim Transfer (siehe Abschnitt 6.2), ist dieser niedrige Wert bemerkenswert. Von allen gemessenen Zellen konnten ansonsten nur für eine Zelle aus KNO_3 , eine aus H_2O_2 (10 nm ZnO:Al) und zwei aus der ähnlich sperrenden Herstellungsmethode KCl ein vergleichbar geringer Sperrstrom beobachtet werden.

Aus den Werten für die Gleichrichtung in Tabelle 6.1 geht hervor, dass für Abscheidungen, in denen H_2O_2 involviert war, eine stärkere Gleichrichtung zu beobachten ist. Eine Ausnahme bilden die Herstellungsmethoden mit schlechter Aktivierung des FTO-Substrats (H_2O_2 Piranhawasser und Argonreaktivsputtern). Mit H_2O_2 (Argonreaktivsputtern) hergestellte Schichten zeigen kaum gleichrichtendes Verhalten. Die mit H_2O_2 (Piranhawasser) liegen ebenfalls deutlich unter den erreichten Werten für die anderen Herstellungsmethoden mit H_2O_2 , jedoch höher als die Referenzschicht. Für die Abscheidung mit LiClO_4 , der eine geringe Menge H_2O_2 zugegeben wurde, konnte ein deutlich stärkerer gleichrichtender Charakter als für die gleiche Abscheidung ohne H_2O_2 beobachtet werden. Die Herstellungsmethoden Nitrat, H_2O_2 (Argonreaktivsputtern), LiClO_4 und KNO_3 und auch die Referenzschicht aus TiO_2 haben die geringste Gleichrichtung.

ZnO-Schichten aus KCl haben von den elektrochemischen Abscheidungen ohne H_2O_2 das beste gleichrichtende Verhalten. Die Verwendung von H_2O_2 steigert das gleichrichtende Verhalten deutlich. Sowohl die $\text{LiClO}_4 + 2,5 \text{ mM } \text{H}_2\text{O}_2$ -Schicht als auch die Schichten aus der “echten” Abscheidung mit H_2O_2 (H_2O_2 mit 10 nm ZnO:Al oder Pre-Elektrolyse) zeigen das stärkste gleichrichtende Verhalten.

Für die Schichten im oberen Teil der Tabelle 6.1 (mit Ausnahme der beiden weniger guten H_2O_2 -Methoden mit den Vorbehandlungen Piranhawasser und Argonreaktivsputtern), wurde ein Maß für die Spannung definiert, ab der die Stromdichte in Durchlassrichtung deutlich größer als die Stromdichte in Sperrrichtung wird. Die asymptotische Annäherung der Stromdichte in Durchlassrichtung an eine Gerade wurde näherungsweise durch die Steigung zwischen $-1,5 \text{ V}$ und $-1,4 \text{ V}$ angenommen. Mit der durch diese Steigung beschriebenen Gerade wurde der Schnittpunkt mit der x-Achse gebildet. Der Schnittpunkt wird im Folgenden Schwellspannung genannt.

Die bestimmte Schwellspannung für die TiO_2 -Referenzschicht liegt mit -660 mV deutlich niedriger als für die ZnO Herstellungsmethoden. Folglich fließen für die ZnO Herstellungsmethoden erst bei höheren Spannungen große Ströme. Eine Ausnahme hiervon bildet Nitrat, das im Verhältnis zu den anderen Herstellungsmethoden eine niedrige Gleichrichtung und hohen Sperrstrom besaß. Ein deutlicher Unterschied in der Schwellspannung besteht, ähnlich wie bei der Gleichrichtung, zwischen den Herstellungsmethoden mit und ohne H_2O_2 . Während die Methoden mit H_2O_2 im Mittel im Bereich um -950 mV liegen, wird für die anderen Methoden eine um 200 bis 300 mV negativere Schwellspannung erreicht. Über den Einfluss dieser Kenngröße auf eine aus diesen Schichten erstellte Solarzelle kann aufgrund der komplexen Zusammenhänge keine definitive Aussage getroffen werden. Generell kann festgehalten werden, dass für eine hohen Serienwiderstand niedrigere Photoströme fließen würden. Aufgrund der niedrigeren Idealitätsfaktoren (siehe Tabelle 6.2) für H_2O_2 scheint es jedoch trotz höherer Schwellspannung als unwahrscheinlich, dass der Serienwiderstand im Vergleich zu TiO_2 , mit niedrigerer Schwellspannung, ebenfalls höher ist. Daher muss sich eine hohe Schwellspannung nicht negativ auf eine Solarzelle auswirken.

In Abbildung 6.6 (a) wurde jeweils eine repräsentative Strom-Spannungskurve der Herstellungsmethoden aus Tabelle 6.2 ausgewählt und den anderen Methoden gegenüber gestellt. Die unterschiedlichen gleichrichtenden Eigenschaften der ZnO-Schichten spiegeln sich in den Verläufen der Strom-Spannungskennlinien wider. Trotz der niedrigsten Sperrströme zeigen beide Herstellungsmethoden aus H_2O_2 die höchsten Ströme bei $-1,5 \text{ V}$.

Die gemessene Stromdichte in Durchlassrichtung der TiO_2 -Referenzschichten ist im Vergleich zu den gezeigten Werten an identisch hergestellten Schichten, die gegen Ende dieser

Herstellungsmethode	Schwellspannung / mV	Idealitätsfaktor
TiO ₂ (Referenz)	-660 ± 37	n/b
KCl	-1260 ± 55	5,8
LiClO ₄	-1120 ± 36	11,3
LiClO ₄ + 2.5mM H ₂ O ₂	-976 ± 55	n/b
KNO ₃	-1230 ± 40	8,1
H ₂ O ₂ (Pre-Elektrolyse)	-1009 ± 34	3,8
H ₂ O ₂ (10 nm ZnO:Al)	-933 ± 144	2,9
Nitrat	-542 ± 135	n/b

Tabelle 6.2: Die Mittelwerte der Schwellspannung als Maß für den Einknickpunkt der Kennlinien für die in Tabelle 6.1 besten Herstellungsmethoden und der für die gezeigten Strom-Spannungskurven aus Abbildung 6.6 (a) bestimmte Idealitätsfaktor (b).

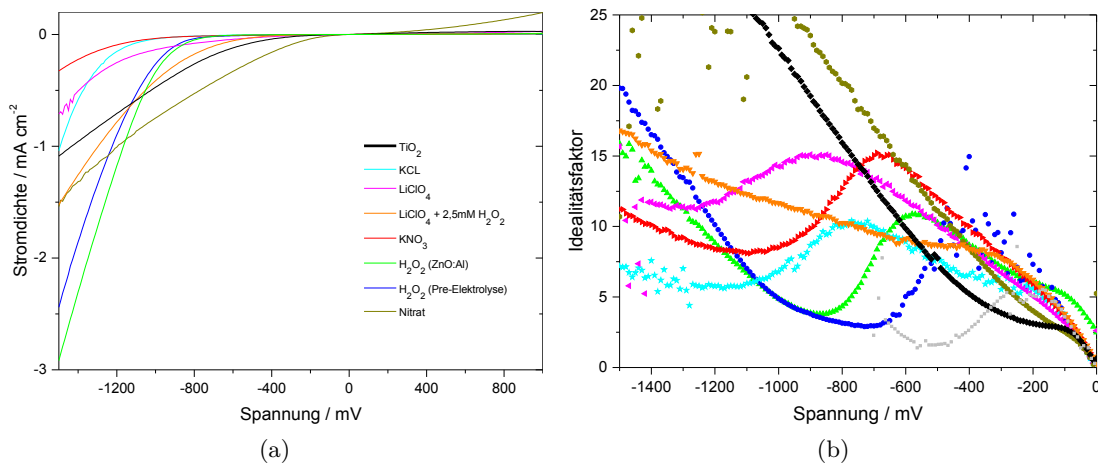


Abbildung 6.6: Repräsentative Strom-Spannungskennlinien der nach der Auswertung der Kenngrößen (Tabelle 6.1) besten Herstellungsmethoden für kompakte ZnO-Schichten (a) und der zugehörige Plot zur Bestimmung der Idealitätsfaktoren (b). In grau der Idealitätsfaktor-Plot für eine farbstoffsensibilisierte Solarzelle mit Elektrolytkontakt (EC/ZnO(ClO₄⁻)), siehe Abschnitt 5.2).

Arbeit in [180] veröffentlicht wurden, um über eine Größenordnungen niedriger. Dies ist ein Hinweis auf einen vergleichsweise hohen Serienwiderstand für die in dieser Arbeit gemessenen TiO₂-Referenzschichten und folglich für alle hergestellten Proben. Der hohe Serienwiderstand wurde aufgrund der gewählten Parameter zum Aufbringen des spiro-OMeTADs bewusst toleriert, um Kurzschlüsse sicher auszuschließen. Ein hoher zusätz-

licher Serienwiderstand verändert nicht die vergleichende Bewertung der Herstellungsmethoden, da dieser für alle Herstellungsmethoden als identisch anzunehmen ist. Dieser würde jedoch die geringen absoluten Ströme in Durchlassrichtung erklären.

Im Folgenden sollen die Eigenschaften der ZnO-Schichten aus den Herstellungsmethoden genauer anhand der Beschreibung als Diode betrachtet werden, woraus auch der Serienwiderstand abgeschätzt werden kann. Zur Beschreibung der Kennlinienverläufe wurde das Modell einer Diode mit Serien- und Shuntwiderstand (Schaltbild in Abbildung 2.10) gewählt. Es wurde für die weitere Betrachtung $J_{Ph} = 0$ gesetzt, da die Messung im Dunkeln stattfand und zudem kein Sensibilisator auf der ZnO-Oberfläche angebunden war. Einen großen Einfluss auf den Kurvenverlauf hat der Idealitätsfaktor. Daher wurde zunächst versucht, diesen vorab zu bestimmen. Der Plot zur Bestimmung der Idealitätsfaktoren der unterschiedlichen Herstellungsmethoden ist in Abbildung 6.6 (b) gezeigt und die daraus ermittelten Werte in Tabelle 6.2. Es wurde angenommen, dass die Kurven über die Shockley-Gleichung (Gleichung (2.7)) beschrieben werden können. Diese wurde nach dem Idealitätsfaktor n_{id} umgestellt und über die Spannung geplottet. Für eine ideale Diode wird der Idealitätsfaktor bei niedriger Spannung durch den Shuntwiderstand dominiert und ist dort zunächst hoch. Bei höherer Spannung sinkt der Idealitätsfaktor wieder ab und bleibt konstant. Für eine reale Diode mit Serienwiderstand bildet sich jedoch nur ein Plateau/Minimum aus, dessen Wert für den Idealitätsfaktor angenommen wird. [181] Für die gemessenen Kennlinien wurde für Nitrat, $\text{LiClO}_4 + 2,5 \text{ mM H}_2\text{O}_2$ und TiO_2 kein Plateau gefunden. Deshalb sind diese in Tabelle 6.2 mit "n/b" für nicht bestimmbar gekennzeichnet. Für die anderen Herstellungsmethoden wurde jeweils das Minimum der näherungsweise gebildeten Plateaus als Idealitätsfaktor bestimmt. Für die Herstellungsmethoden mit H_2O_2 konnten die niedrigsten Idealitätsfaktoren mit 2,9 (10 nm ZnO:Al) und 3,8 (Pre-Elektrolyse) bestimmt werden. Danach folgt KCl mit einem Idealitätsfaktor von 5,8. Alle weiteren Idealitätsfaktoren, die bestimmt werden konnten, liegen deutlich darüber. Zum Vergleich wurde für eine farbstoffsensibilisierte Solarzelle mit Elektrolytkontakt vom Typ EC/ZnO(ClO_4^-) (siehe Abschnitt 5.2) der Idealitätsfaktor bestimmt. Es wurde die gemessene Dunkelkennlinie von 0,1 V bis $-0,7 \text{ V}$ für die Bestimmung verwendet. Daraus ergibt sich ein Idealitätsfaktor von 1,6. Die graue Kurve in Abbildung 6.6 (b) zeigt den zugehörigen Plot.

Im Weiteren wird die Zelle vom Typ EC/ZnO(ClO_4^-) und die Herstellungsmethode H_2O_2 (10 nm ZnO:Al) vergleichend betrachtet. H_2O_2 (10 nm ZnO:Al) wurde gewählt, da für diese ZnO-Schicht der niedrigste Idealitätsfaktor bestimmt wurde. Mit zunehmenden Idealitätsfaktor konnte die zugehörige I/U-Kennlinie schlechter durch das Diodenmodell mit Serien- und Shuntwiderstand beschrieben werden. Des Weiteren war diese Herstellungs-

methode im Vergleich zur Herstellungsmethode H_2O_2 (Pre-Elektrolyse) reproduzierbarer. Der Photostrom wurde auf $J_{\text{Ph}} = 0$ gesetzt und die zuvor bestimmten Idealitätsfaktoren verwendet. Der Dunkelsättigungsstrom J_0 , der Serienwiderstand R_s und der Shuntwiderstand R_{sh} wurden durch manuelle Parametervariation bestimmt. In Abbildung 6.7 sind jeweils die gemessene Kennlinie (blau) und die simulierte Kennlinie (grün) semilogarithmisch geplottet. Die Kennlinien können sowohl für $\text{EC}/\text{ZnO}(\text{ClO}_4^-)$ als auch für H_2O_2 (10 nm $\text{ZnO}:\text{Al}$) gut durch das Modell beschrieben werden. Für H_2O_2 (10 nm $\text{ZnO}:\text{Al}$) ergeben sich die Werte $J_0 = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mA cm}^{-2}$, $R_{\text{sh}} = 1,2 \cdot 10^5 \Omega$ und $R_s = 150 \Omega$, und für $\text{EC}/\text{ZnO}(\text{ClO}_4^-)$ $J_0 = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mA cm}^{-2}$, $R_{\text{sh}} = 8 \cdot 10^4 \Omega$ und $R_s = 10 \Omega$.

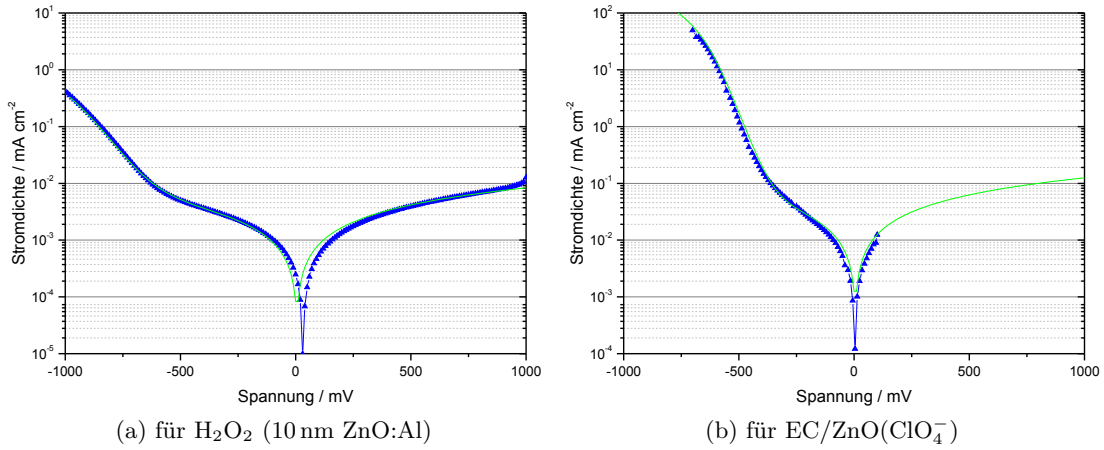


Abbildung 6.7: Jeweils die gemessenen Kennlinie (blau) von der charakterisierten Herstellungsmethode H_2O_2 (10 nm $\text{ZnO}:\text{Al}$) (a), die in Abbildung 6.6 geplottet wurde, und einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle vom Typ $\text{EC}/\text{ZnO}(\text{ClO}_4^-)$ (b) mit denen über Shockley angefitzten Kurven (grün).

Für H_2O_2 (10 nm $\text{ZnO}:\text{Al}$) ist der abgeschätzte Serienwiderstand mit 150Ω wie Anfangs angenommen relativ hoch und liegt eine Größenordnung über der $\text{EC}/\text{ZnO}(\text{ClO}_4^-)$ -Zelle, die einen Serienwiderstand von 10Ω hat. Der Widerstand der $\text{EC}/\text{ZnO}(\text{ClO}_4^-)$ -Zelle ist in guter Übereinstimmung mit denen über die elektrochemische Impedanz unter Anwendung des Transmissionline-Model ermittelten Widerstände. Der für die Zellen in Abschnitt 5.2 ermittelte Widerstand beträgt im Mittel $(12,67 \pm 2,67) \Omega$.

Der hohe Serienwiderstand von H_2O_2 (10 nm $\text{ZnO}:\text{Al}$) im Vergleich zu der $\text{EC}/\text{ZnO}(\text{ClO}_4^-)$ -Zelle ist auf die präparationsbedingte dicke Lochleiterschicht zurückzuführen und sollte sich für dünnere Lochleiterschichten annähern. Aufgrund der gleichen Präparationsbedingungen für den Lochleiter ist der hohe Serienwiderstand in allen gemessenen Zellen vorhanden. Folglich erklärt dies die für TiO_2 -Referenzschichten gemessen niedrigeren Strom-

dichten in Durchlassrichtung im Vergleich zu den Stromdichten aus [180]. Aufgrund des hohen ermittelten Serienwiderstands folgt auch für die anderen Herstellungsmethoden, dass die gemessenen Stromdichten niedriger sind als sie mit einer angepassten Schichtdicke des spiro-OMeTADs wären.

Der Shuntwiderstand von EC/ $\text{ZnO}(\text{ClO}_4^-)$ ist im Vergleich zu H_2O_2 (10 nm ZnO:Al) etwas geringer. Da der Lochleiter ein deutlich empfindlicheres Maß für Risse und Löcher ist, bedeutet dies, dass durch die Herstellungsmethode H_2O_2 (10 nm ZnO:Al), und Methoden mit vergleichbarem Sperrverhalten und gleichrichtendem Charakter, geeignete ZnO-Schichten zur Kontakteinstellung hergestellt werden können.

Bei einer Betrachtung der Ergebnisse im Zusammenhang, stellt sich heraus, dass mit der elektrochemischen Abscheidung verschiedene Methoden gefunden wurden, um besser sperrende Schichten herzustellen als die TiO_2 -Referenzschicht. Aufgrund der sehr hohen Schwellspannungen für die elektrochemisch abgeschiedenen ZnO-Schichten könnte die Verschiebung einen positiven Einfluss haben, wenn in den Solarzellen dadurch ein höhere Photostrom ohne Veränderung der Leerlaufspannung, flösse.

7 Einstellung der ZnO-Porenstruktur für spiro-OMeTAD

Die Zugänglichkeit der Poren für den Lochleiter spiro-OMeTAD ist die Voraussetzung um die sensibilisierte ZnO-Oberfläche gut zu benetzen und darüber den Farbstoff effizient zu regenerieren. Die Porengröße, die mit dem strukturdirigierenden Agens EosinY erhalten wird (5 bis 7 nm, vergleiche Abbildung 7.9 (b)), liegt deutlich unter der für den Lochleiter spiro-OMeTAD in TiO₂-basierten Festkörpersolarzellen verwendeten Porengröße von 20 bis 30 nm. Aus diesem Grund wurden verschiedene Methoden zur Verbesserung der Zugänglichkeit der nanoporösen ZnO-Oberfläche untersucht.

7.1 Variation der Zinksalze

Mit den unterschiedlichen Elektrolyt/Zinksalz-Kombinationen, mit denen kompakte ZnO-Schichten mit unterschiedlichen Wachstum und Kontaktverhalten hergestellt werden konnten (siehe Abschnitt 6.1 und 6.5), wurde auch der Effekt auf die Porosität untersucht. Die Abscheidungen wurden wie in Abschnitt 3.2 beschrieben durchgeführt. Als strukturdirigierendes Agens wurde 50 μ M EosinY eingesetzt und die Parameter der Abscheidung waren 600 s bei -1060 mV für die kompakte Schicht und 1200 s bei -960 mV für die poröse Schicht. Die Konzentration des Leitsalzes im Elektrolyten und das für die Abscheidung benötigte Zinksalz wurden unverändert bei 0,1 M, bzw. 5 mM belassen. Nur das Leitsalz des Elektrolyten und das Zinksalz wurden verändert.

In Abbildung 7.1 sind REM-Aufnahmen der abgeschiedenen ZnO-Schichten mit unterschiedlichen Zinksalzen gezeigt. Es ist zu erkennen, dass die Struktur für die mit den Zinksalzen KCl, LiClO₄, KClO₄ und KNO₃ abgeschiedenen ZnO-Schichten identisch ist und der aus der Literatur bekannten Struktur für poröses ZnO, abgeschieden mit EosinY aus KCl, entsprechen. [33] Aufgrund der identischen Strukturen scheint der Einfluss des strukturdirigierenden Agens EosinY deutlich höher als die gewählte Kombination aus Elektrolyt und Zinksalz zu sein. Veränderungen, wie sie durch das Zinksalz bei kompakten ZnO-Schichten festgestellt wurden (siehe Abschnitt 6.1), konnten daher bei den

nanoporösen ZnO-Schichten nicht wiedergefunden werden. Ausgenommen davon sind die Zinksalze KCH_3COO und KSO_4 . Für diese wurden Strukturen gefunden die sich deutlich von den anderen unterscheiden, was aufgrund der Ergebnisse mit den kompakten ZnO-Schichten anzunehmen war. Die ZnO-Schicht mit KCH_3COO wirkt wie stark zerschnitten und hat stellenweise eine zumindest ähnliche poröse Struktur wie die aus KCl abgeschiedene ZnO-Schicht. Eine Verbesserung könnten, wie bei den kompakten Schichten, höhere Konzentrationen bewirken. [172, 173] Die Abscheidungen mit KSO_4 resultierten in einem plättchenartigen Wachstum, das kaum porös ist. Dies kann an der kompakten Struktur in den REM-Aufnahmen gesehen werden und wird durch die geringe Farbtintensität nach der Abscheidung bestätigt. Darüber hinaus ist ungeklärt, ob die gewachsene Schicht tatsächlich ZnO oder beispielsweise Zinkhydroxid ist.

7.2 Natriumlaurylsulfat

Für das strukturdirektierende Agens Natriumlaurylsulfat (Sodium dodecyl sulfate, SDS) wurde gezeigt, dass es durch die Eigenschaft sich selbst zu assoziieren die Möglichkeit schafft poröse Schichten elektrochemisch herzustellen und zu kontrollieren. [182, 183] Weitere Untersuchungen zeigten, dass sich zwei verschiedene ZnO-Phasen in Abhängigkeit zur Konzentration im Vergleich zur kritischen Mizellenkonzentration (critical micelle concentration, cmc) und Abscheidendauer ausbilden. Zum einen bildet sich die üblicherweise bekannte lamellare Struktur und zum anderen eine nanopartikuläre ZnO-Phase mit Nanokristallen im Bereich von 20 bis 50 nm aus. [184–186] Der Übergang von der lamellaren zur nanopartikulären ZnO-Phase konnte, wie auch bei den Abscheidungen mit unterschiedlichen Zeiten (Abbildung 7.2) in dieser Arbeit, innerhalb einer Abscheidung beobachtet werden. Der Übergang erfolgt dabei durch ein blasenartiges Wachstum der nanopartikulären ZnO-Phase unter der zuvor abgeschiedenen lamellaren Phase. [187] Beide ZnO-Phasen, vor allem die zunächst abgeschiedene lamellenartige Struktur, sind für einen Lochleiter deutlich besser zugänglich als mit EosinY abgeschiedenes ZnO. Auch die später wachsende nanopartikuläre Struktur hat mit Poren größer als 8 nm [187] bessere Voraussetzungen für das Eindringen des Lochleiters als mit EosinY abgeschiedene Schichten.

Mittels dieser Erkenntnisse wurde versucht eine Abscheidung von porösem ZnO mit SDS zu finden, die gleichermaßen reproduzierbar wie mit EosinY ist, jedoch eine für den Lochleiter besser angepasste Porosität besitzt. Mit der Standard-Abscheidemethode aus Abschnitt 3.2 wurde zunächst eine kompakte ZnO-Schicht für 600 s bei einem Potential von -1060 mV abgeschieden. Die Abscheidung der porösen Schicht erfolgte mit unterschied-

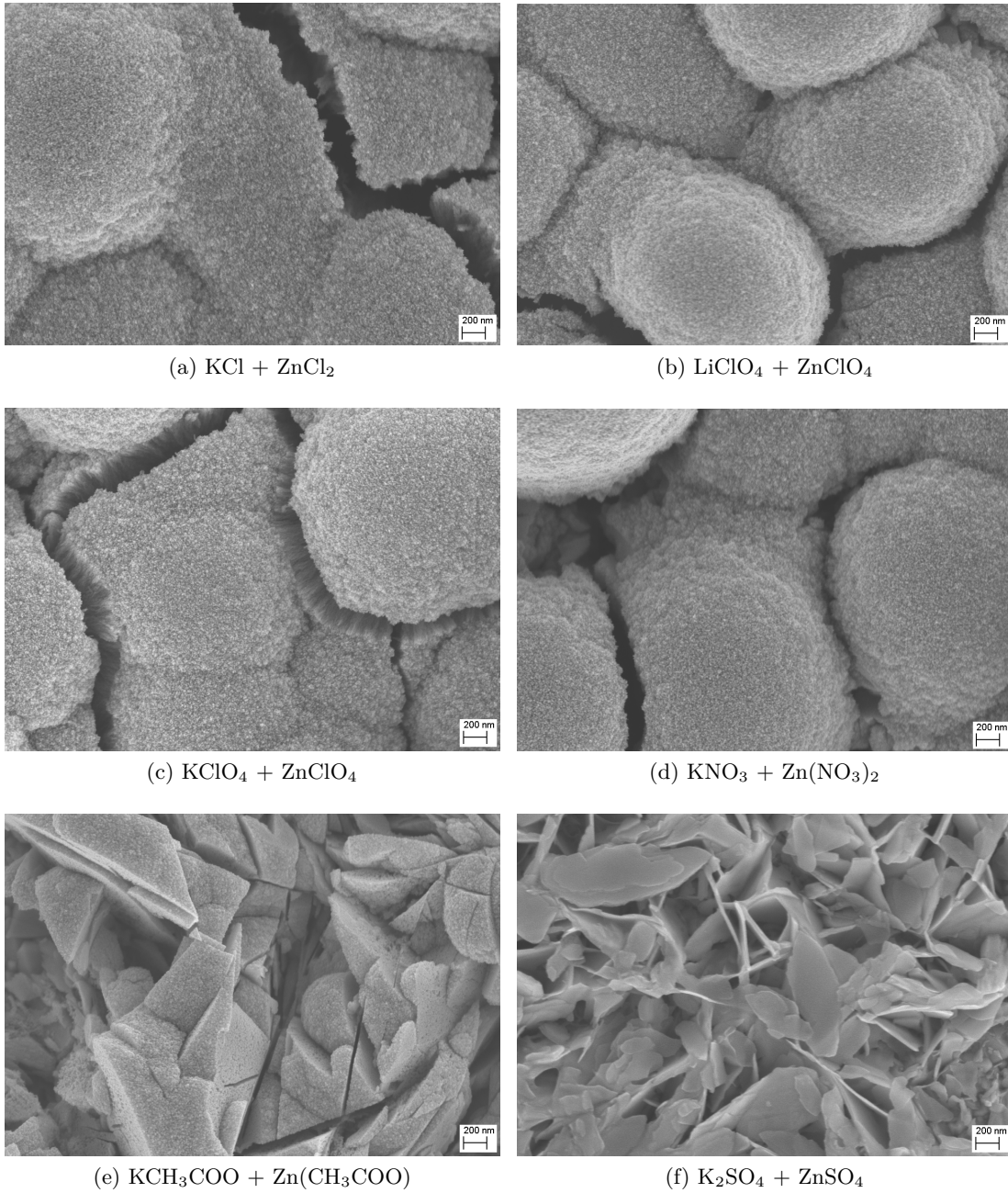


Abbildung 7.1: REM-Aufnahmen von elektrochemisch sauerstoffbasierten Abscheidungen nanoporöser ZnO-Schichten mit 50 μM EosinY und unterschiedlichen Elektrolyt/Zinksalz-Konzentrationen.

lichen Parametern. In Abbildung 7.2 sind REM-Aufnahmen für die Abscheidung mit 600 μM SDS und Abscheidedauern von 400 bis 1200 s gezeigt. Bei einer Abscheidedauer

von 400 s ist überwiegend eine gleichmäßig gewachsene ZnO-Schicht mit lamellarer Struktur zu erkennen. Mit zunehmender Abscheidedauer entstehen blasenförmige Strukturen, die nach 1200 s fast vollständig zusammengewachsen sind. Vergleicht man die blasenförmigen Strukturen mit den berichteten Strukturen in [187] lässt sich schlussfolgern, dass dies das oben beschriebene Wachstum der nanopartikulären Struktur ist. Diese wächst unterhalb der lamellaren Struktur und hebt diese dadurch an.

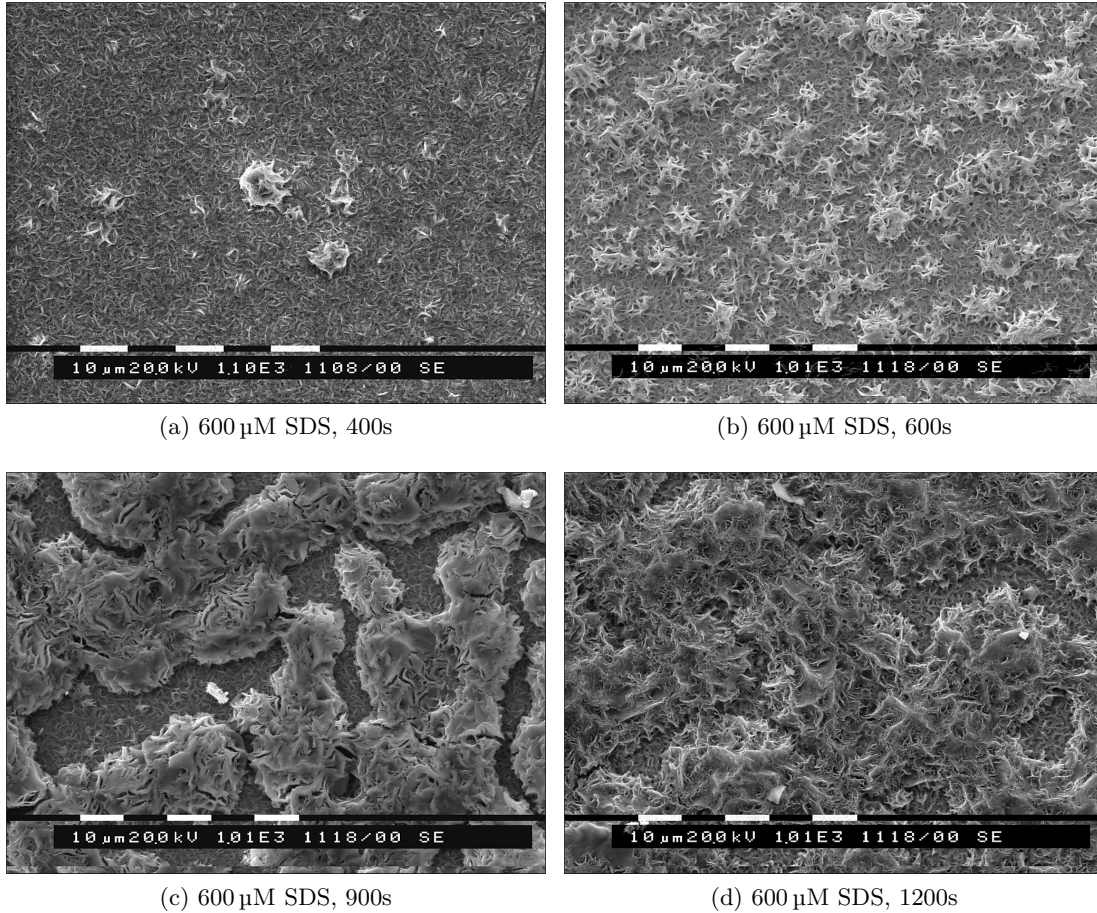


Abbildung 7.2: REM-Aufnahmen von elektrochemisch sauerstoffbasierten Abscheidungen von nanoporösen ZnO-Schichten mit 600 μM SDS bei unterschiedlichen Abscheidedauern.

Die abgeschiedenen ZnO-Schichten waren äußerst instabil und schlecht anhaftend. Die ZnO-Schichten mit kürzeren Abscheidedauern, bevor die nanopartikuläre die laminare Phase unterwächst, hafteten etwas besser als die ZnO-Schichten mit längeren Abscheidedauern. Dennoch reichte das Entlangstreichen mit einem Taschentuch, um große Teile der Schicht zu lösen. Teilweise löste sich die Schicht allein durch das Trocknen an Luft. In

Abbildung 7.3 ist eine sehr inhomogene und zerbröckelnde ZnO-Schicht mit 600 μM SDS unmittelbar nach der Abscheidung gezeigt, wie sie regelmäßig beobachtet werden konnte.

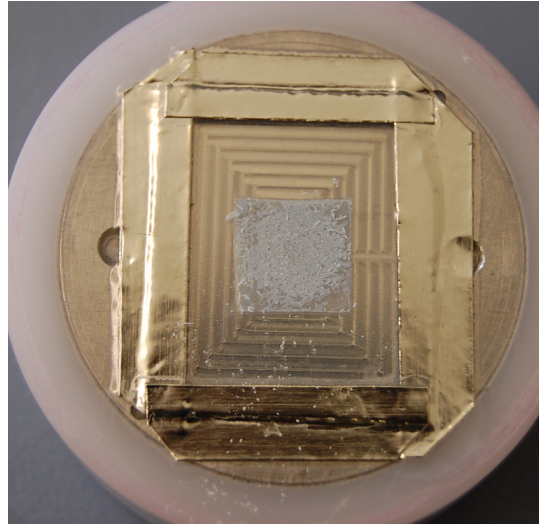


Abbildung 7.3: Bild einer mit 600 μM SDS abgeschieden ZnO-Schicht im Probenhalter unmittelbar nach der Abscheidung. Die quadratische Fläche in der Mitte stellt die Abscheidefläche des mit SDS abgeschiedenen ZnO dar, dass stark abbröckelt.

Es wurde versucht über die Veränderung der Abscheideparameter eine stabilere ZnO-Schicht zu erhalten und dabei die poröse Struktur nicht grundlegend zu verändern. Zunächst wurde versucht durch eine Variation der Konzentration die Stabilität der Struktur zu verändern. Bei Konzentrationen von 200 μM und niedriger konnte kaum ein strukturbildender Einfluss des SDS gesehen werden. Bei 300 μM wurde bei einer Abscheidedauer von 600 s ebenfalls nur ein geringer Einfluss des SDS in den REM-Aufnahmen beobachtet (Abbildung 7.4 (a)). Eine Verlängerung der Abscheidedauer führte zu einem stärker ausgeprägten lamellaren Wachstum (Abbildung 7.4 (b)). Trotz der etwas kompakter wirkenden Struktur konnte jedoch keine Verbesserung der Schichtstabilität festgestellt werden.

Im Folgenden wurde untersucht, ob Einflüsse wie das Material der Gegenelektrode (Zink oder Platin), das Substrat (gesputtertes Silber, Silberdraht oder FTO-Substrat), ein verändertes Abscheidopotential (-860 mV , -960 mV oder -1060 mV), oder eine galvanostatische Abscheidung zu besser anhaftenden Schichten führt. Dennoch konnte keine Verbesserung der Stabilität der Filme erzielt werden. Aufgrund dessen wurde die Abscheidung von ZnO mit SDS nicht weiter für den Einsatz in Festkörpersolarzellen untersucht.

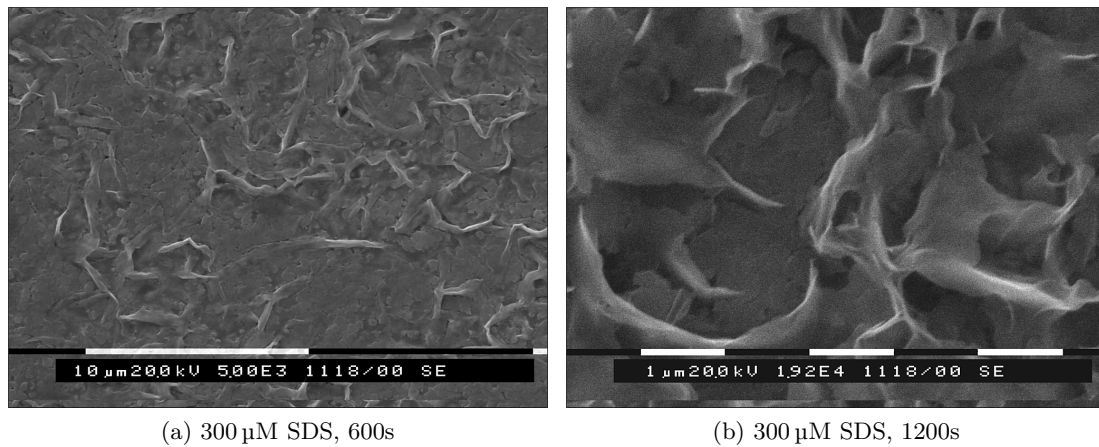


Abbildung 7.4: REM-Aufnahmen von elektrochemisch sauerstoffbasierten Abscheidungen von nanoporösen ZnO-Schichten mit 300 μ M SDS bei unterschiedlichen Abscheidedauern.

7.3 Natriumdodecylbenzolsulfonat

Das strukturdirigierenden Agens Natriumdodecylbenzolsulfonat (Sodium dodecylbenzenesulfonate, NaDBS) wurde in Zusammenarbeit mit Magnus Schäfer parallel zu den Abscheidungen mit SDS untersucht [188]. Das Wachstum von ZnO mit NaDBS stellte sich bei einem Screening von Anke Witzky [189] als türmchenartige Struktur heraus, deren Abstände als sehr gut zugänglich für Lochleiter erschienen (siehe Abbildung 7.5) und darüber eine interessante Grundlage für eine gut zugängliche Struktur bildete.

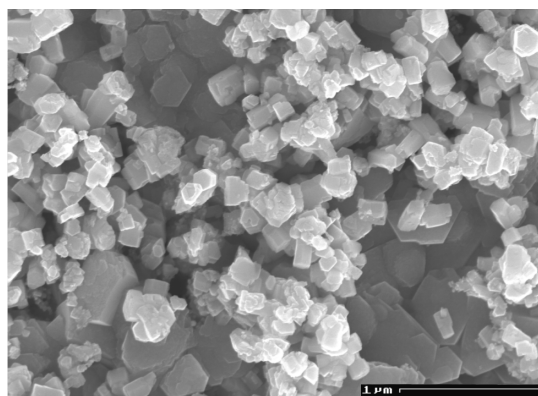


Abbildung 7.5: REM-Aufnahme einer mit NaDBS abgeschiedenen ZnO-Schicht. (modifiziert aus [189])

In den Untersuchungen zeigte sich jedoch, dass die abgeschiedenen Schichten den mit SDS hergestellten Schichten sehr ähnlich waren. Die von Anke Witzky gefundene Struk-

tur konnte trotz umfangreicher Parametervariation nicht beobachtet werden. Es wurde festgestellt, dass in einem Bereich von 100 bis 300 μM NaDBS reproduzierbar lamellare ZnO-Strukturen abgeschieden werden konnten. Bei niedrigeren Konzentrationen veränderte sich die Struktur zu einer mehr kompakten Schicht und bei Konzentrationen über 500 μM wurden die Schichten deutlich instabiler, sodass diese bei der Trocknung an Luft abbröckelten. Die besten Ergebnisse wurde bei einer Konzentration von 300 μM erzielt (siehe Abbildung 7.6).

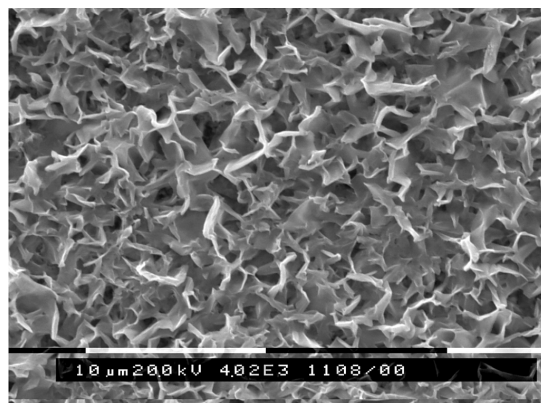


Abbildung 7.6: REM-Aufnahme einer mit 300 μM NaDBS abgeschiedenen ZnO-Schicht. (aus [188])

Die mit NaDBS abgeschiedenen ZnO-Schichten erwiesen sich als geringfügig stabiler als die mit SDS abgeschiedenen ZnO-Schichten. Dennoch erwiesen sie sich als unzureichend mechanisch stabil um sie für Festkörpersolarzellen zu nutzen und konnten aufgrund des stellenweise Ablösens nicht reproduzierbar hergestellt werden.

7.4 EosinY mit N-Dodecylpyridinium Chloride

Infolge der Wechselwirkung zwischen Tensiden und EosinY [190–192] kann das Schichtwachstum des ZnO mit dem strukturdirigierenden Agens EosinY durch die Anwesenheit eines Tensids verändert werden. Mit einem Gemisch aus EosinY und N-Dodecylpyridinium Chloride (NDPC) konnten so schwammartige ZnO-Strukturen mit Porendurchmessern im Bereich von 50 nm erzielt werden. [193] In Zusammenarbeit mit Magnus Schäfer wurde versucht diese ZnO-Struktur über die gesamte Probe homogen abzuscheiden. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Abscheidung wie sie in [193] beschrieben wurde nicht nachgestellt werden konnte. Die Schichten wiesen nach der Abscheidung nicht die angegebene rötliche Färbung auf, sondern eine grün/gelbliche Färbung. Zudem waren die ZnO-Schichten bereits makroskopisch sehr inhomogen und hafteten schlecht. [194]

Eine detaillierte Untersuchung mittels REM-Aufnahmen (Abbildung 7.7) bestätigte die Inhomogenität der abgeschiedenen ZnO-Schichten. Gleichzeitig zeigen diese auch eine starke Abweichungen zu der in [193] beschriebenen Struktur. Die feinen Poren erscheinen stärker zusammengewachsen als bei reinem EosinY (siehe Abbildung 7.1 (a)). Des Weiteren sind trichterförmige Auswölbungen und stellenweise große Aufwüchse zu erkennen, die auf eine sehr inhomogene Oberfläche schließen lassen. Folglich erschienen die so abgeschiedenen ZnO-Strukturen nicht tauglich für die Verwendung in Festkörpersolarzellen. Wegen der in den REM-Aufnahmen erkennbaren sehr unebene Oberfläche wären für Solarzellen entweder viele Kurzschlüsse mit dem Rückkontakt oder ein sehr hoher Serienwiderstand durch eine dicke spiro-OMeTAD Schicht zu erwarten.

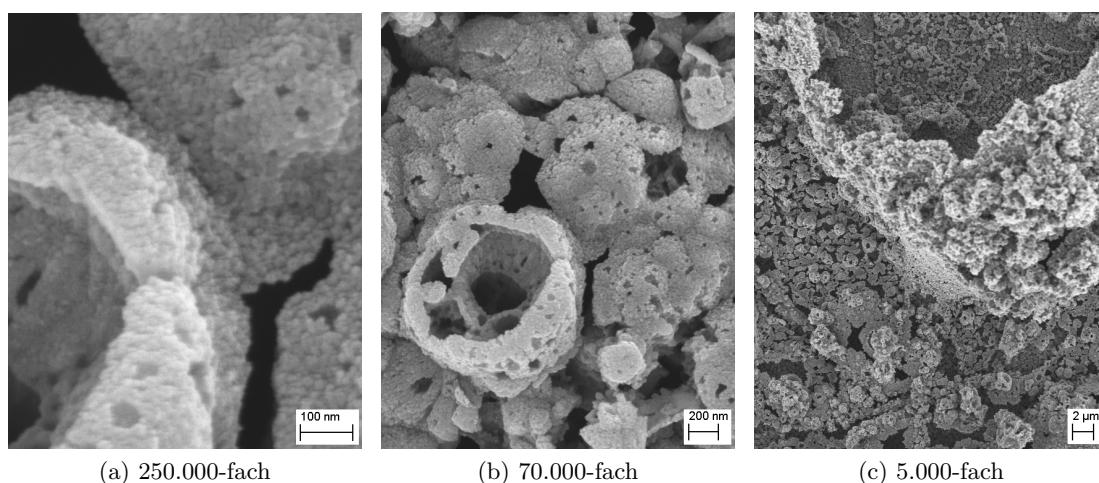


Abbildung 7.7: REM-Aufnahmen mit unterschiedlichen Vergrößerungen von abgeschiedenen ZnO-Schicht mit 30 µM EosinY und 0,1 M NDPB bei -960 mV

7.5 EosinY mit Cetyltrimethylammoniumbromid

Auf Basis der Erkenntnisse der Abscheidung mit EosinY mit NDPC (Abschnitt 7.4) wurde eine Mischung aus EosinY mit Cetyltrimethylammoniumbromid (Cetyltrimethylammonium bromide, CTAB) für die Strukturierung des ZnOs untersucht. In Zusammenarbeit mit Magnus Schäfer wurde diese Abscheidemethode etabliert (siehe auch [194, 195]). Das Screening mit CTAB Konzentrationen von 17,5 µM bis 1,75 mM bei konstanter EosinY Konzentration von 50 µM zeigte, dass bei der niedrigsten Konzentration eine geringe Veränderung der Porengröße zu beobachten war. Bei 87,5 µM wurde bereits eine deutlich weniger poröse Struktur beobachtet, die sich mit steigender Konzentration immer mehr der einer kompakten ZnO-Schicht annäherte. Zum Verständnis wurde der Effekt der Zu-

gabe von CTAB auf das Absorptionsspektrum untersucht. Bei einer Konzentration von 20 μM und 30 μM konnte zunächst ein Absinken des Absorptionsmaximums von EosinY beobachtet werden. Zudem deutet sich die Ausbildung einer Schulter bei hohen Wellenlängen an. Bei 40 μM kann diese schon deutlich wahrgenommen werden. Des Weiteren ist eine Verschiebung des Absorptionsmaximums zu beobachten. Durch weitere Erhöhung der CTAB-Konzentration wird dies fortgesetzt, bis bei Konzentrationen von über 100 μM der Peak bei längeren Wellenlänge dominiert. Die Verschiebung des Absorptionsmaximums deutet auf den zunehmenden Einschluss des EosinY in die Mizellen hin, bis bei noch höheren Konzentrationen keine freies EosinY mehr vorliegt. [190] Darauf aufbauend wurde in einem zweiten Schritt der Einfluss von CTAB Konzentrationen von 20, 25 und 30 μM auf die ZnO-Abscheidung untersucht.

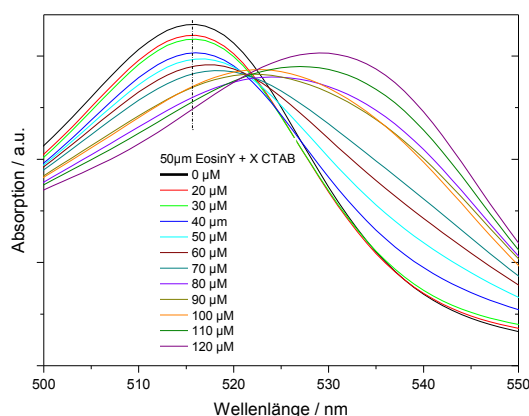


Abbildung 7.8: Veränderung der Absorptionsspektren von Lösungen mit 50 μM EosinY durch die Zugabe verschiedener CTAB-Konzentrationen. Die schwarz gestrichelte Linie zeigt das gemessene Absorptionsmaximum für eine Lösung mit 50 μM EosinY an.

Bei 30 μM wurden bereits deutliche Änderungen der ZnO-Struktur festgestellt. Neben der nanoporösen, blumenkohllartigen ZnO-Struktur konnte längliche Kristalle, die ungeordnet gewachsen sind, beobachtet werden. Aufgrund dessen scheint die Struktur im Gesamten weniger porös und unebener. Für die Abscheidungen mit einer Konzentration von 20 μM (siehe Abbildung 7.9 (a)) bzw. 25 μM wurden die besten Ergebnisse erzielt. Für beide Konzentrationen konnte eine Vergrößerung der Poren auf ungefähr 18 nm, im Vergleich zu 5 bis 7 nm nur mit EosinY, festgestellt werden. Die Durchschnittsgröße wurde dabei über die Mittelung über 40 "Kristallite" durchgeführt. Die innere Oberfläche, die mittels der Farbstoffadsorption und -Desorption ermittelt wurde, verringerte sich nur geringfügig von 7.67 auf $6,22 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ cm}^{-3}$. In Abbildung 7.9 ist ZnO-Struktur abgeschieden mit

der kombinierten Zugabe von 50 μM EosinY und 20 μM CTAB (a) im Vergleich zu einer Struktur mit nur 50 μM EosinY (b) gezeigt.

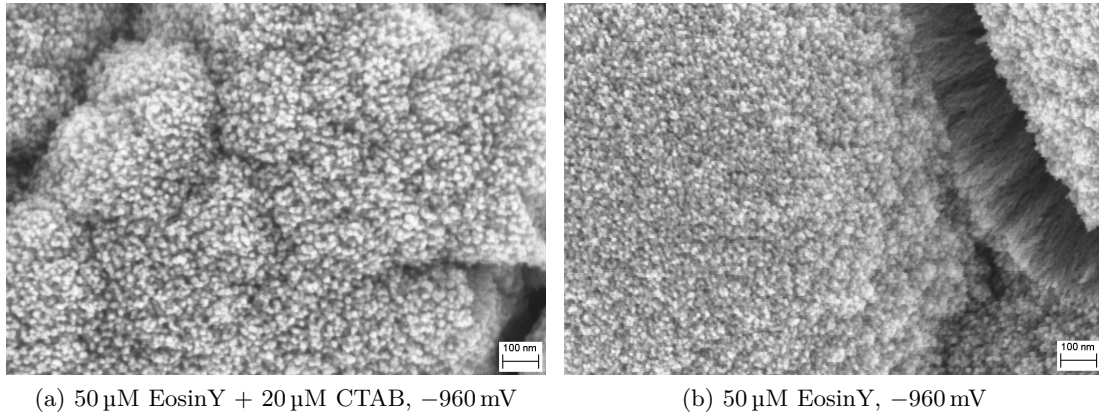


Abbildung 7.9: REM-Aufnahmen von abgeschiedenen ZnO-Schicht mit 50 μM EosinY mit 20 μM CTAB (a) und ohne die Zugabe von CTAB (b).

Aufgrund der mit der vergrößerten Porenstruktur (Abbildung 7.9 (a)) durchgeführten Experimente mit farbstoffsensibilisierten Festkörpersolarzellen und den daraus gewonnenen Erkenntnissen (beschrieben in Kapitel 8), wurde angestrebt die Poren noch weiter zu vergrößern, um eine Porenstruktur und Porengröße ähnlich der von nanopartikulären TiO_2 zu erreichen. Zum einen wurden die Auswirkungen des angelegten Potentials untersucht und zum anderen der Effekt, wenn sowohl die EosinY als auch die CTAB Konzentration erhöht wird. In Abbildung 7.10 sind REM-Aufnahmen mit den folgenden Abscheideparametern gezeigt: Zum einen wurden ZnO-Schichten mit einem nicht-reduzierenden Potential für EosinY von -750 mV einmal wie bisher mit 50 μM EosinY und 20 μM CTAB (1) und zum anderen mit einer deutlich höheren Konzentration von 300 μM EosinY und 150 μM CTAB (2) abgeschieden. Eine Abscheidung mit der erhöhten Konzentration von 300 μM EosinY und 150 μM CTAB wurde ebenfalls mit dem bisher verwendeten, reduzierenden Potential von -960 mV (3) durchgeführt. Zudem wurde ein stärker reduzierendes Potential von -1160 mV mit der Ausgangskonzentration von 50 μM EosinY und 20 μM CTAB (4) verwendet.

Bei der Verwendung des nicht-reduzierenden Potentials konnte in beiden Fällen (1 und 2, Abbildung 7.10 (a) und (b)) eine poröse ZnO-Struktur festgestellt werden, mit der größere Poren als für die zugrunde liegende Referenzprobe mit EosinY und CTAB (vergleiche mit Abbildung 7.9 (a)) erzielt wurden. Darüber hinaus scheint das ZnO etwas nadelartiger gewachsen zu sein, was tiefer gehende Poren andeutet. Die Abscheidung mit der ursprünglichen, niedrigeren Konzentration (1, Abbildung 7.10 (a)) hat dabei größere

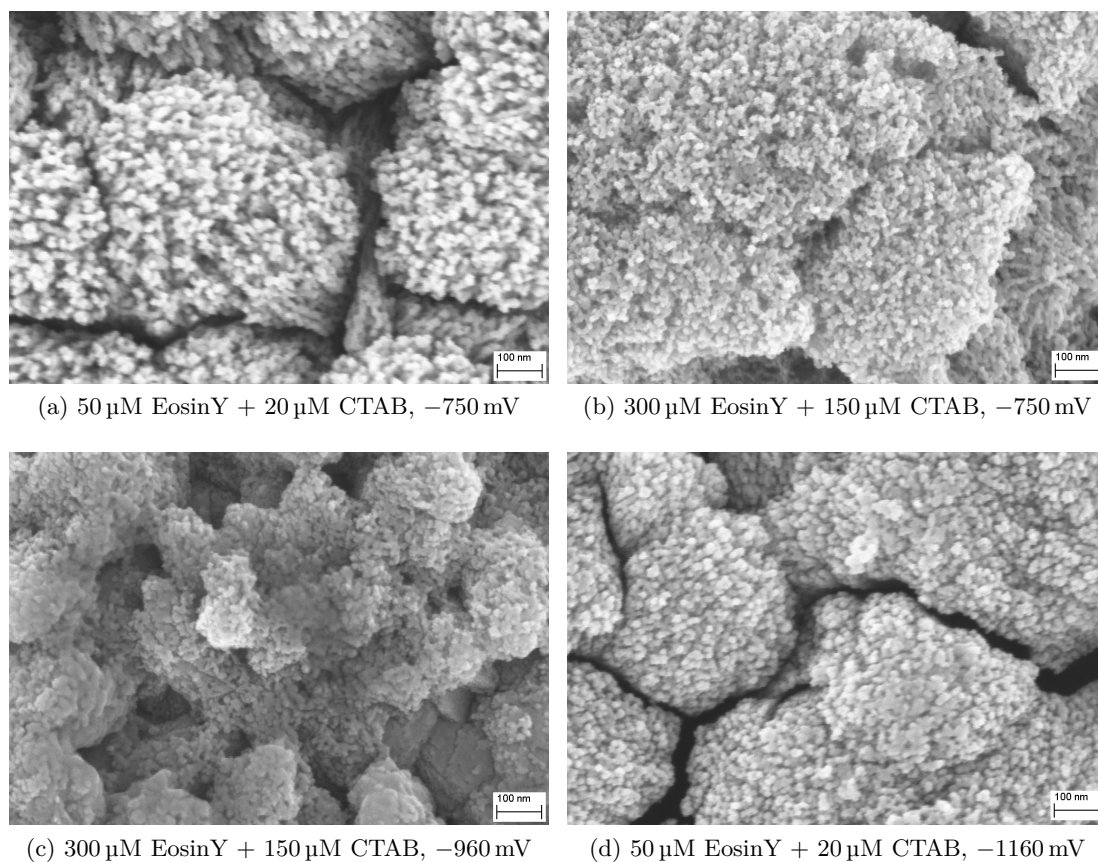


Abbildung 7.10: REM-Aufnahmen von abgeschiedenen ZnO-Schicht unter Variation des Abscheidopotentials oder der EosinY und CTAB Konzentration

Poren als die mit höheren Konzentrationen (2, b). Letztere hat nur geringfügig größere Poren als die Referenzprobe. Die Abscheidung bei einem Potential von -1160 mV (4, d) erscheint deutlich enger gewachsen, wodurch eine reduzierte Porengröße vorliegen müsste. Mit höheren Konzentrationen bei -960 mV (3, c) abgeschiedene ZnO-Schichten zeigen eine deutlich veränderte, stark zusammengewachsene Struktur. Der wenig poröse Eindruck wurde durch eine sehr geringe Farbstoffaufnahme bei der Sensibilisierung mit DN216 unterstützt.

Für die Abscheidung mit $50\text{ }\mu\text{M}$ EosinY und $20\text{ }\mu\text{M}$ CTAB mit dem nicht-reduzierenden Potential von -750 mV (1) konnten somit die größten Poren erzielt werden. Es wird angenommen, dass das nicht-reduzierende Abscheidopotential einen verstärkten Einbau von EosinY-haltigen Mizellen in den Film zur Folge hat, während die Mizellen bei reduzierenden Potentialen zerstört werden. Aufgrund dessen unterscheiden sich die Porenstruktur durch die Veränderung des Potentials. Die gewachsene ZnO-Struktur vom Abscheidetyp

(1) hat eine mittlere Porengrößen im Bereich von 20 bis 25 nm. In Abbildung 7.11 ist ein direkter Vergleich zu einer kommerziell erhältlichen nanopartikulären TiO_2 -Schicht von Solaronix gezeigt. Die hierfür verwendete nanopartikuläre TiO_2 -Paste, bzw. vergleichbare mit denselben Nanopartikelgrößen von 20 nm, wird für TiO_2 -basierte Festkörpersolarzellen verwendet. [13, 196] Der Vergleich verdeutlicht, dass die für ZnO erreichte Porengröße der von nanopartikulären TiO_2 annähernd identisch ist und somit eine gut zugängliche Struktur für den Einsatz mit dem Lochleiter spiro-OMeTAD hergestellt wurde.

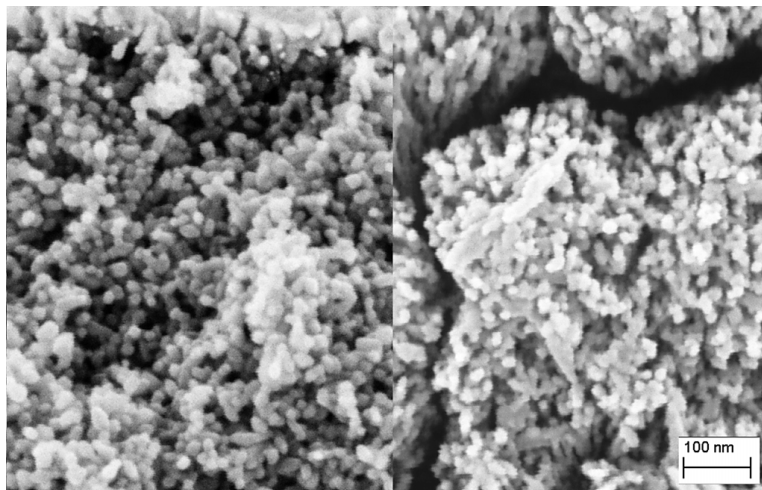


Abbildung 7.11: Zwei aneinandergesetzte REM-Aufnahmen mit gleicher Auflösung von einer nanopartikulären TiO_2 -Schicht von Solaronix (links, zur Verfügung gestellt vom TITK) und einer nanoporösen ZnO-Schicht hergestellt mit 50 µM EosinY und 20 µM CTAB bei -750 mV.

8 Effiziente ZnO-Festkörpersolarzellen mit spiro-OMeTAD

Die Grundlagen für die Realisierung von funktionierenden und effizienten farbstoffsensibilisierten Festkörpersolarzellen mit ZnO wurden durch die beschriebenen Optimierungen der elektrochemischen Abscheidungen und deren Verifizierung durch die Untersuchungen an farbstoffsensibilisierte Solarzellen mit Elektrolytkontakt gelegt. Darauf aufbauend konnte das Kontaktverhalten kompakter ZnO-Schichten mit spiro-OMeTAD untersucht werden. In Kombination mit den Untersuchungen, die zu einer vergrößerten ZnO-Porenstruktur führten, konnte eine für spiro-OMeTAD angepasste Arbeitselektrode aus ZnO erstellt werden. Im Folgenden wird die Realisierung von farbstoffsensibilisierten ZnO-Festkörpersolarzellen mit spiro-OMeTAD auf Basis der obigen Ergebnisse beschrieben. Für die Herstellung der ZnO-Schichten wurde zunächst die sauerstoffbasierte Abscheidung mit KCl der Abscheidung mit H_2O_2 vorgezogen, da diese in einem Prozessschritt erstellt werden können, ohne das Abscheidebad zu wechseln. Ein späterer Vergleich zu einer kompakten ZnO-Schicht aus H_2O_2 konnte auf Grund der festgestellten Benetzungsprobleme (siehe Abschnitt 8.2.3) und der sich daraus ergebenden Schwankungen in den Zellkennlinien nicht sinnvoll durchgeführt werden. Die kompakte und die nanoporöse ZnO-Schicht wurde wie in Abschnitt 3.2.1 beschrieben hergestellt. Die Abscheidedauer betrug 150 s bzw. 360 s. Das verwendete strukturierte Agens war eine Mischung aus EosinY und CTAB bei verschiedenen Potentialen. Für fast alle gezeigten Zellen waren dies 50 μM EosinY, 20 μM CTAB bei -960 mV (Abbildung 7.9 (a)). In Abschnitt 8.2.3 wird abweichend die weiterentwickelte ZnO-Struktur mit den größeren Poren verwendet, die mit 50 μM EosinY, 20 μM CTAB bei -750 mV (Abbildung 7.10 (a)) abgeschieden wurde.

8.1 Zeitlicher Einfluss auf die Solarzellencharakteristik

Zu Beginn wurden die Festkörpersolarzellen unmittelbar nach dem Aufdampfen des Rückkontakts vermessen. Bei wiederholtem Messen im Abstand von einigen Tagen wurden

deutliche Veränderungen der Zelleigenschaften beobachtet. Die Veränderung einer Zelle über die Zeit ist in Abbildung 8.1 exemplarisch gezeigt. In Tabelle 8.1 ist die Veränderung der Kenndaten von der direkten Messung zu der Messung nach fünf Tagen für die in Abbildung 8.1 schwarz gezeichneten Kennlinie zusammengefasst.

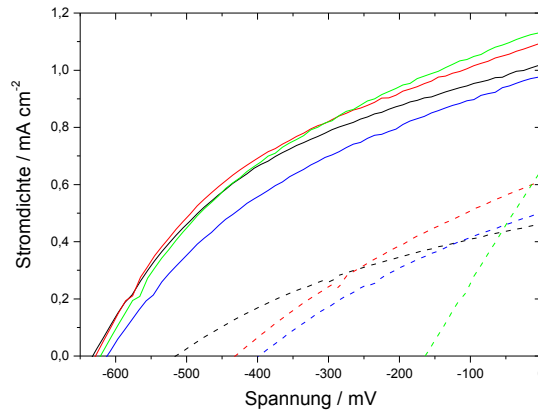


Abbildung 8.1: Hellkennlinien der Festkörpersolarzellen einer Probe (50 μM EosinY, 20 μM CTAB bei -960 mV , D149) gemessen unmittelbar nach der Präparation (gestrichelt) und nach fünf Tagen (durchgezogen).

Zeitpunkt	η / %	J_{sc} / mA cm^{-2}	V_{oc} / mV	FF
direkt	0,08	0,47	-515	0,35
+5 Tage	0,27	1,04	-632	0,42

Tabelle 8.1: Veränderung der Kenngrößen von direkter Messung zur Messung nach fünf Tagen anhand der in Abbildung 8.1 schwarz geplotteten Kennlinien.

Die sofort nach der Präparation gemessenen Zellkennlinien zeigen deutlich niedrigere Leerlaufspannungen, niedrigere Photoströme und auch schlechtere Füllfaktoren als die später gemessenen. Bei vielen Zellen wurde zudem eine größere Streuung der Kennlinien innerhalb der vier Zellen einer Probe beobachtet, wie sie exemplarisch in Abbildung 8.1 gezeigt ist. Die Stromdichte der in Tabelle 8.1 gezeigten Festkörpersolarzelle hat sich nach 5 Tagen mehr als verdoppelt. In Kombination mit der höheren Leerlaufspannung und dem höheren Füllfaktor ist die Effizienz von 0,08 % auf 0,27 % gestiegen. Um die Veränderungen über die Zeit genauer zu analysieren, wurden Festkörpersolarzellen gefertigt, die entweder wie bisher direkt nach der Präparation gemessen und dann über mehrere Tage hinweg wiederholt gemessen wurden, oder die das erste Mal nach einer Woche gemessen und anschließend ebenfalls über mehrere Tage wiederholt gemessen wurden. Die Lagerung zwischen den Messungen wurde im Dunkeln an Umgebungsluft durchgeführt.

Die Zellpräparation erfolgte wie für die Zellen in Abbildung 8.1. Abweichend wurde der Farbstoff DN216 anstelle von D149 verwendet, da eine geringere Desorption beim Aufbringen des Lochleiters beobachtet wurde.

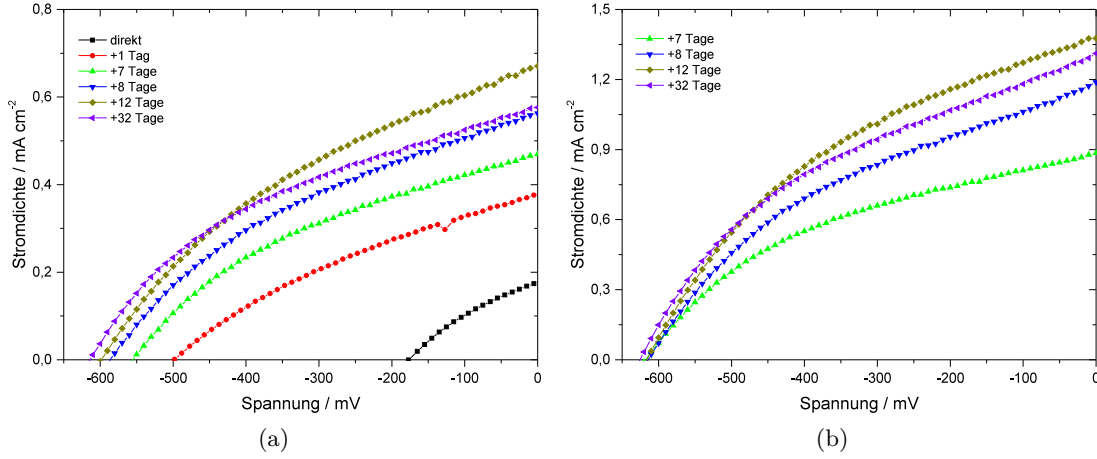


Abbildung 8.2: Hellkennlinien von Festkörpersolarzellen ($50 \mu\text{M}$ EosinY, $20 \mu\text{M}$ CTAB bei -960 mV , DN216) mit Lochleiter und dem Dotierstoff Li-TFSI gemessen nach verschiedenen zeitlichen Abständen seit der Präparation. Direkt nach der Präparation (a) und nach einer Woche (b) das erste Mal gemessen und belichtet.

In Abbildung 8.2 ist die Veränderung über die Zeit jeweils an einer Zelle die direkt gemessen wurde und an einer die erst nach einer Woche das erste mal gemessen wurde gezeigt. Für die direkt gemessene Zelle (a, schwarz) ist wie bereits in Abbildung 8.1 beobachtbar, dass die Kennlinie direkt nach der Präparation eine niedrige Leerlaufspannung und einen Kurzschlussphotostrom hat. Nach einem weiteren Tag ist der Photostrom und die Leerlaufspannung bereits deutlich gestiegen (a, rot). Im weiteren Verlauf steigt die Leerlaufspannung kontinuierlich, jedoch in geringeren Schritten, an. Die Werte der Leerlaufspannung nach 8, bzw. 32 Tagen sind mit der Zelle, die erst eine Woche nach der Präparation gemessen wurde, vergleichbar. Der Photostrom der direkt gemessenen Zellen nimmt bei diesen Messabständen jedoch bis zum 12ten Tag nach der Präparation zu (a, ocker) und fällt nach längerer Lagerung ohne Messung wieder etwas ab (a, lila). Für die Zelle vom gleichen Typ, die erst nach einer Woche das erste Mal gemessen wurde (b), bleibt die Leerlaufspannung über den Messzeitraum konstant. Der Photostrom steigt insbesondere zwischen der ersten Messung/Belichtung (b, grün) und der Messung am darauffolgenden Tag (b, blau). Auch für diese Zelle zeigt sich ein Abfall des Photostroms nach der langen Lagerung zwischen der letzten (b, lila) und der vorletzten Messung (b, ocker).

Daher kann aus den Ergebnissen geschlossen werden, dass unmittelbar nach dem Aufdampfen des Rückkontakts die Festkörpersolarzellen noch keinen stationären Zustand eingenommen haben. Für die in Abbildung 8.2 (a) gezeigte Zelle hat die Leerlaufspannung sogar nach einem Monat immer noch keinen konstanten Wert angenommen. Des Weiteren wurden einige Zellen durch eine direkte Messung irreversibel zerstört. Im Gegensatz dazu bleibt für Zellen, die das erste Mal nach einer Woche gemessen und belichtet wurden die Leerlaufspannung über die Zeit konstant. Dennoch kann eine Veränderung des Photostroms nach der ersten Messung beobachtet werden der mit den folgenden Messung ansteigt. Nach längerer Messpause sinkt dieser wieder. Die starke Veränderung des Photostroms nach der ersten Belichtung kann auf die Abhängigkeit der p-Dotierung des Lochleiters zurückgeführt werden. Für TiO_2 -Zellen wurde gezeigt, dass das für die p-Dotierung verwendete Li-TFSI den Serienwiderstand reduzieren und den Photostrom erhöhen kann. [197] Damit dies stattfindet muss einerseits Sauerstoff zur Verfügung stehen, andererseits wird die Dotierung durch Licht induziert. [67, 145] Diese Abhängigkeit der p-Dotierung zeigt sich zunächst im starken und danach verlangsamten Ansteigen des Photostroms in Abbildung 8.2 (b), nachdem die Zelle das erste Mal vermessen, bzw. belichtet wurde. Vor dieser Messung wurde die Zelle im Dunkeln gelagert. Der Abfall des Photostroms nach 32 Tagen konnte nicht geklärt werden. Dieser könnte durch eine veränderte Injektion der Ladungsträger in der Halbleiter oder durch eine Veränderung der Dotierung möglich sein. Da die Dotierung durch Licht induziert wird, wäre es möglich, dass sich die zuvor durchgeführte Dotierung durch die lange Lagerung im Dunkeln teilweise reversibel verhält.

Die großen Unterschiede der Stromdichten zwischen den beiden gezeigten Proben wurde auch generell zwischen unterschiedlichen Proben die identisch präpariert wurden beobachtet (vergleiche mit Abschnitt 8.2). Auf mögliche Ursachen wird in den folgenden Abschnitten eingegangen.

Das unterschiedliche Verhalten der Leerlaufspannung bei sofortiger und verzögerter Messung wird in einer Veränderung der Kontakteinstellungen vermutet. Wird die nominelle Austrittsarbeit des Silberrückkontakts (4,4 eV) und des FTO-Substrats (4,8 bis 5,1 eV) [198, 199] betrachtet zeigt sich ein negatives Zellpotential. Trotzdem erwies sich Silber als besserer Rückkontakt für TiO_2 basierte Festkörpersolarzellen als Gold. Dies ist entweder auf ein Fermilevel Pinning am Kontakt spiro-OMeTAD/Silber oder auf die Bildung einer dünnen Oxidschicht auf dem Silber zurückzuführen, die die Austrittsarbeit auf bis zu 5,15 eV erhöht. [198, 200]

Durch die weiteren durchgeführten Messungen im Verlauf der Arbeit stellte sich heraus, dass die beschriebene Änderung der Kontakteinstellung bereits nach 72 Stunden so weit

abgeschlossen war, dass keine Änderungen der Leerlaufspannung und auch keine Zerstörung der Zellen durch das Messen auftrat.

8.2 Durchgeführte Optimierungen und Identifizierung von Problemen

Durch die in den vorherigen Kapiteln erreichten Ergebnisse konnten funktionierende und effiziente farbstoffsensibilisierte ZnO-Festkörpersolarzellen hergestellt werden (siehe Abschnitt 8.1). Die besten Zelle die während der Etablierung dieses Zelltyps gefertigt wurde hatte eine Effizienz von 0,45 %, die ähnlich zu vergleichbaren Festkörpersolarzellen ist. [36, 37] Aufgrund einer hohen Schwankungsbreite in den Stromdichten konnten diese jedoch nicht reproduzierbar hergestellt werden.

Im Folgenden werden die durchgeführten Untersuchungen beschrieben, um die erreichte Effizienz weiter zu steigern und das Problem der hohen Schwankungsbreite der Stromdichten zu identifizieren.

8.2.1 Anpassung des Photosensibilisators zur Verbesserung der Anbindung

Ausgehend von der beobachteten Einfärbung des Lochleiters beim Aufspinnen wenn der Farbstoff D149 adsorbiert war, wurde in Zusammenarbeit mit Magnus Schäfer verschiedene Farbstoffe und deren Auswirkungen auf die Strom-Spannungskennlinie untersucht und ausgewertet. [194] Für die untersuchten Indolinfarbstoffe D149, DN216 und DN285 zeigte sich, dass diese schon beim Aufbringen des Lochleiters unterschiedlich stark angelöst wurden. Wegen der zweiten Carboxylgruppe der Farbstoffe DN216 und DN285, die als Ankergruppe an das ZnO dient, [59] wurde erwartet, dass diese besser anbinden. Das Desorptionsverhalten infolge der aufgetragenen Lochleiterlösung beim Aufspinnen deutete jedoch nur beim Farbstoff DN216 auf eine verbesserte Anbindung hin. Bei diesem wurde nahezu kein Auslösen beobachtet. Der Unterschied zwischen DN285 und DN216 in der Anbindung ist vermutlich auf die längere Alkylkette von DN285 zurückzuführen, wodurch es vermehrt zu sterischen Hinderungen unter den Farbstoffmolekülen kommen kann. Die beobachteten Unterschiede in der Anbindung der Farbstoffe stehen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen mittels Zyklovoltametrie an sensibilisierten ZnO-Schichten und Impedanzmessungen an farbstoffsensibilisierten Solarzellen. [59, 60] In Abbildung 8.3 sind die Kennlinien der jeweils effizientesten Solarzelle mit den unterschiedlichen Farbstoffen gezeigt. Deren Kenngrößen sind in Tabelle 8.2 zusammengefasst.

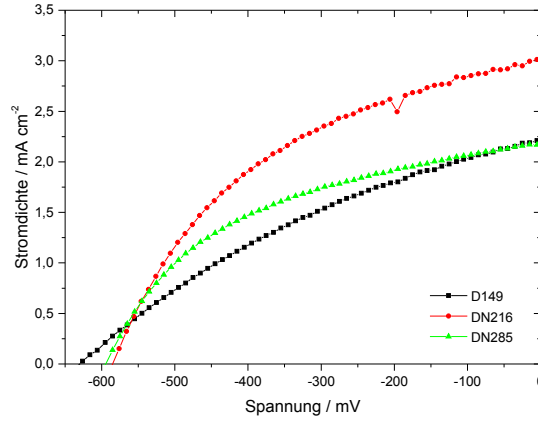


Abbildung 8.3: Hellkennlinien der jeweils besten Festkörpersolarzelle (50 μM EosinY, 20 μM CTAB bei -960 mV) mit Lochleiter und dem Dotierstoff Li-TFSI mit dem Farbstoff D149, DN216 oder DN285.

Farbstoff	η / %	J_{sc} / mA cm^{-2}	V_{oc} / mV	FF
D149	0,48	2,22	-630	0,34
DN216	0,86	3,36	-585	0,45
DN285	0,59	2,18	-594	0,46

Tabelle 8.2: Kenngrößen der jeweils effizientesten Festkörpersolarzelle für die Farbstoffe D149, DN216 und DN285.

Es wurde ein deutlich höherer Photostrom für den Farbstoff DN216 festgestellt. Da der Extinktionskoeffizient und die Belegung als ähnlich für die drei Farbstoffen angenommen werden kann [59], wird daraus geschlossen, dass DN216 aufgrund einer veränderten Anbindung zu einer verbesserten Injektion der Elektronen ins ZnO führt. Die Unterschiede in der gemessenen Leerlaufspannung wird zum Teil durch unterschiedliche Rekombinationswiderstände vermutet. In [60] wurde für farbstoffsensibilisierte Solarzellen mit nahezu identisch hergestellter Arbeitselektrode und Elektrolytkontakt ein deutlich niedrigerer Rekombinationswiderstand für DN216 ermittelt. Der Rekombinationswiderstand für DN285 und D149 stellte sich jedoch als identisch heraus. Einen zusätzlicher Effekt auf die Verschiebung der Leitungsbandkante könnte auf unterschiedliche Dipolmomente der Farbstoffe zurückgehen. [197, 201] Eine weitere Möglichkeit ist eine veränderte Interaktion zwischen der ZnO-Schicht und dem Lochleiter, die infolge der verschiedenen Anbindung der Farbstoffe wahrscheinlich ist. Dadurch könnte das tert-Butylpyridine, Bestandteil des Lochleiters, eine negative Verschiebung des Flachbandpotentials verursachen. [202]

8.2.2 Veränderte Dotierung des Lochleiters

Trotz der p-Dotierung des Lochleiters mit Li-TFSI wurde gezeigt, dass die Effizienz vergleichbarer TiO_2 Zellen maßgeblich durch den Serienwiderstand limitiert ist. [67] Die Verwendung von Cobalt(III)-Komplexen als p-Dotierung für spiro-OMeTAD konnte den Serienwiderstand des Lochleiters deutlich verringern und somit die bisher beste Effizienz einer farbstoffsensibilisierten Festkörpersolarzelle erreicht werden. [13] Eine durchgeführte Veränderung der Dotierung, indem Li-TFSI mit bis(trifluoromethane)sulfonimide (H-TFSI) oder 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethane)sulfonimide (Himi-TFSI) ersetzt wurde, zeigte sich in einer Untersuchung an TiO_2 -Zellen ebenfalls als vorteilhaft. Beide dotieren den Lochleiter stärker als Li-TFSI was zu einer Steigerung der Leitfähigkeit des spiro-OMeTAD um drei Größenordnungen führte. [67] Dies geschieht über die Erzeugung von freien Protonen infolge von Selbstdissoziation [203], deren Reaktion, im Gegensatz zur Dotierung mit Li-TFSI, nicht durch Licht angeregt werden muss. Im Folgenden soll daher der Einfluss einer veränderten Dotierung des spiro-OMeTAD auf die Zelleigenschaften untersucht werden. Es wurde die Dotierung mit den unterschiedlichen protonischen, ionischen Flüssigkeiten H-TFSI und Himi-TFSI gewählt, da die berichteten Auswirkung an ähnlichen zu den in dieser Arbeit erstellten Festkörpersolarzellen untersucht wurden. Die porösen ZnO-Schichten wurden mit 50 μM Eosin Y und 20 μM CTAB bei -960 mV abgeschieden und anschließend mit DN216 sensibilisiert. Der Lochleiter wurde wie in Abschnitt 3.10.1 beschrieben angesetzt, jedoch wurde neben der Verwendung des bisherigen Dotierstoffes Li-TFSI die Dotierung des Lochleiters mittels H-TFSI oder Himi-TFSI durchgeführt.

In Abbildung 8.4 sind die vier Kennlinien von jeweils zwei präparierten Festkörpersolarzellen mit den Dotierstoffen H-TFSI und HIMI-TFSI gezeigt, die eine Woche nach dem Aufdampfen des Silberrückkontakts gemessen wurden. Die gemessenen Leerlaufspannungen liegen für die H-TFSI Proben bei ungefähr 400 mV und für die Himi-TFSI Proben im Mittel etwas unter 400 mV, jedoch mit einer deutlich höheren Streuung. Damit liegen die Leerlaufspannungen von beiden Probentypen im Mittel mehr als 150 mV unter der mit Li-TFSI gemessenen Leerlaufspannung (vergleiche Abbildung 8.1 und 8.2 (b)). Des Weiteren ist in Abbildung 8.4 zu sehen, dass die H-TFSI Proben einen deutlich höheren Photostrom als Proben mit Himi-TFSI haben. Dieser ist erklärbar durch die schnellere Selbstdissoziation des H-TFSI und somit der schnelleren Dotierung des spiro-OMeTADs. Nach einem Monat sollten die Zellen des mit Himi-TFSI dotierten spiro-OMeTADs genauso hohe Photoströme erreichen können wie die mit H-TFSI dotierten. [67] Bei Betrachtung der in zeitlichen Abständen durchgeführten Messungen in Abbildung 8.5, kann eine Veränderung der Zellen bei denen ein mit Himi-TFSI dotiertes spiro-OMeTAD eingesetzt wurde

jedoch nicht beobachtet werden. Für beide Dotierstoffe verändern sich die Photoströme nach der ersten Belichtung, bzw. Messung kaum. Dies steht in Übereinstimmung mit der beschriebenen stattfindenden Dotierung durch Selbstdissoziation, die nicht, wie für Li-TFSI, durch Licht induziert wird. Aufgrund der niedrigeren Leerlaufspannung liegen die erreichten Effizienzen deutlich unterhalb der mit Li-TFSI erreichten Effizienz (vergleiche Abschnitt 8.2.1). Für die beste gemessene Probe wurde eine Effizienz von 0,40 % erreicht (Abbildung 8.4 (a, blau)).

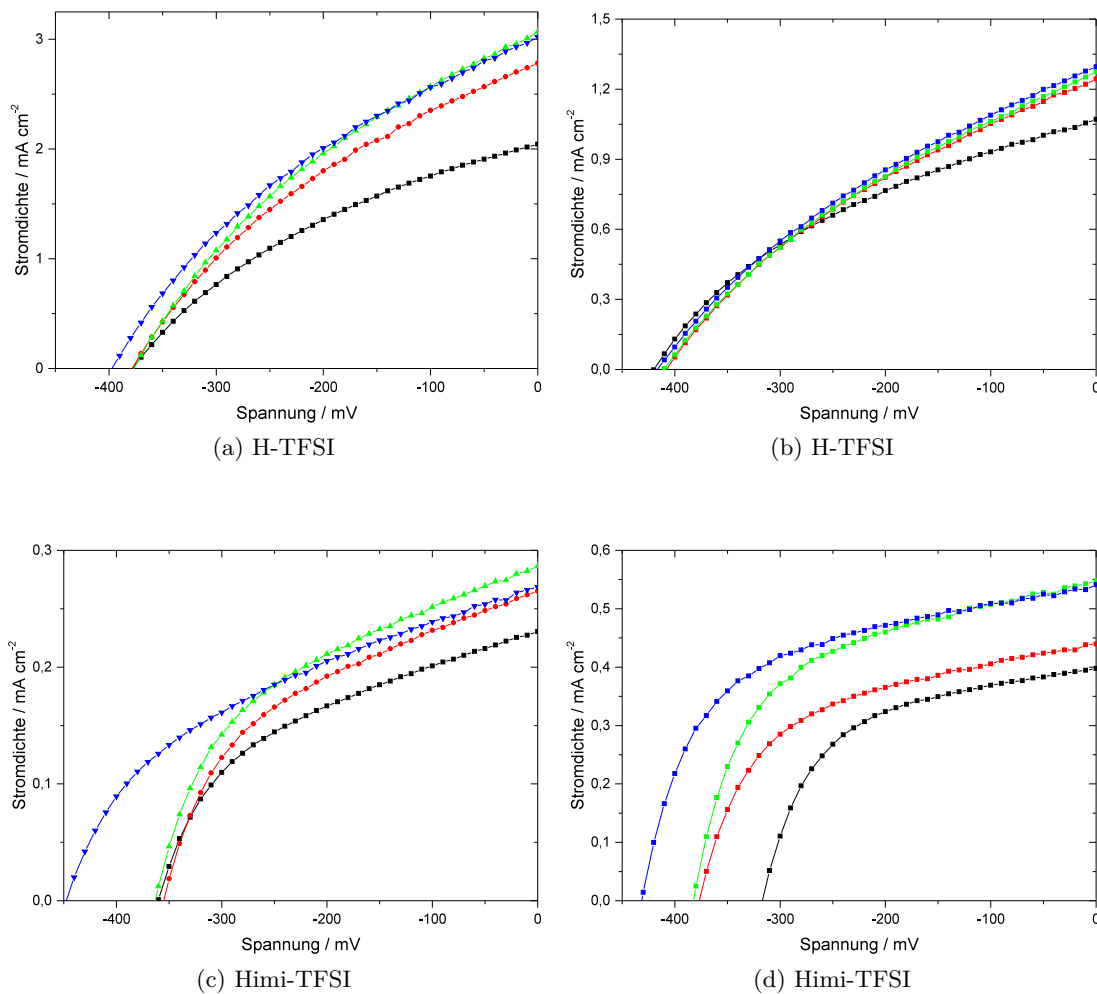


Abbildung 8.4: Hellkennlinien der jeweils vier Zellen einer Festkörpersolarzelle (50 μM EosinY, 20 μM CTAB bei -960 mV , DN216) mit Lochleiter und dem Dotierstoff H-TFSI (a,b) und Himi-TFSI (c,d).

Aufgrund der starken Variation der Kennlinien (vor allem der Photoströme) von Probe

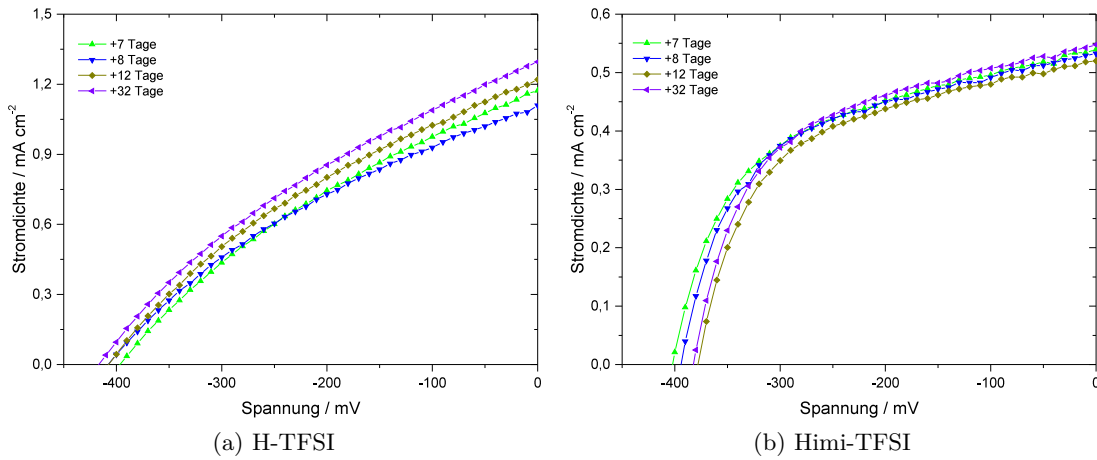


Abbildung 8.5: Hellkennlinien von Festkörpersolarzelle ($50 \mu\text{M}$ EosinY, $20 \mu\text{M}$ CTAB bei -960 mV , DN216) mit Lochleiter und dem Dotierstoff H-TFSI (a) und Himi-TFSI (b) nach verschiedenen zeitlichen Abständen seit der Präparation.

zu Probe, jedoch auch teilweise innerhalb der vier Zellen einer Probe, können nur Vermutungen über die Gründe für die geringeren Leerlaufspannungen und deren Streuung angestellt werden. Die Leerlaufspannung sollte nach [67], aufgrund unterschiedlich starker Verschiebung des Halbleiter-Fermi-niveaus, eigentlich mit der Größe des verwendeten Kations steigen, sodass die Proben mit Himi-TFSI eine höhere Leerlaufspannung als die mit Li-TFSI aufweisen sollten. Aus dem gleichen Grund sollte die Photospannung mit steigender Kationgröße sinken, die jedoch von den starken Schwankungen von Probe zu Probe überlagert wird. Die Leerlaufspannungen mit H-TFSI sollten zwar, wie gemessen, geringer, jedoch sehr ähnlich zu denen für Li-TFSI sein. Aufgrund einer stärkeren Dotierung des Lochleiters könnte gleichzeitig eine Erhöhung der Rekombination stattgefunden haben, wodurch die Verringerung der Leerlaufspannung erklärbar wäre. Gegen eine Erhöhung der Rekombination spricht im Fall von Himi-TFSI jedoch die besseren Füllfaktoren im Vergleich zu Li-TFSI und H-TFSI. Zudem kann durch die Dotierung gleichzeitig eine Veränderung des Fermi-niveaus stattfinden infolge dessen ebenfalls eine höhere Leerlaufspannung zu erwarten wäre. [13]

8.2.3 Beeinflussung des Benetzungsverhalten von spiro-OMeTAD

In den durchgeführten Messungen wurden immer wieder sehr große Schwankungen der Photoströme bei gleich präparierten Zellen festgestellt. Durch die hohe Reproduzierbar-

keit der hergestellten Arbeitselektroden (kompaktes und nanoporöses ZnO auf FTO), die unter anderem durch die Elektroytzellen in Abschnitt 5.2 gezeigt wurde, konnte die Arbeitselektrode als Ursache ausgeschlossen werden. Ebenso wurde die Adsorption der Farbstoffmoleküle als weitestgehend reproduzierbar angesehen. In den durchgeführten Messungen an farbstoffsensibilisierte Solarzellen mit Elektrolytkontakt konnten nur geringe Fluktuationen in den Photoströmen beobachtet werden (vergleiche die Photoströme in Tabelle 5.1). Daraus wurde geschlossen, dass die Schwankungen auf ein Problem mit der Kontaktphase oder der Gegenelektrode zurückzuführen ist. Da die Gegenelektrode eine Silberschicht ist, die über ein kaum von äußeren Faktoren abhängiges Verdampfungsverfahren aufgebracht wurde, wurde angenommen, dass die Gegenelektrode bei gleichen Aufdampfparametern ebenfalls reproduzierbar sein sollte. Aus diesem Grund wurden die Probleme bei der Kontaktphase, bestehend aus dem Lochleiter spiro-OMeTAD und zusätzlichen Dotierstoffen, angenommen.

In der Querschnitts-REM-Aufnahme in Abbildung 8.6, deren nanoporöse ZnO-Schicht mit 50 μM EosinY und 20 μM CTAB bei -960 mV abgeschiedenen wurde, ist der Aufbau einer Festkörpersolarzelle zu sehen. In diesem ist als unterste Schicht das Glas und darüber eine ungefähr 500 nm dicke FTO-Schicht zu erkennen. Darauf ist eine ungefähr 150 nm dicke kompakte ZnO-Schicht, die direkt in eine ungefähr 1 μm dicke nanoporöse ZnO-Schicht übergeht. Darüber ist die Deckschicht aus spiro-OMeTAD zu sehen. Die Gegenelektrode ist in dieser Aufnahme nicht abgebildet. Bei Betrachtung der Grenze zwischen spiro-OMeTAD und der nanoporösen ZnO-Schicht ist ersichtlich, dass das spiro-OMeTAD kaum in die ZnO-Schicht eingedrungen zu sein scheint. Stellenweise scheint sich das spiro-OMeTAD eher bogenförmig über die Schicht gespannt zu haben. Daher wurde angenommen, dass infolge des schlechten Eindringens des spiro-OMeTAD nicht nur die vergleichsweise niedrigen Photoströme, sondern auch deren große Schwankungen herrührten.

Daraufhin wurden zunächst versucht die für die obigen Versuche verwendete Porenstruktur, die mit dem strukturdirektierenden Gemisch aus 50 μM EosinY und 20 μM CTAB bei -960 mV abgeschieden wurde, weiter zu vergrößern (siehe Versuche zu Abbildung 7.10). Es konnte die in Abschnitt 7.5 beschriebene Porenstruktur erreicht werden, die äquivalent zu der einer nanopartikulären TiO_2 -Schicht war (siehe Abbildung 7.11). Mit den zugehörigen Abscheideparametern (50 μM EosinY und 20 μM CTAB bei -750 mV) wurden ZnO-Schichten erstellt und aus diesen Zellen gebaut. Trotz der Porenstruktur im Bereich von 20 bis 25 nm konnte jedoch weder eine bessere Zellperformance, noch eine größere Reproduzierbarkeit von Probe zu Probe erzielt werden. Dies ist in Abbildung 8.7 (a) anhand der jeweils vier Kennlinien von zwei so hergestellten Proben gezeigt. Da nach

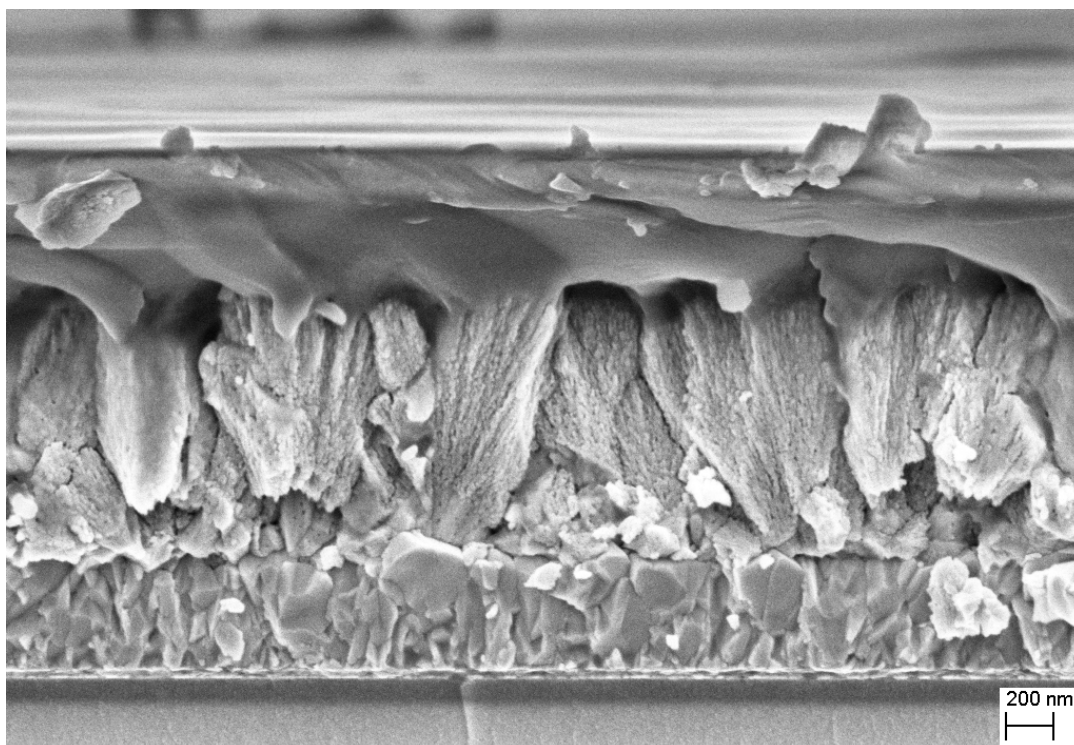


Abbildung 8.6: REM-Querschnittsaufnahme einer Festkörpersolarzelle aus 50 μM EosinY, 20 μM CTAB bei -960 mV , DN216 mit Lochleiter. Von unten: Glas, 500 nm dicke FTO-Schicht, 150 nm kompakte ZnO-Schicht übergehend in 1 μm nanoporöse ZnO-Schicht, und Deckschicht aus spiro-OMeTAD.

der erreichten weiteren Vergrößerung der Porenstruktur immer noch keine Verbesserung erzielt werden konnte, wurde untersucht, ob über die spiro-OMeTAD Konzentration in der Lösung ein besseres Eindringen erzielt werden kann.

Dafür wurde die angesetzte Lösung 1:10 verdünnt und die Proben anschließend für eine Stunde darin eingelegt. Anschließend, nachdem die Probe getrocknet war, wurde mit der normalen Lochleiterlösung eine Deckschicht aufgesponnen, um Kurzschlüsse zu vermeiden. Die zugehörigen Strom-Spannungskurven sind in Abbildung 8.7 (b) gezeigt. Auch mit dieser Methode konnten nur Photoströme erzielt werden, die innerhalb des Schwankungsbereichs der anderen gemessenen Proben lagen. Es fällt jedoch auf, dass die unterschiedlichen Proben sehr ähnliche Stromverläufe haben. Folglich könnte es sein, dass mit dieser Methode ein reproduzierbares Aufbringen des spiro-OMeTADs möglich ist, dieses aber prinzipiell nicht gut in die Poren eindringen kann.

Es wurde daher geschlussfolgert, dass ein schlechtes Benetzungsverhalten der Arbeitselektrode durch das spiro-OMeTAD der Grund für die niedrigen Photoströme sein könnte.

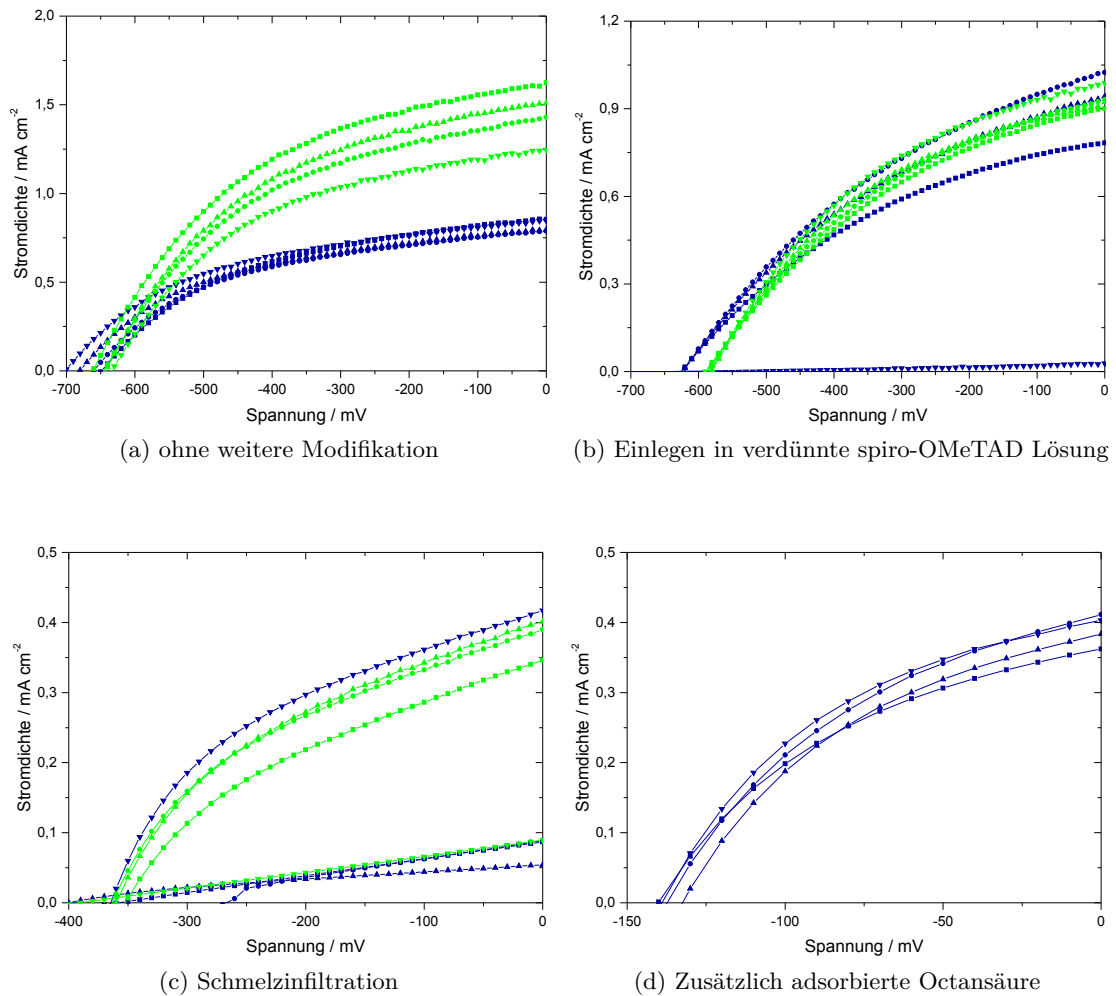


Abbildung 8.7: Hellkennlinien von jeweils zwei Festkörpersolarzellen (grün und blau) mit vergrößerter Porenstruktur (siehe Abbildung 8.5 (a), aus 50 μM EosinY, 20 μM CTAB bei -750 mV , DN216) mit Lochleiter dotiert mit Li-TFSI ohne weitere Modifikation (a), vor Aufbringung des Lochleiters eingelegt in eine 1:10 verdünnte Lösung des verwendeten Lochleiters (b), Schmelzinfiltration (c) und zusätzlich auf die ZnO-Oberfläche adsorbierte Octansäure (d).

Um dies zu überprüfen wurde zunächst eine Methode getestet bei der das Substrat nach der Aufbringung des spiro-OMeTADs überhalb seine Glasübergangstemperatur gebracht wird, um besser in die Poren einzudringen (Schmelzinfiltration). Bei der Erhitzung von nanopartikulären TiO_2 - Proben auf 150°C konnte so eine Füllung der Poren von fast 100 % erreicht werden. [78] Die Kennlinien der ZnO-Schichten, bei denen die Schmelzinfiltration

durchgeführt wurden, sind in Abbildung 8.7 (c) gezeigt. Auch mit diesem Ansatz konnte keine Verbesserung erzielt werden. Die erreichten Photoströme sind vergleichsweise niedrig und die Leerlaufspannung ist deutlich abgesunken. Letzteres ist durch das Verdampfen des tert-Butylpyridine während der Schmelzinfiltration bedingt. [78] Die niedrigen Photoströme lassen vermuten, dass auch mit dieser Methode keine gute Benetzung, bzw. kein gutes Eindringen in die Poren erzielt werden konnte.

Um die Benetzungseigenschaften von modernen Farbstoffen wie Y123 oder JF419 teilweise zu imitieren, wurde Octansäure an die ZnO-Oberfläche adsorbiert. Die langen Alkylketten dieser Farbstoffe, bzw. der Octansäure, sollen eine bessere Benetzung ermöglichen. Gleichzeitig stellte sich die Octansäure als effiziente Rekombinationsbarriere heraus. [204] Für die in Abbildung 8.7 (d) gezeigten Zellen wurde die Octansäure adsorbiert, nachdem die Farbstoffadsorption durchgeführt wurde. In einer aus gleichen Volumenanteilen von tert-Butanol und Acetonitril bestehenden Lösung wurde 1 mM Octansäure hinzugegeben. In diese wurden die Proben für 24 Stunden eingelegt. Durch die Adsorption der Octansäure wurde der Farbstoff teilweise desorbiert, sodass sich die Schichten etwas entfärbten. Die gemessenen Kennlinien hatten ähnlich niedrige Photoströme wie bei der Schmelzinfiltration. Durch die Octansäure wurde die Leerlaufspannung jedoch auf unter 150 mV gesenkt. Folglich wurde mit der Octansäure nicht der gewünschte Effekt erzielt.

Aus den Ergebnissen zur Beeinflussung des Benetzungsverhalten kann nicht abschließend geklärt werden warum die erstellten farbstoffsensibilisierten Solarzellen starke Schwankungen im Photostrom aufweisen. Aufgrund der Ergebnisse ist eine adäquate Annahme, dass das spiro-OMeTAD den Farbstoff nicht effizient in der gesamten Probe regenerieren kann. Verschiedene Verfahren die nanoporösen ZnO-Schicht besser mit spiro-OMeTAD zu infiltrieren waren nicht erfolgreich. Folglich wird angenommen, dass der Lochleiter die farbstoffsensibilisierte ZnO-Oberfläche schlecht benetzt.

8.3 Optimierte farbstoffsensibilisierte ZnO-Festkörpersolarzelle mit organischem Lochleiter

Die Ergebnisse zu den einzeln optimierten kompakten und nanoporösen ZnO-Schichten (Kapitel 6 und 7) zeigen, welche Abscheidemethode die jeweils aussichtsreichste für die Herstellung einer effizienten Festkörpersolarzelle ist. Für die kompakte ZnO-Schicht war dies entweder die Abscheidung aus KCl, wenn eine höhere Schwellspannung das ausschlaggebende Kriterium ist, oder aus H_2O_2 (10 nm ZnO:Al), wenn das gleichrichtende Verhalten und höhere fließende Ströme entscheidender sind. Die ZnO-Schicht mit der

größten Porenstruktur konnte mit der Abscheidung mit 50 μM EosinY und 20 μM CTAB bei -750 mV (Abbildung 7.11, rechts) erzielt werden.

Die beste Solarzelle wurde jedoch mit einer nanoporösen ZnO-Schicht mit den Abscheidparametern von 50 μM EosinY und 20 μM CTAB bei -960 mV (Abbildung 7.9 (a)) gemessen, die allerdings eine etwas geringere Porengröße aufweist. Mit diesen Parametern wurden alle für Festkörpersolarzellen verwendeten nanoporösen ZnO-Schichten, bis auf die zur Beeinflussung des Benetzungsverhaltens (Abschnitt 8.2.3), hergestellt. Das bessere Ergebnis wird daher aufgrund der höheren Probenanzahl in Verbindung mit den starken Schwankungen in den Photoströmen von Probe zu Probe, die auf die identifizierten Probleme mit der Benetzung zurückgeführt wurden (Abschnitt 8.2), angenommen. Wegen des starken Einflusses der Benetzung der Oberfläche mit spiro-OMeTAD auf die Photoströme wurden vergleichende Untersuchungen der besten kompakten ZnO-Schichten (siehe Kapitel 6) nicht in Solarzellen durchgeführt.

Die Kennlinie der besten Solarzelle, die im Rahmen der Anpassung des Photosensibilisators hergestellt wurde (Abschnitt 8.2.1), ist in Abbildung 8.8 im zeitlichen Verlauf mit Bezug zur Herstellung dargestellt. Wie in Abschnitt 8.1 bereits gezeigt, ändert sich die Kontakteinstellung innerhalb der ersten 3 Tage deutlich. Im weiteren Verlauf, nach 5 und 16 Tagen, bleibt die Leerlaufspannung und der Photostrom näherungsweise konstant. Nach 12 Wochen konnte wiederum ein deutlicher Anstieg der Leerlaufspannung beobachtet werden, während der Photostrom konstant blieb. Die Kenngrößen zwischen dem vorübergehend stabilen Zustand nach 5 Tagen und nach 12 Wochen sind in Tabelle 8.3 gegenübergestellt. Die höhere Leerlaufspannung und der höhere Füllfaktor deuten auf einen besseren Transport der Ladungsträger hin. Dies könnte zum einen an einer verbesserten Dotierung des spiro-OMeTAD mit Sauerstoff liegen. Zum anderen kann dies auf eine erhöhte Kontaktfläche zwischen spiro-OMeTAD und dem sensibilisiertem ZnO zurückzuführen sein, die sich aufgrund der amorphen Struktur des spiro-OMeTAD durch die lange Lagerzeit verändert hat.

Die Zellperformance der nach 12 Wochen gemessenen Kennlinie, jedoch auch bereits die nach 5 Tagen gemessene Effizienz, ist mit einer Effizienz von 0,95 % die bislang beste, bekannte farbstoffsensibilisierte ZnO-Festkörpersolarzelle. [36, 37] Dieses Ergebnis ist insbesondere deshalb bemerkenswert, da es sich um eine bereits mehrmals vermessene und durch Lagerung stabilisierte Zelle handelt. Die erreichte Effizienz ist zudem vergleichbar mit denen von Polymer/ZnO-Zellen, die im Bereich bis zu 2 % liegen. [205]

Nach Durchführung der elektrochemischen Impedanzspektroskopie und im Verlauf dessen konstanter Belichtung von 8 Stunden bei 100 mW cm^{-2} ist der Photostrom deutlich eingebrochen, während die Leerlaufspannung durch die Belichtung unverändert bleibt.

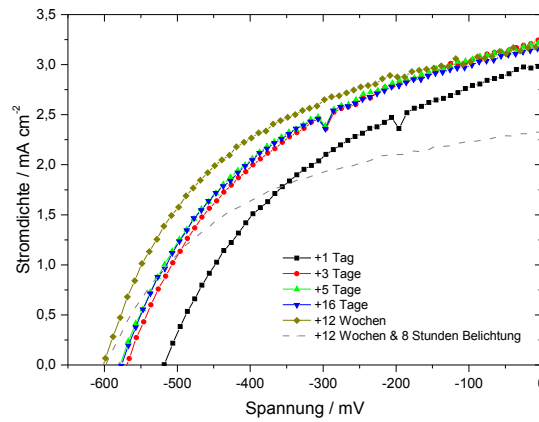


Abbildung 8.8: Hellkennlinie der besten farbstoffsensibilisierten Festkörpersolarzelle ($50\text{ }\mu\text{M}$ EosinY, $20\text{ }\mu\text{M}$ CTAB bei -960 mV , DN216) mit spiro-OMeTAD dotiert mit Li-TFSI gemessen nach unterschiedlichen zeitlichen Abständen seit der Präparation. In grau gestrichelt die Veränderung der Kennlinie durch eine dauerhafte Belichtung von 8 Stunden bei 100 mW cm^{-2} .

Zeitpunkt	η / %	J_{sc} / mA cm^{-2}	V_{oc} / mV	FF
+5 Tage	0,86	3,35	-579	0,45
+12 Wochen	0,95	3,32	-603	0,48

Tabelle 8.3: Zellparameter der besten farbstoffsensibilisierten Festkörpersolarzelle ($50\text{ }\mu\text{M}$ EosinY, $20\text{ }\mu\text{M}$ CTAB bei -960 mV , DN216) mit spiro-OMeTAD dotiert mit Li-TFSI.

Auch nach weiteren 8 Tagen konnte keine Erholung des Photostroms festgestellt werden. Das Impedanzverhalten, gemessen bei 100 mW cm^{-2} , ist in Abbildung 8.9 gezeigt. Nimmt man das “Transmission-Line” Modell für Festkörpersolarzellen aus [206] können die gemessenen Daten mit einem zusätzlichen Serienwiderstand gut beschrieben werden. Dennoch konnten die Daten nicht so gut wie für farbstoffsensibilisierte Solarzellen mit Elektrolytkontakt (Abschnitt 5.2) angefitet werden. Insbesondere konnte aufgrund der im Folgenden beschriebenen Probleme zwischen Transportwiderstand und spiro-OMeTAD-Widerstand kein gemeinsamer Fit über die Daten bei den unterschiedlichen Spannungen durchgeführt werden. Daher wurde anhand der in Abbildung 8.9 gezeigten Messung bei einer angelegten Spannung von 600 mV der Verlauf und mögliche Einflüsse diskutiert.

Für den in Abbildung 8.9 gezeigten Fit ergibt sich für den Rekombinationswiderstand ein Werte von $119\text{ }\Omega$. Ein Vergleich des Rekombinationswiderstands zu einer farbstoff-

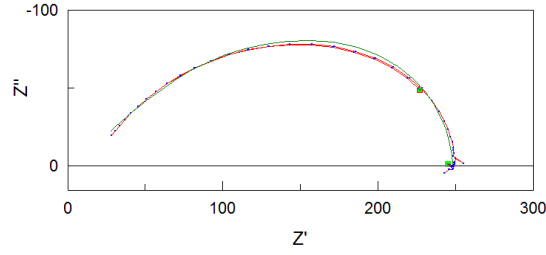


Abbildung 8.9: Impedanzmessung der besten farbstoffsensibilisierten Festkörpersolarzelle ($50 \mu\text{M}$ EosinY, $20 \mu\text{M}$ CTAB bei -960 mV , DN216) mit spiro-OMeTAD dotiert mit Li-TFSI gemessen bei 600 mV mit einer Intensität von 100 mW cm^{-2} . Die gemessenen Daten in blau mit roten Verbindungslien und die angefittete Kurve in grün.

sensibilisierten Solarzellen mit Elektrolytkontakt kann jedoch nicht sinnvoll durchgeführt werden, da aufgrund des nicht durchführbaren Fits über den gesamten Spannungsbereich die chemische Kapazität nicht bestimmt werden kann. Diese ist jedoch die Voraussetzung um bei einer ähnliche Breite der Fallenverteilung unterhalb des Leitungsbandes eine Korrektur des Leitungsband-Offsets vorzunehmen. Für diesen Fall könnte der Rekombinationswiderstand bei korrigierter Leitungsbandposition sinnvoll verglichen werden.

Eine weitere Schwierigkeit die Daten mit dem Modell zu beschreiben besteht aufgrund der verschiedenen Möglichkeiten die Fitparameter anzupassen. Entweder kann ein relativ niedriger Transportwiderstand durch das ZnO und hoher spiro-OMeTAD-Widerstand, der umgekehrte Fall, oder eine dazwischen liegende Kombination zur Beschreibung verwendet werden. Bei einem niedrigen Transportwiderstand, könnte der daraus folgende hohe spiro-OMeTAD-Widerstand durch eine große Schichtdicke des spiro-OMeTAD und/oder unzureichende Dotierung dieses Ergebnis erklären. In den REM-Aufnahmen, wie in Abbildung 8.6 gezeigt, konnte jedoch keine dicke Deckschicht gesehen werden. Ein hoher Widerstand durch die Dotierung ist ebenfalls unwahrscheinlich. Zum einen ist diese aus der Literatur übernommen und verbreitet, zum anderen kann die Veränderung der Dotierung anhand der Oxidation des spiro-OMeTADs beobachtet werden. Alternativ könnte der umgekehrten Fall angenommen werden, dass ein hoher Transportwiderstand vorliegt. Der Transportwiderstand durch den Halbleiter wird jedoch durch die Materialeigenschaften des ZnO bestimmt. Aus den farbstoffsensibilisierten Solarzellen ist bekannt, dass dieser im Bereich von wenigen Ohm liegt. Nimmt man den Verlauf der Impedanz (Abbildung 8.9) in betracht, lässt sich ein asymmetrisches Verhalten erkennen. Dies deutet auf das Ausbilden des Gerischer Impedanzfall hin. [72] Für diesen Fall gilt, dass der Rekombinationswiderstand geringer als der Transportwiderstand ist. Betrachtet man die einzelnen Argumente im Zusammenhang bedeutet dies, dass für die theoretische Beschreibung des Modells ein

hoher Serienwiderstand notwendig ist. Dennoch wird angenommen, dass weder der spiro-OMeTAD-Widerstand, noch der Transportwiderstand des ZnO die Ursache sind. Darüber hinaus scheinen die Ladungsträger einfach rekombinieren zu können. Folglich wurde daraus geschlossen, dass die schlechte Füllung der porösen Struktur mit dem Lochleiter in Verbindung mit der schlechten Benetzung der sensibilisierten ZnO-Oberfläche die Ursache für den hohen Serienwiderstand ist. Bei einer schlechten Benetzung und/oder ungenügender Füllung der nanoporösen ZnO-Struktur durch den Lochleiter wären infolgedessen nur geringe Kontaktflächen vorhanden. Darüber hinaus wären die Leitungsquerschnitte bei kaum gefüllten Poren sehr gering. Beides hätte einen hohen Serienwiderstand und einen ineffizienten Abtransport des generierten Lochs zur Folge. Aufgrund dessen wäre auch eine höhere Rekombinationswahrscheinlichkeit des generierten Ladungspaares an der Grenzfläche nachvollziehbar, die sich hier in Ansätzen des Gerischer Impedanzfall zeigt. Folglich bestätigt die Impedanzmessung die in Abschnitt 8.2 getroffene Annahme einer unzureichenden Benetzung der ZnO-Oberfläche durch den Lochleiter.

8.4 Farbstoffsensibilisierte Festkörper-Fadensolarzellen

Nach der erfolgreichen Anpassung der elektrochemischen Abscheidung auf Textilien und textilähnlichen Substraten (siehe Abschnitt 4.2.4) erfolgte die Charakterisierung von ZnO-Festkörper-Fadensolarzellen in Zusammenarbeit mit Christian Lupo [207] und dem thüringischem Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e.V. (TITK) im vom Bildungsministerium für Bildung und Forschung geförderten Forschungsprojekt KorTeSo.

Bei der Zusammenarbeit mit dem TITK wurde eine Arbeitsteilung zwischen der Probenpräparation und der elektrischen Charakterisierung durchgeführt. Auf den unterschiedlichen Probentypen wurde in gut reproduzierbarer Qualität jeweils eine kompakte und darüber eine nanoporöse ZnO-Schicht abgeschieden (vergleiche Abschnitt 3.2.2 und 4.2.4). Für die hier vorgestellten besten Fadensolarzellen erfolgte die Abscheidung aus KCl mit ZnCl_2 bei einer Dauer von 150 s bei -1060 mV für die kompakte ZnO-Schicht. Die nanoporöse ZnO-Schicht wurde für 300 s mit $50 \mu\text{M}$ EosinY und $20 \mu\text{M}$ CTAB bei -960 mV abgeschieden. Die Methode zur Herstellung der ZnO-Struktur mit den größeren Poren, die bei einem Potential von -750 mV erreicht werden, war zu diesem Zeitpunkt noch nicht auf Textilien und textilähnlichen Substraten etabliert. Nach der Abscheidung wurde das strukturdirektierende Agens desorbiert und der Farbstoff DN216 readsorbiert (vergleiche Abschnitt 3.6). Anschließend wurden die Proben lichtgeschützt verpackt und an das TITK versendet und vermessen. Der dort verwendete Lochleiter wurde von der Herstellung aus [208] abgeleitet und ist dem in Abschnitt 3.10.1 beschriebenen Lochleiter ähnlich. Für

beide wurden 180 mg spiro-OMeTAD pro 1 ml Chlorbenzol gelöst. Anschließend wurde Li-TFSI ((19,5 mM) direkt hinzugegeben (anstelle von 22,2 mM über Li-TFSI in Acetonitril gelöst). Zuletzt wurde 17 μ l (anstatt 17,5 μ l) tert-Butylpyridine hinzugegeben. Das zu dem jeweiligen Probentyp beste Ergebnis ist in Tabelle 8.4 dargestellt.

Probe	η / %	J_{sc} / mA cm ⁻²	V_{oc} / mV	FF
Silberdraht	0,02	0,12	-457	0,28
Interdigitalgewebe	0,08	0,65	-389	0,33

Tabelle 8.4: Die Zellparameter der jeweils besten gemessen sensibilisierten Festkörpersolarzelle mit Silberdraht und Interdigitalgeweben (zur Verfügung gestellt vom TITK).

Die erreichten besten Effizienzen sind für beide Substratarten sehr niedrig. Elitex[®] wurde aufgrund der Probleme mit der ungleichmäßigen Silberschicht (vergleiche Abschnitt 4.2.4) nur zu Beginn und ohne Erfolg eingesetzt. Das Interdigitalgewebe (aus Elitex[®]) wurde an beiden Seiten kontaktiert, mit dem Lochleiter benetzt und vermessen. An den Silberdraht wurde eine Gegenelektrode aus einem zweiten Silberdraht möglichst eng parallel daneben gelegt und anschließend mit dem Lochleiter fixiert. Aus den Kenngrößen geht hervor, dass vor allem ein sehr niedriger Photostrom für die geringen Effizienzen verantwortlich ist. Dennoch sind auch die Füllfaktoren und die Leerlaufspannungen deutlich niedriger als für die auf FTO präparierten Zellen (vergleiche Tabelle 8.3).

Parallel zu den Messungen mit dem TITK wurden in Zusammenarbeit mit Christian Lupo alternative Zellkonzepte zur Realisierung von Fadensolarzellen untersucht. [207] Das verfolgte Ziel war es, den Abstand zwischen der Arbeitselektrode und der Gegenelektrode möglichst gering zu halten. Im Idealfall wären dies Abstände im Nanometerbereich, wie sie auch bei planaren Solarzellen vorzufinden sind, da durch zunehmenden Abstand der Serienwiderstand deutlich erhöht wird. Zudem sollte ein Zellenbau ermöglicht werden, sodass nach der Abscheidung des ZnO keine mechanische Belastung mehr auf die Arbeitselektrode ausgeübt werden muss. Für diesen Zweck wurden mehrere vielversprechende Ansätze getestet. Die beste daraus entstandene Solarzelle lieferte jedoch nur einen geringen Photostrom und geringe Leerlaufspannung von $I_{sc} = 14,9 \mu\text{A cm}^{-2}$ und $V_{oc} = 254 \text{ mV}$. Mit einem Füllfaktor von 0,26 ergibt sich damit eine Effizienz von lediglich $9,74 \cdot 10^{-4} \%$.

Zur Verifizierung, dass der Aufbau der Fadensolarzellen prinzipiell funktionieren kann, wurde ein identischer Schichtaufbau als planare Struktur realisiert. Als Substrat wurde analog zum nichtleitenden Polymerfaden ein Objektträgerglas verwendet. Auf dieses wurden 100 nm Silber aufgesputtert, um einerseits eine hohe Leitfähigkeit der Silberschicht

für die Abscheidung des ZnO zu gewährleisten und andererseits eine Resttransparenz für die Belichtung zu erhalten. Die ZnO-Schicht wurde genauso wie die Schichten für die besten Fadensolarzellen erstellt (siehe Abschnitt 8.3) und anschließend mit D149 sensibilisiert. Die Aufbringung des Lochleiters und der Silberrückelektrode erfolgte wie in Abschnitt 3.10 beschrieben. Die Strom-Spannungskennlinie einer solchen Zelle ist mit der gemessenen Transmission der gesputterten Silberschicht auf Glas in Abbildung 8.10 dargestellt.

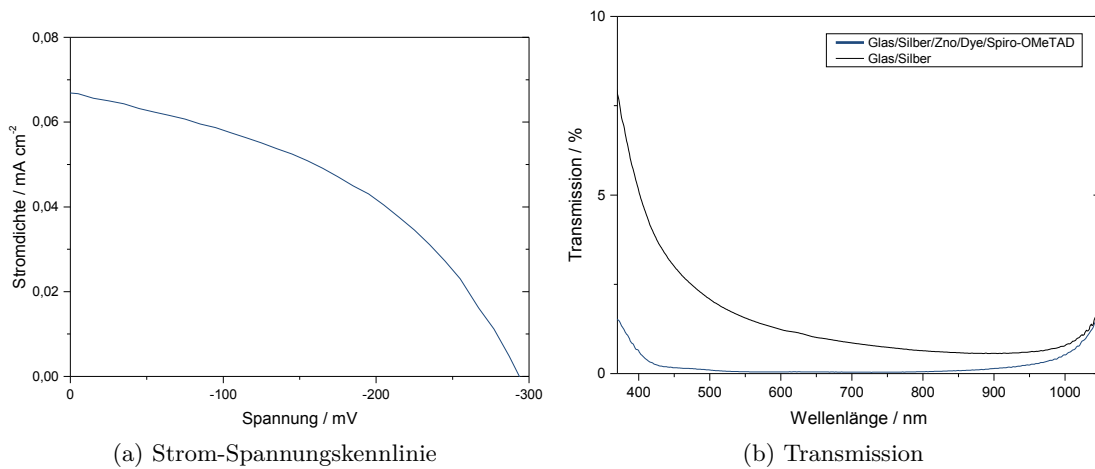


Abbildung 8.10: Strom-Spannungskennlinie der farbstoffsensibilisierten Festkörpersolarzelle auf einer gesputterten Silberschicht bei einer eingestrahlichten Lichtintensität von 100 mW cm^{-2} (a) und die gemessene Transmission einer identisch gesputterten Silberschicht, sowie die Transmission durch die gebaute Zelle (b).

Der gemessene Füllfaktor von 0,44 ist im Vergleich zu der besten Solarzelle auf FTO mit dem Farbstoff D149 hoch (vergleiche Tabelle 8.2). Die Leerlaufspannung von 295 mV hingegen ist sehr gering. Der Grund hierfür liegt wahrscheinlich in einer qualitativ schlechteren Arbeitselektrode. Um eine gute Haftung der Silberschicht auf dem Objektträgerglas zu erreichen, die auch für die elektrochemische Abscheidung stabil haftet, musste die Oberfläche des Objektträgerglas mechanisch angeraut werden. Dazu wurde feines Sandpapier verwendet. Es wird angenommen, dass aufgrund der angerauten Oberfläche, eine weniger dichte ZnO-Schicht abgeschieden wurde, wodurch eine geringe Leerlaufspannung infolge der Reduzierung des Shuntwiderstands auftritt. Unterstützt wird diese Annahme mit der Beobachtung, dass zwei der vier gemessenen Zellen auf der Probe einen Kurzschluss aufwiesen. Der gemessene Photostrom scheint zunächst sehr niedrig. Wird jedoch die Transmission beim Absorptionsmaximum des Farbstoffs D149 durch ei-

ne äquivalente Glas/Silberschicht zugrunde gelegt, erreicht nur 1,78 % des eingestrahnten Lichts das Innere der Solarzelle. Die effektive eingestrahlte Lichtintensität liegt deswegen bei $1,78 \text{ mW cm}^{-2}$. Damit ergibt sich aus den Kenngrößen $I_{\text{sc}} = 0,1667 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{\text{oc}} = 295 \text{ mV}$ und Füllfaktor von 0,44 mit dieser Lichtintensität eine hypothetische Effizienz von 1,18 %. Dies bestätigt, dass das Schichtkonzept der Fadensolarzelle prinzipiell funktioniert. Die höhere gemessene Effizienz im Vergleich zu der besten auf FTO-Substraten hergestellten Solarzellen mit D149 (vergleiche mit Tabelle 8.2) liegt vor allem an dem höheren Füllfaktor und dem für die ankommende Lichtintensität relativ hohem Photostrom. Dadurch, dass die geringe effektive Lichtintensität in die Berechnung eingeht, können kleine Abweichungen von der an einer identisch hergestellten Schicht gemessenen Transmission, im Vergleich zur echten Zelle, einen großen Einfluss haben. Der höhere Füllfaktor dürfte ebenso aus der geringen Lichtintensität hervorgehen, da die Elektronenlebensdauer mit fallender Intensität steigt und sich infolgedessen die Rekombination verringert. [209]

Das Problem für die Fadensolarzellen scheint daher vor allem der große Abstand zwischen der sensibilisierten ZnO-Schicht und der Gegenelektrode zu sein, der trotz verschiedener Zellkonzepte nicht ausreichend reduziert werden konnte. Aufgrund des hohen Serienwiderstand des Lochleiters spiro-OMeTADs, der schon im Bereich von mehreren hundert Nanometern einen deutlichen Einfluss hat, erscheint die praktische Realisierung dieses Zellkonzepts äußerst schwierig. Eine Alternative für die entwickelten Konzepte könnten kobaltbasierte Elektrolyte sein. Diese zeigen im Vergleich zu I^-/I_3^- Redoxelektrolyten eine geringe Korrosionsstärke gegenüber den verwendeten Metallen, wodurch eine Verwendung der auf silberbeschichteten Polyamiden (Elitex[®]) etablierten ZnO-Schichten möglich ist. [86, 210] Des Weiteren zeigen diese eine geringere Absorption im sichtbaren Bereich. Die Anforderungen von Kobalt(II/III)-basierten Redoxelektrolyten sind dabei ähnlich zu denen des Lochleiters. Durch ihre voluminöse Struktur werden ebenfalls große Porensysteme benötigt. Zudem besteht für beide das Problem, dass eine schnellere Rekombination an der Grenzfläche stattfindet. [42, 210] Aufgrund dessen ist unter anderem eine dichte, sperrende ZnO-Schicht, wie sie in dieser Arbeit untersucht und etabliert wurde, wichtig, um effiziente Solarzellen herstellen zu können.

Eine vom TITK durchgeführte, einzelne Messung mit einem identisch präparierten Interdigitalgewebe wie für spiro-OMeTAD zeigte, dass mit Kobalt(II/III)-basierten Elektrolyten auf Anhieb deutlich bessere Ergebnisse erzielt werden konnten. Die gemessene Strom-Spannungskurve ist in Abbildung 8.11 gezeigt.

Wird die aktive Solarzellenfläche zugrunde gelegt, ergibt sich für diese Fadensolarzelle eine Effizienz $\eta = 0,63 \%$ bei $I_{\text{sc}} = 3,38 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{\text{oc}} = 583 \text{ mV}$ und einem Füllfaktor von 0,32. Der Vergleich der Kenngrößen mit den Fadensolarzellen, die mit spiro-OMeTAD

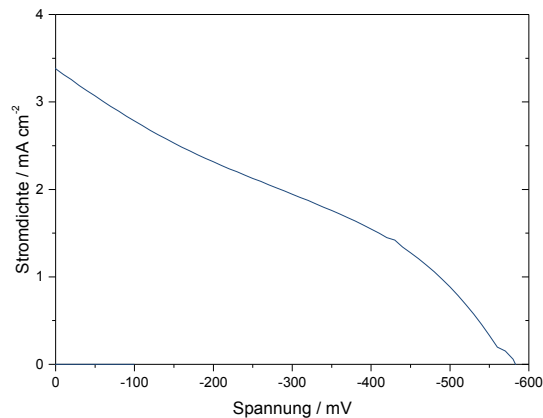


Abbildung 8.11: Strom-Spannungskennlinie einer farbstoffsensibilisierten Festkörpersolarzelle auf einem Interdigitalgewebe mit kobaltbasiertem Elektrolyt. (zur Verfügung gestellt vom TITK)

gemessen wurden (Tabelle 8.4) zeigt, dass vor allem ein deutlich höherer Photostrom gemessen wurde. Die offene Leerlaufspannung konnte ebenfalls etwas gesteigert werden und ist vergleichbar mit denen auf FTO präparierten Solarzellen mit spiro-OMeTAD. Aus der Kennlinie in Abbildung 8.11 ist jedoch deutlich zu erkennen, dass die gemessene Solarzelle einen zu niedrigen Shuntwiderstand und zu hohen Serienwiderstand besitzt. Der hohe Serienwiderstand resultiert wahrscheinlich aus dem Solarelektroden-Faden zu Gegenelektroden-Faden Abstand von 80 μm . Der niedrige Shuntwiderstand könnte entweder ein Hinweis auf eine unzureichend dichte ZnO-Schicht, die aufgrund der mechanischen Belastung stellenweise Risse erhalten hat, oder auf eine erhöhte Rekombination an der Grenzfläche von Farbstoff und Elektrolyt sein. [42]

9 Schlussfolgerungen und Ausblick

Für die Nutzung von ZnO in farbstoffsensibilisierten Festkörpersolarzellen wurden Methoden zur Herstellung von kompakten Schichten, die ein geeignetes sperrendes Kontaktverhalten zeigen, und von nanoporösen Schichten, die ein angepasstes Porensystem haben, gefunden.

Als Grundlage für die Herstellung dieser homogenen und reproduzierbaren ZnO-Schichten wurde die elektrochemische Abscheidung verwendet. Aufgrund der identifizierten Probleme der Abscheidung, infolge deren ursprünglich nur sehr inhomogene ZnO-Schichten von unterschiedlicher Qualität abgeschieden werden konnten, wurde eine umfangreiche Anpassung der Abscheidung durchgeführt. Es wurden die experimentellen Probleme herausgearbeitet und die Einflüsse auf die Abscheidung diskutiert. Unter Berücksichtigung substratspezifischer Anforderungen wurde durch die Optimierung ermöglicht reproduzierbar homogene ZnO-Schichten auf planaren, sowie auf Textilien und textilähnlichen Substraten elektrochemisch abzuscheiden. Die Qualität und Reproduzierbarkeit wurde in eigenen und in der Masterarbeit von Felix Fiehler durchgeführten elektrischen Charakterisierungen an farbstoffsensibilisierten Solarzellen mit Elektrolytkontakt verifiziert. Mit der optimierten Abscheidung und dem entwickelten Zellkonzept für farbstoffsensibilisierte Solarzellen mit Elektrolytkontakt wurde in dieser Arbeit bereits reproduzierbar eine Effizienz von über 4,5 % mit ZnO-Schichten aus der chloridbasierten Abscheidung erzielt. Infolge der Verwendung des besser anbindenden Farbstoffs DN216 wurde reproduzierbar eine Effizienz von über 5 % erreicht, die damit auf Augenhöhe mit der besten berichteten farbstoffsensibilisierten ZnO-Solarzelle von 5,56 % liegen. [33]

Um die photovoltaische Homogenität der erstellten ZnO-Schichten zu untersuchen wurde eine belichtungsabhängige Photo-Kelvin Rasterkraftmikroskopie durchgeführt. Dazu wurde für das AFM eine schallisolierende, schwingungsentkoppelnde und lichtabhaltende Abschirmung gebaut und verschiedene Belichtungsmethoden installiert. Diese wurden unter denen vom AFM gegebenen Rahmenbedingungen auf ihre Tauglichkeit analysiert und die direkte Belichtung der Probe von oben als beste Methode bestimmt, bzw. etabliert. Mit der Messmethode wurde die homogene Änderung der Austrittsarbeit unter Belichtung gezeigt, was auf eine gleichmäßige Zustandsdichte über die ZnO-Schicht hin-

deutet. Eine gleichmäßige Zustandsdichte stellt dabei die Voraussetzung für eine gute Photoelektrode dar, in der keine bevorzugten Rekombinationspfade auftreten. Über die zeitabhängige Änderung der Austrittsarbeit induziert durch Belichtung wurden die Zeitkonstanten des Anstiegs und des Abfalls der Photospannung analysiert. Die Auswertung der Daten innerhalb eines Linienscans ermöglichte eine deutlich verbesserte zeitliche Auflösung zu erhalten. Infolgedessen wurde zum einen eine Zeitkonstante des Anstiegs der Photospannung, die durch das Ansprechverhalten der LED limitiert ist, bestimmt. Zum anderen wurde eine Zeitkonstante der schnellen Rekombination des Abfalls der Photospannung nach dem Ausschalten der Belichtung von $\tau = (74,84 \pm 6,72) \cdot 10^{-3} \text{ s}$, die der Elektronendiffusion innerhalb der kristallinen ZnO-Domänen zugeordnet wurde, bestimmt. Letzteres ist konsistent mit der ultraschnellen Injektion und Umverteilung der Ladung. [158] Über die etablierte Analyse von Linie zu Linie wurde eine Zeitkonstante für die langsame Rekombination von $\tau = (22,88 \pm 1,27) \text{ s}$ ermittelt, die in Übereinstimmung mit der Elektronendiffusion entlang des porösen ZnO-Netzwerks ist und in gleicher Größenordnung für sensibilisierte TiO₂-Elektroden gefunden wurde. [127]

Anhand der Untersuchung zur Verwendung verschiedener Anionen in der Abscheidelösung wurde ein Einfluss auf die Transporteigenschaften der abgeschiedenen ZnO-Schichten gezeigt. Die Änderung des Anions von Cl⁻ zu ClO₄⁻ hatte jedoch keinen Einfluss auf die Morphologie oder die innere Oberfläche. Das c-Achsen orientierte Wachstum wurde ebenfalls beibehalten. Die elektrische Charakterisierung der unterschiedlich hergestellten ZnO-Schichten in farbstoffsensibilisierten Solarzellen offenbarte dennoch große Unterschiede in der Leerlaufspannung. Die ZnO(Cl⁻)-Zellen besitzen eine um etwa 40 mV höhere Leerlaufspannung, jedoch bei größerer Streuung. Die festgestellte Verschiebung der Leitungsbandkante beträgt dabei sogar um 70 mV, die jedoch durch eine höhere Rekombination überlagert wird. Des Weiteren wurde eine Änderung der lokalen Fallenzustandsdichte beobachtet, die für ZnO(Cl⁻)-Zellen bei gegebener inneren Zellspannung zu niedrigeren Werten verschoben ist. Aufgrund der beschriebenen unterschiedlichen Chlorkonzentrationen in planaren ZnO-Schichten bei Variation des Anions [88] wurde die Verschiebung der höheren Dotierung zugeordnet, die zu einer Erhöhung der Elektronendichte führt, infolgedessen die Fallenzustände weiter gefüllt werden. In Übereinstimmung dazu wurde das Absinken der Elektronenlebensdauer und die Elektronentransitzeit für ZnO(ClO₄⁻)-Zellen beobachtet.

Das Kontaktverhalten von ZnO-Schichten mit dem Lochleiter spiro-OMeTAD wurde an verschiedenen hergestellten kompakten ZnO-Schichten untersucht. Kompakte ZnO-Schichten, die mit der sauerstoffbasierten elektrochemischen Abscheidung mit KCl, sowie die mit der elektrochemischen Abscheidung mit H₂O₂ hergestellt wurden, zeigten dabei ein besseres

Sperrverhalten und besseres gleichrichtendes Verhalten als die zu Verfügung gestellten Referenzschichten aus TiO_2 . ZnO-Schichten aus der Abscheidung mit H_2O_2 wiesen im Vergleich zu den ZnO-Schichten aus KCl ein besseres gleichrichtendes Verhalten und eine reduzierter Schwellspannung auf. Eine Reduktion der Schwellspannung und Verbesserung des gleichrichtenden Verhaltens konnte für die sauerstoffbasierte elektrochemische Abscheidung durch die Zugabe einer geringen Menge H_2O_2 (2,5 mM) ebenfalls erreicht werden. Im Vergleich zur Schwellspannung von TiO_2 liegt die der mit H_2O_2 hergestellten Schichten immernoch ungefähr 300 mV negativer. Folglich ist es für Solarzellen vorstellbar, dass die gut sperrenden und gleichrichtenden Eigenschaften einem niedrigen Photostrom aufgrund eines hohen Widerstands gegenüberstehen. In diesem Fall wären die ZnO-Schichten aus der elektrochemischen Abscheidung mit Nitrat zu bevorzugen, die verglichen mit TiO_2 ein geringfügig schlechteres Gleichrichtungs- und Sperrverhalten bei niedriger Schwellspannung hat.

Um eine nanoporöse ZnO-Schicht mit einer Porenstruktur, die an den Einsatz mit dem Lochleiter spiro-OMeTAD angepasst ist, zu erhalten, wurde zum einen der Einfluss des Anions der Elektrolytlösung untersucht und zum anderen versucht die Porenstruktur über verschiedene strukturdirigierende Agenzien anzupassen. Durch die starke strukturgebende Eigenschaft von EosinY wurde keine Veränderung der Porenstruktur bei Veränderung des Anions der Elektrolytlösung beobachtet. Von den verwendeten strukturdirigierenden Agenzien stellte sich die Kombination aus 50 μM EosinY mit 20 μM CTAB als beste Variante heraus. Bei der kombinierten Verwendung werden EosinY-haltige Mizellen gebildet, infolgedessen die mittlere Porengröße von 5 bis 7 nm auf 20 bis 25 nm gesteigert werden konnte. Dies entspricht der Porengröße von für diesen Anwendungen angepassten nanopartikulären TiO_2 -Schichten mit denen eine Effizienz von 7,2 % erreicht wurde. [13] Folglich ist die erreichte Porengröße der ZnO-Schichten gut für den Einsatz von spiro-OMeTAD angepasst.

Eine Übertragung der Abscheidung auf die versilberten Textilien und auf die textilähnlichen Substrate wurde durch die Etablierung einer Vorbehandlung und die Anpassung der Farbstoffdesorption erfolgreich durchgeführt, sodass über das gesamte Substrat ein homogen deckendes ZnO-Wachstum erreicht wurde. Festkörper-Fadensolarzellen aus diesen Substraten erreichten jedoch nur Effizienzen $<0,1\%$. Die Beobachtungen, die REM-Aufnahmen und die gemessenen Kennlinien lassen den Schluss zu, dass die zunächst dicht abgeschiedenen ZnO-Schichten infolge der Flexibilität der Substrate beschädigt werden, wodurch Kurzschlüsse zwischen Silber und spiro-OMeTAD entstehen. Ein weiteres Problem stellt der große Serienwiderstand des spiro-OMeTAD infolge des Abstands von sensibilisierter ZnO-Schicht und Gegenelektrode dar. Die Messung einer Fadensolarzelle

mit einem Kobalt(II/III)-basierten Elektrolyten erreichte zwar auf Anhieb eine Effizienz von 0,63 % bestätigte jedoch gleichzeitig die Probleme eines hohen Serien- und niedrigen Shuntwiderstands. Eine deutliche Steigerung der Effizienz scheint daher beim Einsatz von spiro-OMeTAD in Festkörper-Fadensolarzellenkonzepten als unwahrscheinlich.

Aus den etablierten kompakten und angepassten nanoporösen ZnO-Schichten wurden funktionierende farbstoffsensibilisierte Festkörpersolarzellen erstellt. An diesen wurde der Einfluss der Zeit auf die Kontakteinstellungen gezeigt, um stabile Kennlinien zu erhalten. Die Verwendung des besser anbindenden Farbstoffs DN216 verbesserte die Zelleigenschaften gegenüber der Nutzung von D149. Eine Erhöhung der Leitfähigkeit des spiro-OMeTADs infolge einer veränderten Dotierung zeigte keine weitere Verbesserung. Aufgrund der Beobachtungen wurde im Ausschlussverfahren das Benetzungsverhalten von spiro-OMeTAD als größtes Problem der Solarzellen identifiziert. Verschiedene Strategien die poröse Oberfläche vollständiger zu benetzen, wie das Einlegen oder die Schmelzinfiltration, resultierten nicht in einer Steigerung der gemessenen Photoströme. Diese Methoden, vor allem die Schmelzinfiltration sollte jedoch zu deutlich verbesserten Porenfüllung führen. [78] Deswegen wird nicht die Viskosität des Lochleiters, sondern die Benetzung der farbstoffsensibilisierten ZnO-Oberfläche als grundlegendes Problem angenommen. Ein Versuch die Benetzung durch das zusätzliche Aufbringen von Octansäure zu verändern, konnte dies nicht klären. Trotz der Probleme bei der Benetzung, konnte mit den in dieser Arbeit etablierten kompakten und nanoporösen ZnO-Schichten die bisher beste berichtete farbstoffsensibilisierte ZnO-Festkörpersolarzelle mit einer Effizienz von 0,95 % erstellt werden.

Auf den Ergebnissen dieser Arbeit aufbauend wäre eine ausführliche Untersuchung der Grenzfläche zwischen spiro-OMeTAD und der farbstoffsensibilisierten ZnO-Oberfläche sinnvoll, um infolgedessen das Benetzungsverhalten anzupassen. Eine Verbesserung der Benetzung und damit gleichzeitig eine effektivere Farbstoffregeneration führt vermutlich zu reproduzierbaren und effizienteren Festkörpersolarzellen. In diesem Zusammenhang wäre die Untersuchung von Oberflächenmodifikationen, wie die Erstellung von Core/Shell-Strukturen, interessant, um die Rekombinationseigenschaften oder die Ladungsträgerinjektion zu verbessern [47]. Eine Alternative Möglichkeit die Benetzung zu verbessern und damit eine effizientere Farbstoffregeneration zu erreichen könnte die Verwendung anderer Lochleiter, wie Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl), der häufig in bulk-heterojunction Solarzellen verwendet wird [205], bieten.

Die für den Einsatz in den farbstoffsensibilisierten Festkörpersolarzellen herausgearbeiteten kompakten ZnO-Schichten, sowie die angepassten nanoporösen ZnO-Schichten, sollten aufgrund der ähnlichen Anforderungen zu dem hier untersuchten Zellkonzept für den Ein-

satz in Festkörpersolarzellen mit Perovskiten überprüft werden. Mit diesem neuen Solarzellentyp konnten bereits Effizienzen von über 15 % erreicht werden. [211] Die Verwendung der etablierten kompakten ZnO-Schichten könnte infolge des besseren Gleichrichtungs- und Sperrverhaltens Vorteile gegenüber TiO₂-basierten Zellen bringen. Die angepassten nanoporösen ZnO-Schichten sind insbesondere für die einfache sequentielle Deposition der Perovskitbestandteile interessant, für die ebenfalls eine hohe Oberfläche und eine gute Zugänglichkeit der Kontaktphase benötigt wird. [212]

Für eine weitere Optimierung der Abscheidungen, insbesondere der Abscheidemethoden bei denen keine Pre-Elektrolyse durchführbar ist, sollte nach besseren Möglichkeiten als die Sputterdeposition von ZnO:Al gesucht werden, um Keimbildungszentren aktiv auf das FTO-Substrat aufzubringen. Im Idealfall wäre dies eine selbstlimitierende Methode, die eine Monolage von möglichst vielen und dabei kleinen Keimzentren aufbringt. Eine solche erfolgreiche Vorbehandlungsmethode wäre prinzipiell für alle elektrochemischen Abscheidemethoden auf FTO-Substraten relevant, da sie die Pre-Elektrolyse ersetzen könnte. Eine gute Methode könnte das Einlegen in Kaliumpermanganat (KMnO₄) sein, um viele Keimzentren aus Mn(O)OH zu erhalten. [213] Erste Versuche der Behandlung der FTO-Substrate mit KMnO₄ konnten eine sehr gleichmäßige und feine Keimbildung zeigen, wodurch die Abscheidung homogener ZnO-Schichten ohne Pre-Elektrolyse möglich erscheint.

A Verwendete Materialien, Chemikalien und Proben

In Tabelle A.1 sind die verwendeten Chemikalien sowie deren Hersteller und weitere Angaben aufgeführt. Darüber hinaus wurde deionisiertes Wasser mit einer spezifischen Leitfähigkeit von $2,10 \mu\text{S cm}^{-1}$, gemessen bei $24,0^\circ\text{C}$, eingesetzt.

Die in der Sputteranlage eingebauten und verwendeten Targets waren Silber (Heraeus, 99,98%) und aluminiumdotiertes Zinkoxid (Heraeus, 99,9% mit 1 bis 2 wt% Al_2O_3).

Zur Dokumentation der durchgeführten Versuche und der Forschungsergebnisse wurden die gemessenen Daten kapitelweise gegliedert und im Institut für Angewandte Physik elektronisch hinterlegt.

Bezeichnung	Hersteller	Bemerkung
Aceton	Roth	$\geq 99,8 \%$
Acetonitril	Roth	$\geq 99,9 \%$
Ammoniak	Roth	30 %
Chlorbenzol	Roth	$\geq 99,5 \%$
cck cho-foil	Parker Chomerics	Klebeband
Ethanol	Roth	$\geq 99,8 \%$
Ethylenglycol	Roth	99,5 %
FN914	FN Klebe- und Schleifprodukte	Polyesterband
FTO	Sigma-Aldrich	$7 \Omega \text{ cm}^{-2}$
Glycerin	Roth	98 %
H-TFSI	Sigma-Aldrich	95 %
Hexachloroplatinsäure · 6H ₂ O	Sigma-Aldrich	37,5 % Pt
Himi-TFSI	Sigma-Aldrich	95 %
Iod	Scharlau	99,8 %
Isopropanol	Roth	$\geq 99,8 \%$
Kaliumchlorid	Sigma-Aldrich	99,0 - 100,0 %
Kaliumnitrat	Sigma-Aldrich	99 %
Kaliumperchlorat	Sigma-Aldrich	99 %
Kaliumsulfat	Sigma-Aldrich	99 %
Li-TFSI	Sigma-Aldrich	99,95 %
Lithiumperchlorat	Sigma-Aldrich	$\geq 98,0 \%$
PET-Folie	System	Einlaminierung
Platindraht	Sigma-Aldrich	99,9 %, Ø0,5 mm
Polymer-Folie	jurasol B	Versiegelung
RBS 25	Roth	alkalischer Reiniger
Salzsäure, rauchend	Roth	37 %
Silber	Sigma-Aldrich	99,999 %
Silberdraht	Sigma-Aldrich	99,90 %
Spiro-OMeTAD	Borun Chemicals	99,75 %
tert-Butylpyridine	Sigma-Aldrich	99 %
Wasserstoffperoxid	Roth	20 %, stabilisiert
Zinkacetat Dihydrat	Roth	> 99 %
Zinkdraht	Goodfellow	99,9 %, Ø1,0 mm
Zinkacetat	Sigma-Aldrich	99,99 %
Zinkchlorid	Sigma-Aldrich	98 %
Zinknitrat · 6H ₂ O	Sigma-Aldrich	99 %
Zinkperchlorat · 6H ₂ O	Sigma-Aldrich	keine Spezifikation
Zinksulfat · 7H ₂ O	Sigma-Aldrich	99 %
Zinkstaub	Roth	> 98 %

Tabelle A.1: Verwendete Chemikalien und Materialien.

B Experimentelle Apparaturen

B.1 Sputteranlage

Die Sputteranlage vom *Typ Z400* der Firma Leybold-Heraus steht in der eigenen Arbeitsgruppe zur Verfügung. In dem Rezipient sind drei unterschiedliche Sputtertargets eingebaut: aluminiumdotiertes Zinkoxid (ZnO:Al), Silber und Gold. Der Druck des Rezipienten beim Sputtern beträgt $4 \cdot 10^{-5}$ mbar. Als Prozessgas wurde Argon mit einem Prozessgasdruck von $1 \cdot 10^{-4}$ mbar eingesetzt.

In Kooperation mit Achim Kronenberger wurde auch die Sputteranlage des 1. physikalischen Instituts verwendet. Diese ist eine *SLS-Twin 400/1000* von Pfeiffer Vacuum. Der Basisdruck der Anlage ist mit $< 1 \cdot 10^{-6}$ mbar angegeben. Der Prozessgasdruck beträgt ca. $6 \cdot 10^{-3}$ mbar.

B.2 Elektronenstrahlverdampfer

Für die Verdampfung von Metallen wurde der Elektronenstrahlverdampfer *Univex 300* der Firma Leybold-Heraeus eingesetzt. Der Druck in der Kammer betrug $< 6 \cdot 10^{-5}$ mbar. Für die Verdampfung von Silber wurde der Emissionsstrom typischerweise zwischen 0,8 und 1 mA gehalten. Der Shutter vor der Probe wurde geöffnet, wenn sich eine Aufdampfrate von 6 nm min^{-1} eingestellt hatte. Nachdem eine Schicht von 10 nm auf die Probe aufgedampft war, wurde die Aufdampfrate in einem Zeitraum von 2 min schrittweise auf 36 nm min^{-1} erhöht. Wenn die Zielschichtdicke von 200 nm erreicht war, wurde der Shutter zunächst geschlossen und danach der Emissionsstrom heruntergedreht.

B.3 Konfokales Laser-Scanning Mikroskop

Für die lichtmikroskopischen Aufnahmen wurde das konfokale Laser-Scanning Mikroskop *VK-9710 3D Laser Microscope* der Firma Keyence verwendet. Zusätzlich zur einfachen Aufnahme eines Farbbilds in unterschiedlichen Vergrößerungsstufen (10x, 20x, 50x und

150x) ermöglicht das Mikroskop Farbbilder mit unterschiedlicher Fokussierung aufzunehmen und zu einem scharfen Bild zusammen zu setzen. Durch das Abrastern der Probe mit einem violetten Halbleiterlaser kann zudem die Höheninformation in einer Auflösung von bis zu $0,02\text{ }\mu\text{m}$ gemessen werden.

B.4 Rasterelektronenmikroskop

Die Rasterelektronenmikroskopie wurde, abhängig von der benötigten Vergrößerung, mit zwei unterschiedlichen Raster-Elektronen Mikroskopen (REM) durchgeführt. Für hohe Vergrößerungen wurde das Rasterelektronenmikroskop *Merlin* der Firma Zeiss mit dem EDX-Detektor *INCA X-Max* der Firma Oxford Instruments des Physikalisch-Chemischen Instituts eingesetzt. Die Proben wurden in Abhängigkeit von ihrer Leitfähigkeit mit 5-10 nm Gold besputtert. Die eingestellte Beschleunigungsspannung variierte zwischen 2 bis 5 kV. Der Arbeitsabstand betrug typischerweise 2 bis 3 mm für den “In-Lens” Detektor und 5 bis 6 mm für den seitlichen “Everhart-Thornley” Detektor. Der Filamentstrom betrug im Regelfall 100-140 pA.

Für Analysen von sehr gut leitfähigen Proben und geringeren benötigten Vergrößerungen wurde das REM *SEM 525M* der Firma Philips benutzt. Dieses wurde mit der Hilfe von Dr. Michael Mück wieder in Betrieb genommen und steht seitdem in der Arbeitsgruppe zur Verfügung. Die Beschleunigungsspannung betrug 20 kV und der Filamentstrom zwischen 90 bis 130 μA . Der Arbeitsabstand wurde passend zur möglichen Strahlfokussierung gewählt und betrug in der Regel 2 bis 10 mm.

B.5 Rasterkraftmikroskop

Eine Analyse der Topographie und der simultanen Analyse der lokalen Austrittsarbeit an Luft erfolgte mit dem Rasterkraftmikroskop *SmartSPM 1000* der Firma AIST-NT. Das Mikroskop arbeitet im Scanning Probe Modus (die Probe wird mit dem Probenhalter über Piezomotoren bewegt während der Cantilever an einer festen Position verbleibt). Dies hat für die durchgeführte Analyse der lokalen Austrittsarbeit und Belichtung (Photo-Kelvin Rasterkraftmikroskopie, pKPFM) den Vorteil, dass die Position der Lichtquellen und damit auch ihre Intensität im Vergleich zur AFM-Spitze konstant bleibt. Als Lichtquelle wurden drei LEDs (blau 465 nm, grün 520 nm und rot 654 nm) mit einem Abstand von 2,5 cm zur Probe verwendet (siehe auch Abschnitt 3.7). Die für die Messungen verwendeten AFM-Spitzen waren vom Typ *N1B/Au* von Phoenix Nanotechnologies. Dies ist

ein mit Gold beschichteter aus Silikon bestehender Cantilever. An diesem ist eine Spitze mit einem Winkel von 20° und einem Krümmungsradius von 40 nm angebracht. Die pK-PFM Messungen wurden im “two-pass mode” (auch “lift-mode” genannt) aufgenommen. Daher wurde für jede Zeile zunächst die Topographie aufgenommen und in einem zweiten Scandurchgang diese mit einem zusätzlichen Lift von 50 nm abgefahren, während die Kontaktpotentialdifferenz aufgenommen wurde.

B.6 Röntgenbeugung

Die Messungen zur Bestimmung der Struktur mittels Röntgenbeugung wurde mit dem PANalytical X’Pert Pro Setup des Instituts für anorganische Chemie durchgeführt. Dieses Gerät ist mit einer Cu $K\alpha$ Röntgenröhre ausgestattet und wird in einer Bragg-Brentano Geometrie verwendet.

B.7 UV/Vis Transmissionsspektroskopie

Die Transmissionsmessung wurde mit dem UV/vis Spektrometersystem auf Diodenarraybasis von *tec5* durchgeführt. Die LOE-USB Einheit führte die Steuerung der Sensorbaugruppe, die Spektraldatenerfassung, sowie die Datenübertragung zur Software. Die UV/vis Halogen-Lampeneinheit LS-CH sorgt für die Belichtung der Probe. Der Spektralbereich wird von 310 nm bis 1100 nm aufgezeichnet, jedoch ist nur der Wellenlängenbereich von 360 nm bis 900 nm spezifiziert.

Das Transmissionsspektrum wurde bestimmt, indem zunächst ein Referenzspektrum $\text{Ref}(\lambda)$ aufgenommen wurde. Das Referenzspektrum wird von dem anschließend gemessenen Probenspektrum, der Sample Data(λ), bei der Messung der Transmission automatisch abgezogen. Die *tec5* Software ermittelt das Absorptionsspektrum über

$$\text{Absorbanz}(\lambda) = \log_{10} \left(\frac{\text{Ref}(\lambda)}{\text{Sample Data}(\lambda)} \right) \quad (\text{B.1})$$

B.8 Elektrische und photoelektrische Charakterisierung

Die Messmethoden an Proben die im folgendem beschrieben werden, wurden alle in einer Box durchgeführt, die zum einen den Einfluss von äußeren ungewollten Lichtquellen ausschaltet und zum anderen als faradayscher Käfig dient, um die Einkoppelung von elektrischen Störquellen zu unterbinden.

B.8.1 Messung der Strom-Spannungskennlinien

Die Kennlinien wurden je nach Probenotyp mit unterschiedlichen Messgeräten aufgenommen. Für die Untersuchung des Sperrverhaltens kompakter ZnO-Schichten im Kontakt mit Lochleitern (Kapitel 6) und der Festkörpersolarzellen mit Lochleiterkontakt (Kapitel 8) wurde der *Ivium Stat* der Firma Ivium Technologies eingesetzt. Für die farbstoffsensibilisierte Solarzellen mit Elektrolytkontakt wurde der *IM6* von Zahner-Elektrik eingesetzt. Letzterer wurde nicht für die Messungen an Festkörpersolarzellen eingesetzt, da die sporadisch auftretenden Spannungsspitzen von bis zu 2 V beim Auf- und beim Umschalten für die Zellen mit Lochleiterkontakt oftmals irreversible Schäden nach sich zogen. Für beide Geräte wurde eine Schrittweite von 10 mV gewählt. Der Spannungsbereich für die Messung von Solarzellen wurde von 100 mV bis zu einem Wert etwas unterhalb der Leerlaufspannung (V_{oc}) gewählt (typischerweise -700 mV). Für die Analyse der kompakten Schichten wurde ein Spannungsbereich von 1 V bis $-1,5$ V (bei hohen auftretenden Strömen höher, bzw. vorher abgebrochen). Die Belichtung erfolgte mit dem Solarsimulator LS0106 von LOT-Oriel in Kombination mit einem AM 1,5 Filter. Die Lichtintensität wurde mittels eines Pyranometers auf 100 mW cm^{-2} über den Abstand zur Lampe eingestellt.

B.8.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Für die Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) unter Belichtung wurde ebenfalls der Sonnensimulator von LOT-Oriel eingesetzt und die Intensität auf 100 mW cm^{-2} eingestellt (siehe Abschnitt 2.3.1). Für die Messung wurde der *IM6* von Zahner-Elektrik verwendet. Die Messung wurde bei einer Frequenz von 600 Hz begonnen und schrittweise auf 100 kHz erhöht. Anschließend wurde die Frequenz schrittweise auf 100 mHz gesenkt. Die Impedanz wurde als Mittelwert über 20 Sinuswellen in dem Frequenzbereich über 66 Hz und über 4 Sinuswellen im Frequenzbereich unter 66 Hz gemessen. Das Impedanzspektrum wurde jeweils zwischen 0 V und einem Wert einige mV negativer als die Leerlaufspannung (V_{oc}) gemessen. Im Bereich unter -300 mV wurde eine Schrittweite von 20 mV eingestellt. Für den Bereich zwischen 0 und 300 mV wurden 50 mV gewählt. Die Modulationsamplitude der Spannungssignale war dementsprechend 10 mV, bzw. 20 mV.

B.8.3 Intensitätsmodulierte Photostrom- und Photospannungsspektroskopie

Die Intensitätsmodulierte Photostrom- und Photospannungsspektroskopie (IMPS und IMVS) wurden mit dem CIMPS System von Zahner-Elektrik bei verschiedenen Hintergrundintensitäten gemessen. Zwischen 250 und 10 W m^{-2} wurde die Intensität in 20 W m^{-2}

variiert. Zusätzlich wurden bei 5, 2 und 1 W m⁻² gemessen. Als Lichtquelle diente die LED *RTR*, die ihr Absorptionsmaximum bei 632 nm hat.

Das CIMPS System besitzt mehrere Regelkreise, mit denen die Lichtintensität während der Messung mit einem Sensor erfasst werden kann. Die gemessene Intensität wird mit der eingestellten Intensität verglichen und bei einer Abweichung nachgeregelt. Über den Potentiostaten *PP211* wird die Leuchtdiode automatisch geregelt. Die Zelle wird um die eingestellte Lichtintensität mit einer sinusoidal Oszillation von ungefähr 10 % belichtet. Die aktuelle Lichtintensität wird dem Potentiostat *IM6* über den Photosensor übermittelt. Dadurch kann bei der IMVS Messung die Spannungsänderung um die Leerlaufspannung (V_{oc}) in Reaktion auf die Änderung der Belichtung ermittelt werden.

C Bedienungshinweise und technische Details für die Glovebox-Vakuum-Anlage

In diesem Kapitel werden die aufgebaute Glovebox-Vakuum-Anlage, der zugehörige Probenhalter und die Ansteuerung beschrieben. Bei der Beschreibung wird der durchgeführte Umbau zum Aufdampfen der Perovskite mit eingeschlossen.

Aufbau der Glovebox-Vakuum-Anlage

Die Anlage wurde mit Ausnahme einer neu gekauften Turbo-Pumpe (*Varian TV301*) und dem benötigten Elektronenstrahlverdampfer (*Mantis Quad EV-S*) aus bereits vorhandenen Komponenten zusammengestellt. In Abbildung C.1 ist die Anlage zu sehen. Der Hauptteil der Vakuumkammer ist an der rechten Seite mit dem Flange der Glovebox (GB) verbunden und an der linken Seite ist die Transferstange (TS) angebracht. Als Verdampfungsquellen sind ganz links der Elektronenstrahlverdampfer (ESV) und mittig zwei schräg gegenübergestellte Knudsenzellen (KZ) angebracht. Waagerecht nach hinten ist ein Massenspektrometer (MS, *Balzer Prisma QME 200*) angeschlossen. Des Weiteren sind an der Hauptkammer ein Sichtfenster, die elektrischen Durchführungen für zwei Schwingquarze und die elektrischen Durchführungen für den Probenhalter befestigt. Nach oben an der Hauptkammer ist ein großes Kreuz befestigt. An diesem sind die Turbopumpe (TP, oben) und über ein kleineres Kreuz (links) die Drucksensoren und ein weiteres Sichtfenster befestigt.

Im Regelbetrieb wird die Anlage ausschließlich mit Stickstoff belüftet und die Proben werden über die Schleuse zur Glovebox in die Anlage transferiert. Die Belüftung erfolgt, indem zunächst der Druckminderer, an dem die Glovebox und die Anlage angeschlossen sind, auf 1 bar gestellt wird. Anschließend werden die zwei Sperrventile zur Anlage geöffnet und die Anlage stoßweise belüftet. Nach der Belüftung werden die Ventile geschlossen und der Druckminderer wieder auf die für die Glovebox benötigten 6 bar gestellt. Anschließend kann die Schleuse von innen aus der Glovebox heraus geöffnet werden.

Die Transferstange mit dem Probenhalter kann ungefähr 15 cm in die Glovebox hineinge-

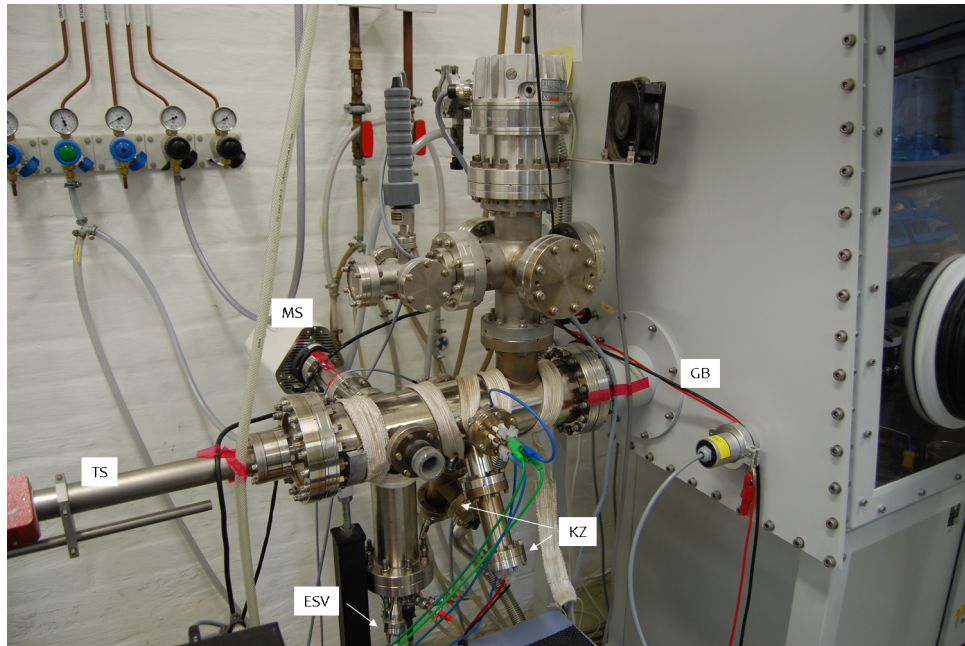


Abbildung C.1: Die erweiterte Glovebox-Vakuum-Anlage.

fahren werden. Die Positionen für die Verdampfung aus den Knudsenzellen und für den Elektronenstrahlverdampfer sind auf der Stange markiert. Über das Sichtfenster an der Position des Elektronenstrahlverdampfers kann kontrolliert werden, ob der Probenhalter richtig gedreht wurde, bzw. ob Materialien auf das Substrat aufgedampft wurden, ohne dass die Anlage belüftet werden muss.

Probenhalter

Der Probenhalter besteht aus zwei Komponenten, einem großen Probenhalter (Abbildung C.2 (a)) und dem Substrathalter (Abbildung C.2 (b)). Beide Komponenten sind zum größten Teil aus Kupfer gefertigt. Der Probenhalter besitzt zwei Heizpatronen, die jeweils links und rechts entlang der gesamten Seite eingebaut sind. Zur Überprüfung der Temperatur wurde ein PT100-Sensor verbaut. Dieser ist unter der Aluminiumplatte befestigt. Die Aluminiumplatte dient lediglich als Schutz für die Schrauben und Scharniere des Probenhalters und des Substrathalters. Mittig ist die Halterung für die Transferstange befestigt, die bei Bedarf abgeschraubt werden kann.

Der Substrathalter wurde so konzipiert, dass er für unterschiedliche Proben und Aufdampfgeometrien schnell angepasst werden kann. Er besteht aus einer Bodenplatte aus Kupfer, in die die gewünschte Substratgeometrie eingefräst ist. Mit Scharnieren ist die

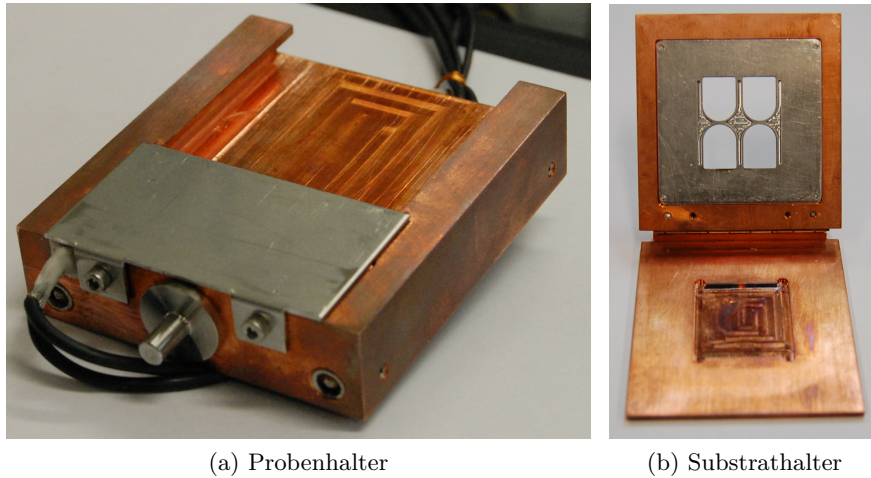


Abbildung C.2: Die beiden Komponenten des Probenhalters. Zum einen der Hauptteil (a) mit Heizpatronen und Temperatursensor. Zum anderen der Substrathalter (b) mit wechselbarer Bedampfungsmaske.

Deckelplatte befestigt. In diese wird die Bedampfungsmaske festgeschraubt. Der Substrathalter kann in das doppelte U-Profil des Probenhalters eingeschoben werden, sodass er einen guten thermischen Kontakt hat und rutschfest in diesem sitzt. Bei Bedarf kann die Bedampfungsmaske schnell gewechselt werden, oder andere Substratgeometrien über die Anpassung des Substrathalters verwendet werden.

Durch die angebrachten Kabel für die Heizpatronen und den Temperatursensor ist bei dem Bedienen der Transferstange Vorsicht geboten. Zum einen muss darauf geachtet werden, dass durch die Drehung des Probenhalters die Kabel nicht um die Stange gewickelt werden (Drehrichtung merken). Zum anderen können die Kabel an den Kanten des Probenhalters hängen bleiben. Dies kann durch leichte Widerstände beim Bewegen der Transferstange bemerkt werden. Um die Kabel nicht abzureißen, können diese durch vorsichtiges vor- und zurückführen bei gleichzeitig leichtem Drehen der Transferstange gelöst werden.

Ansteuerung der Geräte

Die Kontrolle der Aufdampfrate und Schichtdicke wurde für den Elektronenstrahlverdampfer und für die Knudsenzellen über LabVIEW realisiert. Dafür wurde das in der eigenen Diplomarbeit geschriebene und beschriebene Programm *vaclab v10* [214] erweitert und besteht jetzt in der Version *vaclab v14*.

Für die Kontrolle des Elektronenstrahlverdampfers werden die Spannungssignale, die anliegende Leistung und der gemessenen Flux über BNC-Stecker abgegriffen und über eine Multifunktions-Datenerfassungsmodul von National Instruments (*USB-6211*) in LabVIEW eingelesen. In umgekehrter Richtung wird ein Signal für die anzulegende Stromstärke an die Steuereinheit des Elektronenstrahlverdampfers gegeben. Die gemessenen Signale werden protokolliert und in einer Textdatei ausgegeben. Dazu verwendet der neue Programmteil die bereits bestehende Module. In Abbildung C.3 ist die graphische Oberfläche für die Ansteuerung zu sehen. Neben den allgemeinen, im bestehenden Hauptprogramm zur Verfügung stehenden Parametern kann ein zusätzlicher Name für das Substrat vergeben werden. Es werden die aktuelle Leistung und der aktuelle Flux angezeigt, die beide auch an der Steuereinheit (jedoch in langsameren Intervallen) ablesbar sind. Darüber hinaus wird die Aufdampftrate und die Schichtdicke errechnet und angezeigt. Diese vier Werte werden alle graphisch dargestellt. Zudem besteht die Möglichkeit den angelegten Strom zu Beginn eine automatische Rampe fahren zu lassen.



Abbildung C.3: Graphische Oberfläche des neu geschriebenen Programmteils zur Steuerung des Elektronenstrahlverdampfers.

Die Kontrolle der Knudsenzellen wurde über ein bestehendes Modul, das nur angepasst wurde, durchgeführt. Die Steuerung ist daher unverändert wie in [214] beschrieben.

Um die Temperatur zu regeln wurde von der Elektronikwerkstatt eine Spannungsquelle mit einem Regelkreislauf gebaut. Dadurch wird die aktuelle Temperatur über den Temperatursensor ausgelesen, angezeigt und auf die eingestellte Temperatur geregelt. Über die einstellbare maximale Spannung kann zudem die Regelgeschwindigkeit bestimmt werden. Mit höherer Spannung vergrößert sich die Regeltoleranz.

D Ergänzende Daten

D.1 Morphologie der verwendeten FTO-Substrate

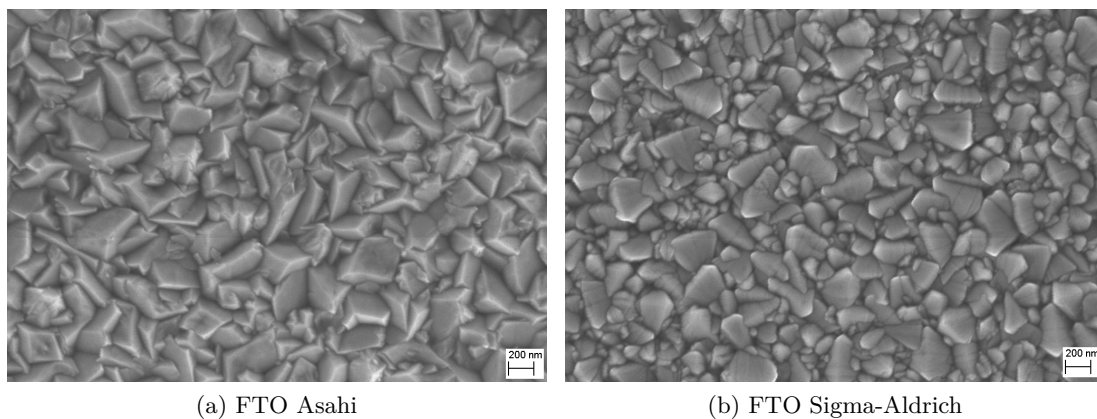


Abbildung D.1: REM-Aufnahmen der verwendeten FTO-Substrate von Asahi (a) und Sigma-Aldrich (b).

D.2 Langzeitstabilität der farbstoffsensibilisierten Solarzellen mit Elektrolytkontakt

Eine identisch zu den farbstoffsensibilisierten Solarzellen mit Elektrolytkontakt (Abschnitt 5.2) hergestellte Zelle wurde unmittelbar nachdem sie zusammengebaut wurde und fast fünfzehn Monate danach gemessen. Die Lagerung erfolgte dabei an Umgebungsbedingungen in einem lichtdurchlässigen Behältnis.

An der Strom-Spannungskennlinie (Abbildung D.2) ist zu erkennen, dass die Zelle auch nach der langen Lagerung funktionstüchtig ist. Die Effizienz ist von 4,38 % auf 2,90 % gesunken und die zugehörige Photospannung von $10,57 \text{ mA cm}^{-2}$ auf $7,84 \text{ mA cm}^{-2}$, die Leerlaufspannung von 573 mV auf 521 mV und der Füllfaktor von 0,73 auf 0,71.

Folglich können mit dem etablierten Zellkonzept für farbstoffsensibilisierte Solarzellen mit

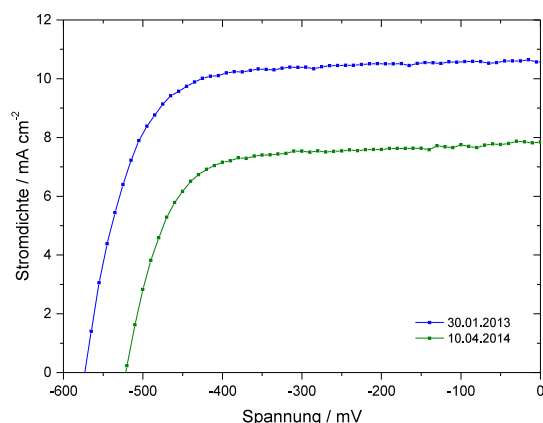


Abbildung D.2: Langzeitstabilität einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle anhand ihrer Strom-Spannungskurve unmittelbar nach ihrer Herstellung (blau, 30.01.2013) und knapp fünfzehn Monate später (grün, 10.04.2014).

Elektrolytkontakt und den dafür notwendigen Prozessschritten Zellen gebaut werden, die über lange Zeiträume funktionstüchtig sind, ohne dass eine besondere Lagerung erfolgen muss.

D.3 Technische Grundlagen zur elektrochemischen Abscheidung

Neben den beschriebenen Einflussgrößen auf die elektrochemische Abscheidung (Kapitel 4) wurde eine Vielzahl von Veränderungen und Anpassungen durchgeführt, deren Einflüsse nicht direkt darstellbar, bzw. quantifizierbar sind und dennoch eine essentielle Grundlage für eine reproduzierbare, homogene und funktionierende Abscheidung bilden.

Infolgedessen sollen die Beschreibungen des erlangten Wissens, dass in die erstellte Abscheidemethodik eingeflossen ist (Abschnitt 3.2), festgehalten werden und die durchgeführten Änderungen nachvollziehbar machen.

Um die Reproduzierbarkeit der Abscheidung prinzipiell zu gewährleisten wurden zunächst Änderungen an den verwendeten Geräten, Chemikalien und Aufbewahrungsgefäßen getroffen. Es wurde jeder Elektrolytlösung ein festes Behältnis zum Ansetzen zugewiesen, das nur für diesen Zweck bestimmt war. Die Messkolben und Messpipetten zur Abmessung von deionisiertem Wassers wurden einmal gründlich gereinigt und dann nur noch für die Abmessung von deionisiertem Wasser verwendet. Chemikalien wie zum Beispiel Salpetersäure (HNO_3) wurden erneuert und anschließend nicht mehr in den Aufbewahrungsgefäßen verwendet. Stattdessen wurde für jede Benutzung die benötigte Menge aus

dem Aufbewahrungsgefäß abpipettiert. Des Weiteren wurden für jeden Abscheidetyp (Zusammensetzung des Elektrolyten + Zinksalz + strukturdirigierender Agens) dezidierte Salzbrücken und O₂-Fritten definiert. Für O₂-Fritten wurde dabei nochmal zusätzlich zwischen der Abscheidung mit und ohne strukturdirigierendem Agens unterschieden. Alle diese Maßnahmen dienten dazu Kontaminationen durch Verschleppung zu verhindern. Zudem wurde darauf geachtet, dass jedes für die Abscheidung benötigte Material (Abscheidezelle, Deckel, N₂-Schaft, Scheibenelektrode, ...) vor und nach jeder Abscheidung gründlich gereinigt wurde. Es wurde festgestellt, dass kleinste Kontaminationen zu schlechten Abscheideergebnissen führen können. Beispielhaft dafür ist eine kaum wahrnehmbare rötliche Verfärbung des Elektrolyten durch Reste des strukturdirigierenden Agens EosinY bei unzureichender Reinigung der Abscheidezelle oder der O₂-Fritte. Bei Fortführung der Abscheidung unter diesen Bedingungen konnten regelmäßig Probleme in der resultierenden Schichtqualität beobachtet werden. Darüber hinaus wurde die Bezugsquelle für das verwendete Wasser geändert. Das Wasser stammte bisher aus einer Anlage im Physikgebäude, die nicht mehr regelmäßig kontrolliert und gewartet wurde, wodurch diese stellenweise veralgte war. Es wurde ermöglicht deionisiertes Wasser aus dem Interdisziplinärem Forschungszentrum (IFZ) aus der regelmäßig gewarteten Hausanlage für alle Verwendungen in der Arbeitsgruppe zu beziehen.

Zur Verbesserung der Erfolgsquote der Abscheidung wurde der Aufbau angepasst. Zum einen wurde eine konstante Anordnung der drei Elektroden, der O₂-Fritte und des Rücklaufkühlers umgesetzt (vergleiche Abbildung D.3). Ein Effekt auf die Reproduzierbarkeit konnte mangels Vergleichsdaten für andere Anordnungen nicht festgestellt werden. Nur bei Positionierung der O₂-Fritte unmittelbar vor (in Strömungsrichtung des Elektrolyten bei angeschalteter Scheibenelektrode; gegen den Uhrzeigersinn) der Salzbrücke mit Referenzelektrode konnte eine stärkere Verwirbelung der O₂-Bläschen festgestellt werden. Dadurch setzten sich diese öfter unter der Salzbrücke oder unter dem Substrat ab, was entweder zu einem falsch angelegten Potential oder zu Inhomogenitäten der ZnO-Schichten führte. Aufgrund von häufiger Bläschenbildung unterhalb des Substrats wurde daher zum anderen die Elektrolytmenge auf 150 ml erhöht und die Positionierung der O₂-Fritte wie in Abbildung D.4 angepasst. Durch die Einhaltung dieser Positionierung konnte eine Bläschenbildung unterhalb des Substrats vollständig vermieden werden.

Des Weiteren wurde infolge der geänderten Probengeometrie gleichzeitig ein etwas modifizierter Probenhalter entwickelt und zudem darauf geachtet, dass die neuen Probenhalter ausgewuchtet waren. Durch verhältnismäßig starke Unwucht der bisherigen Probenhalter wurde das Anströmungsprofil verwirbelt, wodurch inhomogenere Schichten entstanden und es schneller zu Bläschenbildung unterhalb der Proben kommen konnte. Um einen

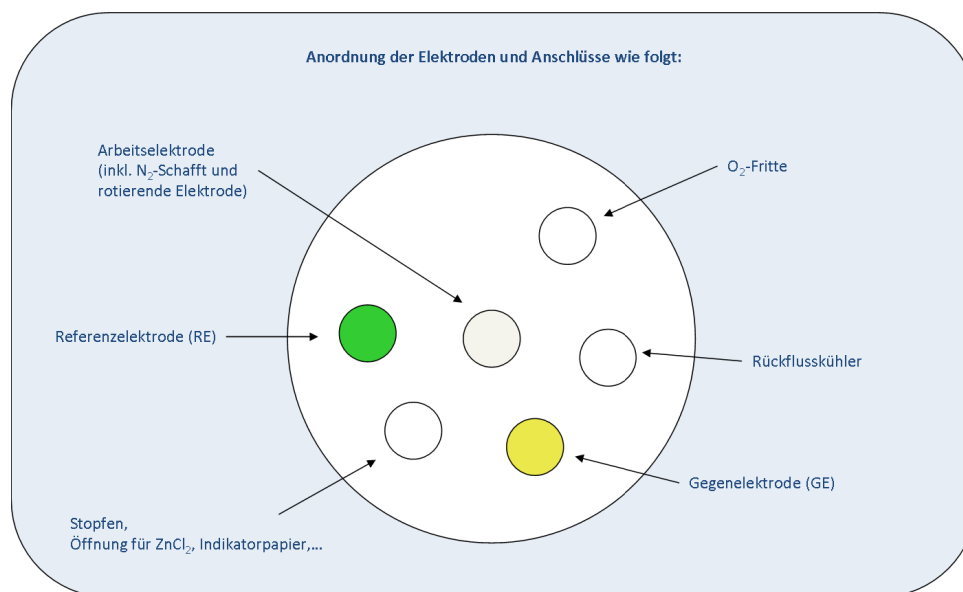


Abbildung D.3: Schematische Zeichnung der verwendeten Anordnung bei der elektrochemischen Abscheidung. Die Farbcodierung mit der Referenzelektrode (grün), der Gegenelektrode (gelb) und der Arbeitslektrode (grau) entspricht der Farbcodierung des verwendeten Bank Potentiostaten.

elektrischen Kurzschluss durch einen dünnen Elektrolytfilm zu verhindern, wurde die Rückseite mit den offenliegenden Schrauben mit einem isolierenden Klebeband abgedeckt.

Die Temperatur des Elektrolyten nach dem Einfüllen in die Abscheidezelle wurde bei vorher ausgeschaltetem Wasserbad und bei bereits vollständig auf 72,3 °C erwärmten Wasserbad gemessen. Für erstes Betrug die Temperatur im Mittel nach 20 min mehr als 69 °C und nach 40 min 70 °C. Bei dem erwärmten Wasserbad stellten sich diese Temperaturen nach 18 Minuten, bzw. bei 33 min ein. Aufgrund dessen wurden 20 min als Erwärmungs- und Sauerstoffsättigungszeit vor dem Einbau des Substrats definiert.

Der pH-Wert wurde für einige Messungen unmittelbar vor der Pre-Elektrolyse und nach der Abscheidung gemessen. Dadurch sollte zum einen die gleichbleibende Qualität des deionisierten Wassers überprüft werden und zum anderen die Größe und die Abweichung der Änderung des pH-Werts während der Abscheidung erfasst werden. Sowohl vor als auch nach der Abscheidung wurde bei erhitzter Elektrolytlösung ein pH-Wert im Mittel von 6,1 gemessen. Es konnte durch die Abscheidung keine pH-Änderung festgestellt werden, da sowohl etwas höhere als auch etwas niedrigere Werte als zu Beginn der Abscheidung gemessen wurden. Darüber hinaus wurden auch über den Zeitraum von mehreren Monaten keine signifikanten Änderungen des pH-Werts festgestellt.

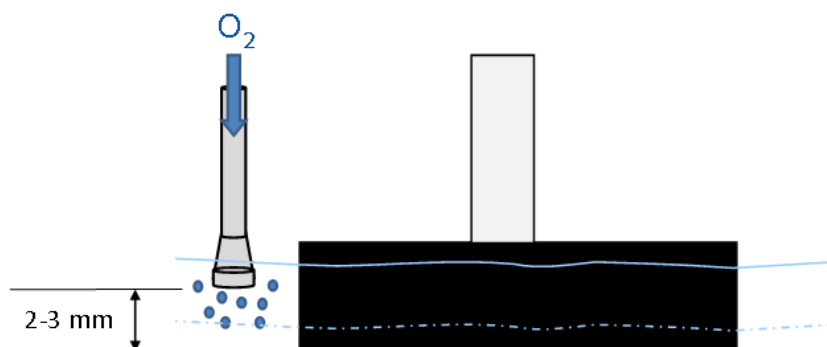


Abbildung D.4: Schematische Zeichnung der Positionierung der O_2 -Fritte. Mit dem Probenhalter (schwarz) und dem Füllstand der Abscheidenzelle bei 150 ml Elektrolyt (hellblau) und dem Füllstand bei den vorher verwendeten 130 ml (hellblau-gestrichelt).

Um zu verhindern, dass Teile der Elektrolytlösung verdampften, wurde ein Rückflusskühler installiert. Ein vorher vollständiges Abdichten der Zelle führte zu unkontrollierten Druckanstieg in der Abscheidenzelle, der wiederum einen Einfluss auf die mögliche Sauerstoffsättigung und den Abscheidestrom hatte.

Des Weiteren wurde die Kontrolle und Wartung der verwendeten Referenzelektrode und des FTO-Widerstands zur Rückseite des Probenhalters, wie bereits in der Abscheidemethodik beschrieben, durchgeführt.

Funktionsfähigkeit und Wartung der rotierenden Scheibenelektrode

Eine besondere Bedeutung kommt der ordnungsgemäßen Funktionsweise der rotierenden Scheibenelektrode zu. Eine gleichmäßige Rotation ist die Grundvoraussetzung für eine homogene und laminare Anströmung und somit für einen konstanten Stofftransport. Gleichzeitig ist der Schleifkontakt entscheidend für eine gute und unterbrechungsfreie Kontaktierung. Vor der ersten durchgeführten Wartung konnten bei der Pre-Elektrolyse, bzw. bei der Abscheidung, starke Stromschwankungen beobachtet werden, die manchmal bis zu temporären Kontaktverlusten reichten. Darum wurde die rotierende Scheibenelektrode demontiert und gewartet. Es stellte sich heraus, dass die eingebauten Kugellager trotz der Spülung mit Stickstoff stark korrodiert waren und der Schleifkontakt verschlissen und teilweise korrodiert war (siehe Abbildung D.5).

Nachdem die Kugellager und der Schleifkontakt ausgetauscht wurden, konnten sehr gleichmäßige Stromkurven ohne die Probleme von Kontaktverlusten oder Rotationsschwankun-

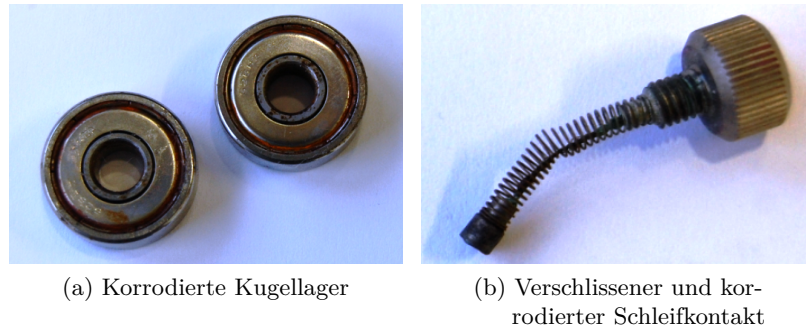


Abbildung D.5: Aus der rotierenden Scheibenelektrode ausgebauten Kugellager und der Schleifkontakt mit deutlichen Korrosions- und Abnutzungsspuren.

gen erreicht werden. Solche Kurve sind in Abbildung D.6 (a) und (b) in pink, ocker und orange dargestellt. Besonders in der Vergrößerung ist erkennbar, dass der Strom sehr konstant ist und sich nur in wellenförmigen Abständen minimal ausweit. Es wird angenommen, dass die wellenförmigen Schwankungen auf geringe Rotationsunterschiede, verursacht durch die Steuerelektronik, zurückzuführen sind. Die grüne und die blaue Kurve in Abbildung D.6 (a) und (b) zeigen die ersten Anzeichen dafür, dass die Scheibenelektrode länger nicht gewartet wurde. Im Vergleich zu den anderen Kurven können starke Stromschwankungen gesehen werden. Mit zunehmender Dauer werden diese Stromschwankungen größer, bis schließlich wieder regelmäßige Kontaktverluste auftreten.

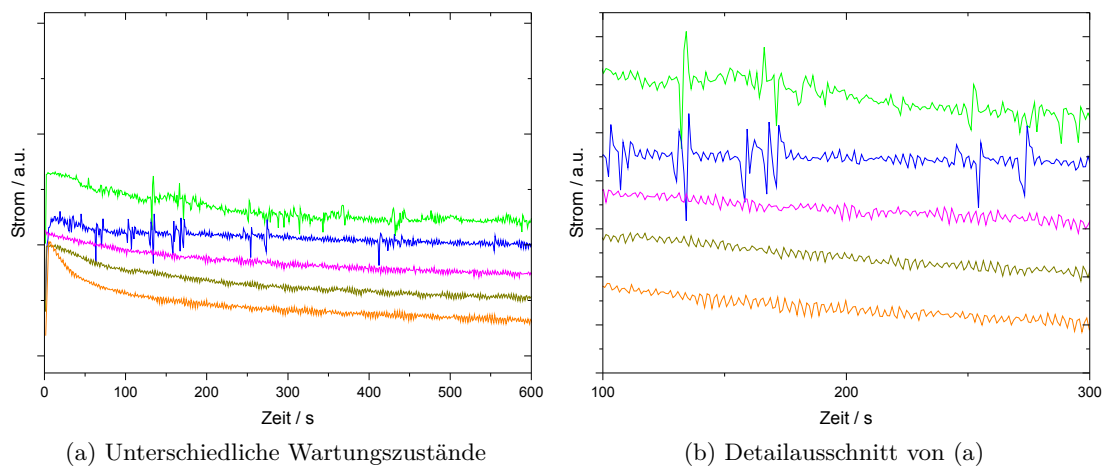


Abbildung D.6: Zur Übersicht gegeneinander verschobene Stromkurven der Pre-Elektrolyse mit unterschiedlichen Wartungszuständen der rotierenden Scheibenelektrode. Ankrodierte Kugellager und Schleifkontakte (grün und blau). Neue Kugellager und Schleifkontakte (pink, ocker, orange).

Für eine gleichbleibende ordnungsgemäße Funktionsfähigkeit wurde daher eine regelmäßige Wartung durchgeführt. Eine Verlängerung der Wartungsintervalle ließ sich erzielen, indem die Scheibenelektrode auch nach der Abscheidung für weitere 15 min mit Stickstoff gespült wurde, um sie vollständig zu trocknen. Zudem ist ein regelmäßiges “abschleifen” des Kontakts bei 3000 U min^{-1} für 30 min unter Umgebungsluft notwendig, um einen guten Kontakt zu erhalten.

E Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die mich unterstützt und begleitet haben. Mein besonderer Dank gilt:

PROF. DR. DERCK SCHLETTWEIN für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die Möglichkeit über dieses Thema meine Dissertation zu verfassen, die Betreuung und alle Hilfestellungen, sowie die immer vorhanden Diskussionsbereitschaft.

PROF. DR. BRUNO K. MEYER für die Begutachtung dieser Arbeit.

SILVIA SCHMANDT für die vielseitige technische Unterstützung zur Realisierung der Experimente und darüber hinaus der Hilfe bei den Projektarbeiten.

CHRISTOPH RICHTER für die erfolgreiche, produktive und spaßige Zusammenarbeit, sowie die ständige gegenseitige Unterstützung.

DR. HABIL. HANS-MICHAEL MÜCK für die große Hilfe bei der Inbetriebnahme des Rasterelektronenmikroskops von Philips und der Unterstützung bei Problemen.

DR. STEFFI SENSFUSS UND HANNES SCHACHE vom thüringischem Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e.V. für die gute Zusammenarbeit im Projekt KorTeSo zur Entwicklung und Charakterisierung der Festkörper-Fadensolarzellen.

DEN BEGLEITETEN STUDENTEN für die konstruktive Zusammenarbeit in den betreuten Arbeiten. Insbesondere möchte ich mich bei Magnus Schäfer für die Unterstützung zur Optimierung der farbstoffsensibilisierten Festkörpersolarzellen, bei Christian Lupo für die Arbeit zur Entwicklung alternativer Festkörper-Fadensolarzellenkonzepte, bei Kathleen Klinkmüller für Ihren Beitrag zur Charakterisierung der farbstoffsensibilisierten ZnO-Schichten mittels Kelvin-Rasterkraftmikroskopie, bei Hannes Giese für die Hilfe bei der Charakterisierung der H₂O₂-Vorbehandlungsmethoden, sowie bei Manuel Weiß für die Untersuchungen zur Weiterentwicklung der farbstoffsensibilisierten Solarzellen mit Elektrolytkontakt und die Untersuchungen zur Abscheidung von ZnO auf Silberschichten bedanken. Darüber hinaus möchte ich

mich auch bei Lena Cornelius, Nadine Dannehl, Christian Dern, Steffen Heuser, Tim Helbig, Patrick Hofmann, Daniel Horn, Birte Jache, Katharina Neuberg, Jonas Neumeier, Christian Reindl, Alba Seibert, Michael Schäfer, Peter Schmitz und Sven Urban für Ihre Arbeiten und den daraus gewonnenen Erkenntnissen bedanken.

DEM TEXTILFORSCHUNGSINSTITUT THÜRINGEN-VOGTLAND E.V für die Zusammenarbeit im Projekt KorTeSo und die Herstellung und Bereitstellung der Elitex[®]-Filamente und der Elitex[®]-basierten Interdigitalgewebe.

PROF. DR. MALLE KRUNKS UND MERIKE KRIISA vom Department of Material Science der Tallinn University of Technology für die Unterstützung zur Auswahl und der Zurverfügungstellung der mittels Spraypyrolyse hergestellten ZnO-Schichten.

PROF. DR. HENRY J. SNAITH UND DR. JAMES BALL vom Department of Physics der Oxford University für die bereitwillige Zurverfügungstellung der TiO₂-Schichten.

DR. ACHIM KRONENBERGER für die Unterstützung zur Erstellung der intrinsischen, gesputterten ZnO-Schichten.

DR. KLAUS PEPPLER für die Einarbeitung in das Rasterelektronenmikroskop des Physikalisch-Chemischen Instituts.

DEM BUNDESMINISTERIUM FÜR BILDUNG UND FORSCHUNG für die finanziellen Unterstützung durch die Förderung des Projekt KorTeSo.

DEN MITARBEITERN DER ELEKTRONIKWERKSTATT UND DER FEINMECHANIKWERKSTATT des Fachbereichs Physik für die Zusammenarbeit, Diskussionen und Unterstützung bei technischen Problemen und die Umsetzung verschiedenster Geräte und Konstruktionen.

ALLEN MITGLIEDER DER AG SCHLETTWEIN für die fröhliche und positive Arbeitsumgebung, sowie für die geführten Diskussionen und gegebenen Anregungen.

MEINEN ELTERN, SOWIE MEINEN FREUNDEN UND MEINER FREUNDIN

F Literatur

1. Jäger-Waldau, A. *PV Status Report 2013* (Publications Office of the European Union, 2013).
2. International Energy Agency. *World Energy Outlook 2012 - Renewable Energy Outlook* (OECD/IEA, 2012).
3. International Energy Agency. *World Energy Outlook 2013* (OECD/IEA, 2013).
4. Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme. *Photovoltaics Report* (Fraunhofer ISE, 2013).
5. Gerischer, H. & Tributsch, H. Elektrochemische Untersuchungen zur spektralen Sensibilisierung von ZnO-Einkristallen. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem* **72**, 437–445 (1968).
6. Gerischer, H. Electrochemical Techniques for the Study of Photosensitization. *Photochem. Photobiol.* **16**, 243–260 (1972).
7. 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).
8. 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).
9. O'Regan, B. & Grätzel, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature* **353**, 737–740 (1991).
10. Nazeeruddin, M. K., Kay, A., Rodicio, I., Humphry-Baker, R., Mueller, E., Liska, P., Vlachopoulos, N. & Graetzel, M. Conversion of light to electricity by cis-X₂bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes. *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 6382–6390 (1993).

11. Mathew, S., Yella, A., Gao, P., Humphry-Baker, R., Curchod, Basile F. E., Ashari-Astani, N., Tavernelli, I., Rothlisberger, U., Nazeeruddin, M. K. & Grätzel, M. Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers. *Nat. Chem.* **6**, 242–274 (2014).
12. Boschloo, G. & Hagfeldt, A. Characteristics of the Iodide/Triiodide Redox Mediator in Dye-Sensitized Solar Cells. *Acc. Chem. Res.* **42**, 1819–1826 (2009).
13. Burschka, J., Dualé, A., Kessler, F., Baranoff, E., Cevey-Ha, N.-L., Yi, C., Nazeeruddin, M. K. & Grätzel, M. Tris(2-(1 H -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 (2011).
14. Grätzel, M., Bach, U., Lupo, D., Comte, P., Moser, J. E., Weissörtel, F., Salbeck, J. & Spreitzer, H. Bach et al. - 1998 - Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies. *Nature* **395**, 583–585 (1998).
15. Yum, J.-H., Chen, P., Grätzel, M. & Nazeeruddin, M. K. Recent Developments in Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells. *ChemSusChem* **1**, 699–707 (2008).
16. Webb, J. B. Transparent and highly conductive films of ZnO prepared by rf reactive magnetron sputtering. *Appl. Phys. Lett.* **39**, 640 (1981).
17. Jung, H. J., Lee, S., Yu, Y., Hong, S. M., Choi, H. C. & Choi, M. Y. Low-temperature hydrothermal growth of ZnO nanorods on sol-gel prepared ZnO seed layers: Optimal growth conditions. *Thin Solid Films* **524**, 144–150 (2012).
18. Sun, Y., Seo, J. H., Takacs, C. J., Seifert, J. & Heeger, A. J. Inverted Polymer Solar Cells Integrated with a Low-Temperature-Annealed Sol-Gel-Derived ZnO Film as an Electron Transport Layer. *Adv. Mater.* **23**, 1679–1683 (2011).
19. Yi, S.-H., Choi, S.-K., Jang, J.-M., Kim, J.-A. & Jung, W.-G. Low-temperature growth of ZnO nanorods by chemical bath deposition. *J. Colloid Interface Sci.* **313**, 705–710 (2007).
20. Lin, C.-Y., Lai, Y.-H., Chen, H.-W., Chen, J.-G., Kung, C.-W., Vittal, R. & Ho, K.-C. Highly efficient dye-sensitized solar cell with a ZnO nanosheet-based photoanode. *Energy Environ. Sci.* **4**, 3448 (2011).
21. Greene, L. E., Law, M., Goldberger, J., Kim, F., Johnson, J. C., Zhang, Y., Saykalily, R. J. & Yang, P. Low-Temperature Wafer-Scale Production of ZnO Nanowire Arrays. *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 3031–3034 (2003).

-
22. Levy-Clement, C., Elias, J., Tena-Zaera, R., Mora-Sero, I., Luo, Y. & Bisquert, J. Electrochemical Deposition and Characterization of ZnO Nanowire Arrays with Tailored Dimensions. *J. Electrochem. Soc.* **6**, 405–414 (2007).
 23. Xu, C., Kim, B.-S., Lee, J.-H., Kim, M., Hwang, S. W., Choi, B. L., Lee, E. K., Kim, J. M. & Whang, D. Seed-free electrochemical growth of ZnO nanotube arrays on single-layer graphene. *Mater. Lett.* **72**, 25–28 (2012).
 24. Izaki, M. Electrolyte Optimization for Cathodic Growth of Zinc Oxide Films. *J. Electrochem. Soc.* **143**, L53 (1996).
 25. Izaki, M. & Omi, T. Transparent zinc oxide films prepared by electrochemical reaction. *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2439 (1996).
 26. Peulon, S. & Lincot, D. Cathodic electrodeposition from aqueous solution of dense or open-structured zinc oxide films. *Adv. Mater.* **8**, 166–170 (1996).
 27. 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).
 28. Yoshida, T., Miyamoto, K., Hibi, N., Sugiura, T., Minoura, H., Schlettwein, D., Oekermann, T., Schneider, G. & Wöhrle, D. Self Assembled Growth of Nano Particulate Porous ZnO Thin Film Modified 2,9,16,23-Tetrasulfophthalocyanatozinc(II) by One-Step Electrodeposition. *Chem. Lett.* **27**, 599–600 (1998).
 29. Yoshida, T., Oekermann, T., Okabe Kenji, Schlettwein, D., Funabiki, K. & Minoura, H. Electrodeposition of ZnO/EosinY Hybrid Thin Films from Dye Added Zinc Nitrate Bath and Their Photoelectrochemical Characterizations. *Electrochemistry* **70**, 470–488 (2002).
 30. Yoshida, T. & Minoura, H. Electrochemical Self-Assembly of Dye-Modified Zinc Oxide Thin Films. *Adv. Mater.* **16**, 1219–1222 (2000).
 31. Yoshida, T., Pauporté, T., Lincot, D., Oekermann, T. & Minoura, H. Cathodic Electrodeposition of ZnO/Eosin Y Hybrid Thin Films from Oxygen-Saturated Aqueous Solution of ZnCl₂ and Eosin Y. *J. Electrochem. Soc.* **150**, C608 (2003).
 32. 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.* **4**, 400–401 (2004).

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 (2009).
34. Qi, L., Yu, H., Lei, Z., Wang, Q., Ouyang, Q., Li, C. & Chen, Y. Dye-sensitized solar cells based on ZnO nanowire array/TiO₂ nanoparticle composite photoelectrodes with controllable nanowire aspect ratio. *Appl. Phys. A* **111**, 279–284 (2013).
35. Kumara, G., Tiskumara, J. K., Ranasinghe, C., Rathnayake, I. S., Wanninayake, W., Jayaweera, E. N., Bandara, L. & Rajapakse, R. Efficient solid-state dye-sensitized n-ZnO/D-358 dye/p-CuI solar cell. *Electrochim. Acta* **94**, 34–37 (2013).
36. Boucharef, M., Di Bin, C., Boumazza, M. S., Colas, M., Snaith, H. J., Ratier, B. & Bouclé, J. Solid-state dye-sensitized solar cells based on ZnO nanocrystals. *Nanotechnology* **21**, 205203 (2010).
37. Plank, Natalie O. V., Howard, I., Rao, A., Wilson, Mark W. B., Ducati, C., Mane, R. S., Bendall, J. S., Louca, Rami R. M., Greenham, N. C., Miura, H., Friend, R. H., Snaith, H. J. & Welland, M. E. Efficient ZnO Nanowire Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells Using Organic Dyes and Core–shell Nanostructures. *J. Phys. Chem. C* **113**, 18515–18522 (2009).
38. Bach, U. *Solid-State Dye-Sensitized Mesoporous TiO₂ Solar Cells*. Dissertation (École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne, Schweiz, 2000).
39. Snaith, H. J., Moule, A. J., Klein, C., Meerholz, K., Friend, R. H. & Grätzel, M. Efficiency Enhancements in Solid-State Hybrid Solar Cells via Reduced Charge Recombination and Increased Light Capture. *Nano Lett.* **7**, 3372–3376 (2007).
40. 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 (2012).
41. Weisspfennig, C. T., Hollman, D. J., Menelaou, C., Stranks, S. D., Joyce, H. J., Johnston, M. B., Snaith, H. J. & Herz, L. M. Dependence of Dye Regeneration and Charge Collection on the Pore-Filling Fraction in Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **24**, 668–677 (2014).
42. Yella, A., Lee, H.-W., Tsao, H. N., Yi, C., Chandiran, A. K., Nazeeruddin, M. K., Diau, E. W.-G., Yeh, C.-Y., Zakeeruddin, S. M. & Gratzel, M. Porphyrin-Sensitized Solar Cells with Cobalt (II/III)-Based Redox Electrolyte Exceed 12 Percent Efficiency. *Science* **334**, 629–634 (2011).

-
43. Chen, C.-Y., Wang, M., Li, J.-Y., Pootrakulchote, N., Alibabaei, L., Ngoc-le, C.-h., Decoppet, J.-D., Tsai, J.-H., Grätzel, C., Wu, C.-G., Zakeeruddin, S. M. & Grätzel, M. Highly Efficient Light-Harvesting Ruthenium Sensitizer for Thin-Film Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Nano* **3**, 3103–3109 (2009).
44. Liu, J., Luo, T., Mouli T, S., Meng, F., Sun, B., Li, M. & Liu, J. A novel coral-like porous SnO₂ hollow architecture: biomimetic swallowing growth mechanism and enhanced photovoltaic property for dye-sensitized solar cell application. *Chem. Commun.* **46**, 472 (2009).
45. Hagberg, D. P., Jiang, X., Gabrielsson, E., Linder, M., Marinado, T., Brinck, T., Hagfeldt, A. & Sun, L. Symmetric and unsymmetric donor functionalization. comparing structural and spectral benefits of chromophores for dye-sensitized solar cells. *J. Mater. Chem.* **19**, 7232 (2009).
46. Fungo, F., Otero, L., Durantini, E. N., Silber, J. J. & Sereno, L. E. Photosensitization of Thin SnO₂ Nanocrystalline Semiconductor Film Electrodes with Metal-lodiporphyrin. *J. Phys. Chem. B.* **104**, 7644–7651 (2000).
47. Plank, Natalie O. V., Howard, I., Rao, A., Wilson, Mark W. B., Ducati, C., Mane, R. S., Bendall, J. S., Louca, Rami R. M., Greenham, N. C., Miura, H., Friend, R. H., Snaith, H. J. & Welland, M. E. Efficient ZnO Nanowire Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells Using Organic Dyes and Core–shell Nanostructures. *J. Phys. Chem. C* **113**, 18515–18522 (2009).
48. Liu, Z., Han, J., Han, L., Guo, K., Li, Y., Cui, T., Wang, B. & Liang, X. Fabrication of ZnO/CuS core/shell nanoarrays for inorganic–organic heterojunction solar cells. *Mater. Chem. Phys.* **141**, 804–809 (2013).
49. Kumara, G., Tiskumara, J. K., Ranasinghe, C., Rathnayake, I. S., Wanninayake, W., Jayaweera, E. N., Bandara, L. & Rajapakse, R. Efficient solid-state dye-sensitized n-ZnO/D-358 dye/p-CuI solar cell. *Electrochim. Acta* **94**, 34–37 (2013).
50. Mohan, V. M., Shimomura, M. & Murakami, K. Improvement in Performances of Dye-Sensitized Solar Cell with SiO₂-Coated TiO₂ Photoelectrode. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **12**, 433–438 (2012).
51. Wander, A., Schedin, F., Steadman, P., Norris, A., McGrath, R., Turner, T., Thornton, G. & Harrison, N. Stability of Polar Oxide Surfaces. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 3811–3814 (2001).
52. Dulub, O., Diebold, U. & Kresse, G. Novel Stabilization Mechanism on Polar Surfaces: ZnO(0001)-Zn. *Phys. Rev. Lett.* **90** (2003).

53. Morkoc, H. & Özgür, Ü. *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology* 1. Edition (Wiley-VCH, Weinheim, 2009).
54. Janotti, A. & Van de Walle, Chris G. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Rep. Prog. Phys.* **72**, 126501 (2009).
55. Klingshirn, C. ZnO: Material, Physics and Applications. *ChemPhysChem* **8**, 782–803 (2007).
56. Keis, K., Magnusson, E., Lindström, H., Lindquist, S.-E. & Hagfeldt, A. A 5% efficient photoelectrochemical solar cell based on nanostructured ZnO electrodes. *Sol. Energy. Mater. Sol. Cells* **73**, 51–58 (2002).
57. 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 (2009).
58. Le Bahers, T., Labat, F., Pauporté, T. & Ciofini, I. Effect of solvent and additives on the open-circuit voltage of ZnO-based dye-sensitized solar cells: a combined theoretical and experimental study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 14710 (2010).
59. Falgenhauer, J., Richter, C., Miura, H. & Schlettwein, D. Stable Sensitization of ZnO by Improved Anchoring of Indoline Dyes. *ChemPhysChem* **13**, 2893–2897 (2012).
60. Fiehler, F. *Einfluss der chemischen Verankerung von Farbstoffen auf die Sensibilisierung von ZnO*. Master Thesis (Justus-Liebig Universität, Gießen, Deutschland, 2013).
61. 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. *R. Soc. Chem. Adv* **2**, 2721 (2012).
62. Yella, A., Mai, C.-L., Zakeeruddin, S. M., Chang, S.-N., Hsieh, C.-H., Yeh, C.-Y. & Grätzel, M. Molecular Engineering of Push-Pull Porphyrin Dyes for Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells: The Role of Benzene Spacers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 2973–2979 (2014).
63. Yella, A., Humphry-Baker, R., Curchod, Basile F. E., Ashari Astani, N., Teuscher, J., Polander, L. E., Mathew, S., Moser, J.-E., Tavernelli, I., Rothlisberger, U., Grätzel, M., Nazeeruddin, M. K. & Frey, J. Molecular Engineering of a Fluorene Donor for Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Mater.* **25**, 2733–2739 (2013).

-
64. 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 (2013).
65. Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L. & Pettersson, H. Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Rev.* **110**, 6595–6663 (2010).
66. Salbeck, J., Yu, N., Bauer, J., Weissörtel, F. & Bestgen, H. Low molecular organic glasses for blue electroluminescence. *Synth. Met.* **91**, 209–215 (1997).
67. Abate, A., Leijtens, T., Pathak, S., Teuscher, J., Avolio, R., Errico, M. E., Kirkpatrick, J., Ball, J. M., Docampo, P., McPherson, I. & Snaith, H. J. Lithium salts as “redox active” p-type dopants for organic semiconductors and their impact in solid-state dye-sensitized solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 2572 (2013).
68. Anta, J. A., Idígoras, J., Guillén, E., Villanueva-Cab, J., Mandujano-Ramírez, H. J., Oskam, G., Pellejà, L. & Palomares, E. A continuity equation for the simulation of the current–voltage curve and the time-dependent properties of dye-sensitized solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 10285 (2012).
69. Guillén, E., Peter, L. M. & Anta, J. A. Electron Transport and Recombination in ZnO-Based Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **115**, 22622–22632 (2011).
70. Hauch, A. & Georg, A. Diffusion in the electrolyte and charge-transfer reaction at the platinum electrode in dye-sensitized solar cells. *Electrochim. Acta* **46**, 3457–3466 (2001).
71. 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 (2004).
72. Fabregat-Santiago, F., Garcia-Belmonte, G., Mora-Seró, I. & Bisquert, J. Characterization of nanostructured hybrid and organic solar cells by impedance spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 9083 (2011).
73. Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L. & Pettersson, H. Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Rev.* **110**, 6595–6663 (2010).
74. Kron, G., Egerter, T., Werner, J. H. & Rau, U. Electronic Transport in Dye-Sensitized Nanoporous TiO₂ Solar Cells, Comparison of Electrolyte and Solid-State Devices. *J. Phys. Chem. B* **107**, 3556–3564 (2003).

75. 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 (2006).
76. Fabregat-Santiago, F., Bisquert, J., Palomares, E., Haque, S. A. & Durrant, J. R. Impedance spectroscopy study of dye-sensitized solar cells with undoped spiro-OMeTAD as hole conductor. *J. Appl. Phys.* **100**, 034510 (2006).
77. Melas-Kyriazi, J., Ding, I.-K., Marchioro, A., Punzi, A., Hardin, B. E., Burkhard, G. F., Tétreault, N., Grätzel, M., Moser, J.-E. & McGehee, M. D. The Effect of Hole Transport Material Pore Filling on Photovoltaic Performance in Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **1**, 407–414 (2011).
78. Bailie, C. D., Unger, E. L., Zakeeruddin, S. M., Grätzel, M. & McGehee, M. D. Melt-Infiltration of Spiro-OMeTAD and Thermal Instability of Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2014).
79. Juozapavicius, M., O'Regan, B. C., Anderson, A. Y., Grazulevicius, J. V. & Mimaite, V. Efficient dye regeneration in solid-state dye-sensitized solar cells fabricated with melt processed hole conductors. *Org. Electron.* **13**, 23–30 (2012).
80. Peulon, S. Mechanistic Study of Cathodic Electrodeposition of Zinc Oxide and Zinc Hydroxychloride Films from Oxygenated Aqueous Zinc Chloride Solutions. *J. Electrochem. Soc.* **145**, 864 (1998).
81. Pauporté, T. & Lincot, D. Hydrogen peroxide oxygen precursor for zinc oxide electrodeposition II—Mechanistic aspects. *J. Electroanal. Chem.* **517**, 54–62 (2001).
82. Pauporté, T. & Lincot, D. Hydrogen Peroxide Oxygen Precursor for Zinc Oxide Electrodeposition I. Deposition in Perchlorate Medium. *J. Electrochem. Soc.* **148**, C310 (2001).
83. Yoshida, T., Komatsu, D., Shimokawa, N. & Minoura, H. Mechanism of cathodic electrodeposition of zinc oxide thin films from aqueous zinc nitrate baths. *Thin Solid Films* **451–452**, 166–169 (2004).
84. Yoshida, T., Tochimoto, M., Schlettwein, D., Wöhrle, D., Sugiura, T. & Minoura, H. Self-Assembly of Zinc Oxide Thin Films Modified with Tetrasulfonated Metallophthalocyanines by One-Step Electrodeposition. *Chem. Mater.* **11**, 2657–2667 (1999).

-
85. 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 (2007).
 86. Loewenstein, T., Rudolph, M., Mingebach, M., Strauch, K., Zimmermann, Y., Neudeck, A., Sensfuss, S. & Schlettwein, D. Textile-Compatible Substrate Electrodes with Electrodeposited ZnO-A New Pathway to Textile-Based Photovoltaics. *ChemPhysChem* **11**, 783–788 (2010).
 87. Loewenstein, T., Hastall, A., Mingebach, M., Zimmermann, Y., Neudeck, A. & Schlettwein, D. Textile electrodes as substrates for the electrodeposition of porous ZnO. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 1844 (2008).
 88. Pauporté, T., Jouanno, E., Pellé, F., Viana, B. & Aschehoug, P. Key Growth Parameters for the Electrodeposition of ZnO Films with an Intense UV-Light Emission at Room Temperature. *J. Phys. Chem. C* **113**, 10422–10431 (2009).
 89. Lupan, O., Pauporté, T., Chow, L., Viana, B., Pellé, F., Ono, L. K., Roldan Cuenya, B. & Heinrich, H. Effects of annealing on properties of ZnO thin films prepared by electrochemical deposition in chloride medium. *Appl. Surf. Sci.* **256**, 1895–1907 (2010).
 90. Tena-Zaera, R., Elias, J., Lévy-Clément, C., Bekeny, C., Voss, T., Mora-Seró, I. & Bisquert, J. Influence of the Potassium Chloride Concentration on the Physical Properties of Electrodeposited ZnO Nanowire Arrays. *J. Phys. Chem. C* **112**, 16318–16323 (2008).
 91. Heraeus. *Sputtering Process Animation* 25.02.2014. <http://www.heraeus-targets.com/en/technology/%5C_sputteringbasics/sputtering.aspx>.
 92. Martin, P. J. Ion-based methods for optical thin film deposition. *J. Mater. Sci.* **21**, 1–25 (1986).
 93. Mattox, D. M. *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing* (William Andrew, Norwich, N.Y; Oxford, 2010).
 94. Harsha, K. *Principles of Physical Vapor Deposition of Thin Films* (Elsevier, Amsterdam; Boston; London, 2006).
 95. Bard, A. J. & Faulkner, L. R. *Electrochemical methods: Fundamentals and applications* 2nd ed (Wiley, New York, 2001).
 96. Nelson, J. *The physics of solar cells* (Imperial College Press, London, 2003).

97. Sze, S. M. & Ng, K. K. *Physics of semiconductor devices* 3rd (Wiley-Interscience, Hoboken und N.J, 2007).
98. Barsoukov, E. & Macdonald, J. R. *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications* Second Edition (Wiley, New Jersey, 2005).
99. Sauer, D. U. Impedanzspektroskopie: Eine Methode, viele Anwendungen - Definitionen, physikalische Bedeutungen, Darstellungen. *Technische Mitteilungen* **99** (2006).
100. Macdonald, J. R. *Impedance spectroscopy: Emphasizing solid materials and systems* (Wiley, New York, 1987).
101. Schlichthörl, G., Huang, S. Y., Sprague, J. & Frank, A. J. Band Edge Movement and Recombination Kinetics in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells: A Study by Intensity Modulated Photovoltage Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B.* **101**, 8141–8155 (1997).
102. 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 (1997).
103. Bragg, W. H. & Bragg, W. L. The Reflection of X-rays by Crystals. *P. Roy. Soc. Lond. A. Mat.* **88**, 428–438 (1913).
104. Borchardt-Ott, W. *Kristallographie: Eine Einführung für Naturwissenschaftler* 5., vollst. überarb. und erw. Aufl. (Springer-Verlag, Berlin und Heidelberg, 1997).
105. Binnig, G. & Quate, C. F. Atomic Force Microscope. *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930–933 (1986).
106. Nonnenmacher, M., O'Boyle, M. P. & Wickramasinghe, H. K. Kelvin probe force microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2921 (1991).
107. Giessibl, F. J. Advances in atomic force microscopy. *Rev. Mod. Phys.* **75**, 949–983 (2003).
108. Oliver, R. A. Advances in AFM for the electrical characterization of semiconductors. *Rep. Prog. Phys.* **71**, 076501 (2008).
109. Albrecht, T. R., Grütter, P., Horne, D. & Rugar, D. Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity. *J. Appl. Phys.* **69**, 668 (1991).
110. García, R. Dynamic atomic force microscopy methods. *Surf. Sci. Rep.* **47**, 197–301 (2002).

-
111. Melitz, W., Shen, J., Kummel, A. C. & Lee, S. Kelvin probe force microscopy and its application. *Surf. Sci. Rep.* **66**, 1–27 (2011).
 112. Nonnenmacher, M., O’Boyle, M. & Wickramasinghe, H. K. Surface investigations with a Kelvin probe force microscope. *Ultramicroscopy* **42-44**, 268–273 (1992).
 113. Sommerhalter, C., Sadewasser, S., Glatzel, T., Matthes, T., Jäger-Waldau, A. & Lux-Steiner, M. Kelvin probe force microscopy for the characterization of semiconductor surfaces in chalcopyrite solar cells. *Surf. Sci.* **482-485**, 1362–1367 (2001).
 114. Kronik, L. Surface photovoltage phenomena: theory, experiment, and applications. *Surf. Sci. Rep.* **37**, 1–206 (1999).
 115. Schröder, D. K. Surface voltage and surface photovoltage: history, theory and applications. *Meas. Sci. Technol.* **12**, 16–31 (2001).
 116. Kang, D., Bian, J., Sang, Y., Liu, A., Sun, J. & Xuan, J. Surface photovoltage analysis of ZnO nanorods/p-Si heterostructure. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **16**, 520–524 (2013).
 117. Merz, T. A., Doutt, D. R., Bolton, T., Dong, Y. & Brillson, L. J. Nanostructure growth-induced defect formation and band bending at ZnO surfaces. *Surf. Sci.* **605**, L20–L23 (2011).
 118. Li, W., Wu, C., Qin, W., Wang, G., Lu, S., Dong, X., Dong, H. & Sun, Q. Characterization of photovoltage evolution of ZnO films using a scanning Kelvin probe system. *Physica B* **404**, 2197–2201 (2009).
 119. Fu, N., Tang, X. & Li, D. Application of in situ measurement of photo-induced variations in electron work function for in-depth understanding of the photocatalytic activity of TiO₂ nanotubes. *Nanotechnology* **23**, 275704 (2012).
 120. Liu, Y., Liu, A., Liu, W., Hu, Z. & Sang, Y. Characterization of optoelectronic properties of the ZnO nanorod array using surface photovoltage technique. *Appl. Surf. Sci.* **257**, 1263–1266 (2010).
 121. Wu, M.-C., Liao, H.-C., Cho, Y.-C., Hsu, C.-P., Lin, T.-H., Su, W.-F., Sápi, A., Kukovecz, Á., Kónya, Z., Shchukarev, A., Sarkar, A., Larsson, W., Mikkola, J.-P., Mohl, M., Tóth, G., Jantunen, H., Valtanen, A., Huuhtanen, M., Keiski, R. L. & Kordás, K. Photocatalytic activity of nitrogen-doped TiO₂-based nanowires: a photo-assisted Kelvin probe force microscopy study. *J. Nanopart. Res.* **16** (2014).

122. Wang, S. J., Cheng, G., Jiang, X. H., Li, Y. C., Huang, Y. B. & Du, Z. L. Direct observation of photoinduced charge redistribution of WO₃-TiO₂ double layer nanocomposite films by photoassisted Kelvin force microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 212108 (2006).
123. Ikeda, M., Koide, N., Han, L., Sasahara, A. & Onishi, H. Work Function on Dye-Adsorbed TiO₂ Surfaces Measured by Using a Kelvin Probe Force Microscope. *J. Phys. Chem. C* **112**, 6961–6967 (2008).
124. Zhao, Q., Yu, M., Xie, T., Peng, L., Wang, P. & Wang, D. Photovoltaic properties of a ZnO nanorod array affected by ethanol and liquid-crystalline porphyrin. *Nanotechnology* **19**, 245706 (2008).
125. Zhao, Q., Xie, T., Peng, L., Lin, Y., Wang, P. & Wang, D. Size- and Orientation-Dependent Photovoltaic Properties of ZnO Nanorods. *J. Phys. Chem. C* **111**, 17136–17145 (2007).
126. Sivalingam, Y., Magna, G., Pomarico, G., Catini, A., Martinelli, E., Paolesse, R. & Di Natale, C. The influence of gas adsorption on photovoltage in porphyrin coated ZnO nanorods. *J. Mater. Chem.* **22**, 20032 (2012).
127. Henning, A., Günzburger, G., Jöhr, R., Rosenwaks, Y., Bozic-Weber, B., Housecroft, C. E., Constable, E. C., Meyer, E. & Glatzel, T. Kelvin probe force microscopy of nanocrystalline TiO₂ photoelectrodes. *Beilstein J. Nanotechnol.* **4**, 418–428 (2013).
128. Zhao, J.-X., Zheng, Y.-Z., Lu, X.-H., Chen, J.-F., Tao, X. & Zhou, W. Characterizing the Role of Iodine Doping in Improving Photovoltaic Performance of Dye-Sensitized Hierarchically Structured ZnO Solar Cells. *ChemPhysChem* **14**, 1977–1984 (2013).
129. Vernon-Parry, K. D. Scanning electron microscopy: an introduction. *III-Vs Review* **13**, 40–44 (2000).
130. Dunlap, M. & Adaskaveg, J. E. *Introduction to the Scanning Electron Microscope* University of California, Davis, Vereinigte Staaten. 1997.
131. Bradshaw, G. & Hughes, A. J. Etching methods for indium oxide/tin oxide films. *Thin Solid Films* **33**, L5–L8 (1976).
132. Lessmann, R. & Hümmelgen, I. A. Thin copolymer-cased light-emitting display made with fluorine-doped tin oxide substrates. *Mater. Res.* **7**, 467–471 (2004).

-
133. Loewenstein, T. *Anpassung ZnO- basierter farbstoffsensibilisierter Photoelektroden an die Anwendung in textilbasierten Solarzellen*. Dissertation (Justus-Liebig-Universität, Gießen, Deutschland, 2009).
134. Stabenau, N. *schriftliche Mitteilung vom 24.02.2013* Diss. (Textilforschungsinstitut Thüringen-Vogtland e.V.).
135. Ramirez, D., Bartlett, P., Abdelsalam, M., Gomez, H. & Lincot, D. Electrochemical synthesis of macroporous zinc oxide layers by employing hydrogen peroxide as oxygen precursor. *Phys. Status Solidi A* **205**, 2365–2370 (2008).
136. 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 (2013).
137. Gao, X. D., Li, X. M. & Yu, W. D. Preparation, structure and ultraviolet photoluminescence of ZnO films by a novel chemical method. *J. Solid State Chem.* **177**, 3830–3834 (2004).
138. Kamalasanan, M. N. & Chandra, S. Sol-gel synthesis of ZnO thin films. *Thin Solid Films* **288**, 112–115 (1996).
139. Dern, C. *Optimierung einer porösen Halbleiterschicht zur Verwendung in Perowskit-Solarzellen*. Bachelor Thesis (Justus-Liebig Universität, Gießen, Deutschland, 2013).
140. Kriisa, M. *Deposition of ZnO and ZnO:In thin films by chemical spray on glass and polymeric substrates*. Master Thesis (Tallinn University of Technology, Tallinn, Estland, 2012).
141. Otto, K., Katerski, A., Mere, A., Volobujeva, O. & Krunks, M. Spray pyrolysis deposition of indium sulphide thin films. *Thin Solid Films* **519**, 3055–3060 (2011).
142. Hofmann, P. *Elektrochemische Charakterisierung des Ladungstransfers von unterschiedlichen ZnO-Schichten zu einem Redoxelektrolyten*. Projektbericht (Justus-Liebig Universität, Gießen, Deutschland, 2012).
143. Asakuma, N., Fukui, T., Toki, M., Awazu, K. & Imai, H. Photoinduced hydroxylation at ZnO surface. *Thin Solid Films* **445**, 284–287 (2003).
144. Hastall, A. *Photoelektrochemische Charakterisierung farbstoffsensibilisierter Halbleiterschichten*. Diplomarbeit (Justus-Liebig Universität, Gießen, Deutschland, 2008).

145. 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 (2012).
146. Richter, C. *Präparation von hierarchischen Metalloxidstrukturen in Templaten von geordneten Polymerkugeln und deren Charakterisierung als photosensibilisierte Elektroden*. Master Thesis (Justus-Liebig Universität, Gießen, Deutschland, 2012).
147. Heo, N., Jun, Y. & Park, J. H. Dye molecules in electrolytes: new approach for suppression of dye-desorption in dye-sensitized solar cells. *Sci. Rep.* **3** (2013).
148. Horn, D. *Präparation und Charakterisierung dünner Filme*. Projektbericht (Justus-Liebig Universität, Gießen, Deutschland, 2012).
149. micro resist technology. *Verarbeitungshinweise: Negativ-Photoresist EpoCore* 2012.
150. Neuberg, K. *Strukturiertes SiO₂ zur Definition elektroaktiver Flächen für die Elektrodeposition von porösem ZnO und Elektrodeposition von porösem ZnO auf strukturiertem SiO₂*. Projektbericht (Justus-Liebig Universität, Gießen, Deutschland, 2012).
151. Ichinose, K., Kimikado, Y. & Yoshida, T. The Effect of Pre-treatments of F-Doped SnO₂ Substrates for Cathodic Nucleation of ZnO Crystals in Aqueous ZnCl₂ Solution with Dissolved O₂. *Electrochemistry* **79**, 146–155 (2011).
152. Walter, M. G., Warren, E. L., McKone, J. R., Boettcher, S. W., Mi, Q., Santori, E. A. & Lewis, N. S. Solar Water Splitting Cells. *Chem. Rev.* **110**, 6446–6473 (2010).
153. Magne, C., Urien, M. & Pauporté, T. Growth of porous light scattering sub-micrometer particle films by occlusion electrolysis for dye-sensitized solar cells. *Electrochim. Acta* **110**, 382–386 (2013).
154. Holleman, A. F., Wiberg, E. & Wiberg, N. *Lehrbuch der anorganischen Chemie* 102., stark umgearbeitete und verb. Aufl. (de Gruyter, Berlin; New York, 2007).
155. Belghiti, H. E., Pauporté, T. & Lincot, D. Mechanistic study of ZnO nanorod array electrodeposition. *Phys. Status Solidi A* **205**, 2360–2364 (2008).
156. Weiß, M. *Wachstum und Charakterisierung porösen Zinkoxids auf planaren Silberfilmen und photoelektrochemische Untersuchung mit geeigneter Gegenelektrode*. Projektbericht (Justus-Liebig Universität, Gießen, Deutschland, 2012).
157. Künze, S. & Schlettwein, D. Electrochemical and electroless deposition of porous zinc oxide on aluminium. *Electrochim. Acta* **128**, 360–367 (2014).

-
158. 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 (2013).
159. 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 (2013).
160. Liu, Y., Liu, A., Liu, W., Hu, Z. & Sang, Y. Characterization of optoelectronic properties of the ZnO nanorod array using surface photovoltage technique. *Appl. Surf. Sci.* **257**, 1263–1266 (2010).
161. Li, W., Wu, C., Qin, W., Wang, G., Lu, S., Dong, X., Dong, H. & Sun, Q. Characterization of photovoltage evolution of ZnO films using a scanning Kelvin probe system. *Physica B* **404**, 2197–2201 (2009).
162. Yane, T., Koyama, A., Hiramatsu, K. & Isogai, K. Yoshitaka; Ichinose. Development of Electrodeposition System Employing 8 Rotating Disc Electrodes for Highly Reproducible Synthesis of Zinc Oxide Thin Films. *Electrochemistry* **80**, 891–897 (2012).
163. 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 (2012).
164. 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 (2007).
165. FIZ Karlsruhe. Structure Database ICSD. **086254**.
166. Fabregat-Santiago, F., Garcia-Belmonte, G., Mora-Seró, I. & Bisquert, J. Characterization of nanostructured hybrid and organic solar cells by impedance spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 9083 (2011).
167. Halme, J., Vahermaa, P., Miettunen, K. & Lund, P. Device Physics of Dye Solar Cells. *Adv. Mater.* **22**, E210–E234 (2010).
168. 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 (2009).

169. O'Regan, B. C., Durrant, J. R., Sommeling, P. M. & Bakker, N. J. Influence of the TiCl₄ Treatment on Nanocrystalline TiO₂ Films in Dye-Sensitized Solar Cells. 2. Charge Density, Band Edge Shifts, and Quantification of Recombination Losses at Short Circuit. *J. Phys. Chem. C* **111**, 14001–14010 (2007).
170. Asdim, Ichinose, K., Inomata, T., Masuda, H. & Yoshida, T. Aggregation behavior of differently substituted Ru(II)-complex dyes as sensitizers for electrodeposited ZnO solar cells. *J. Photochem. Photobiol., A* **242**, 67–71 (2012).
171. Loewenstein, 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'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)-Ruthenium(II). *J. Electrochem. Soc.* **153**, A699–A704 (2006).
172. Inamdar, A. I., Mujawar, S. H., Barman, S. R., Bhosale, P. N. & Patil, P. S. The effect of bath temperature on the electrodeposition of zinc oxide thin films via an acetate medium. *Semicond. Sci. Technol.* **23**, 085013 (2008).
173. Sekar, R. & Jayakrishnan, S. Characteristics of zinc electrodeposits from acetate solutions. *J. Appl. Electrochem.* **36**, 591–597 (2006).
174. Lee, H.-Y., Wu, B.-K. & Chern, M.-Y. Schottky Photodiode Fabricated from Hydrogen-Peroxide-Treated ZnO Nanowires. *Appl. Phys. Express* **6**, 054103 (2013).
175. Monakhov, E. V., Kuznetsov, A. Y. & Svensson, B. G. Zinc oxide: bulk growth, role of hydrogen and Schottky diodes. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 153001 (2009).
176. Giese, H. *Elektrochemische Abscheidung einer ZnO Blockinglayer aus einer Wasserstoffperoxid basierten Lösung*. Projektbericht (Justus-Liebig Universität, Gießen, Deutschland, 2013).
177. Gao, X. D., Li, X. M. & Yu, W. D. Preparation, structure and ultraviolet photoluminescence of ZnO films by a novel chemical method. *J. Solid State Chem.* **177**, 3830–3834 (2004).
178. Snaith, H. J., Humphry-Baker, R., Chen, P., Cesar, I., Zakeeruddin, S. M. & Grätzel, M. Charge collection and pore filling in solid-state dye-sensitized solar cells. *Nanotechnology* **19**, 424003 (2008).
179. Liu, Y., Jennings, J. R. & Wang, Q. Efficient Dye-Sensitized Solar Cells Using a Tetramethylthiourea Redox Mediator. *ChemSusChem* **6**, 2124–2131 (2013).
180. Eperon, G. E., Burlakov, V. M., Goriely, A. & Snaith, H. J. Neutral Color Semi-transparent Microstructured Perovskite Solar Cells. *ACS Nano* **8**, 591–598 (2013).

-
181. Bowden, S. & Honsberg, C. *Photovoltaics: Devices, Systems & Applications* Version 1 (Univ. of New South Wales, Photovoltaics Centre, Sydney, 2003).
182. Michaelis, E., Wöhrle, D., Rathousky, J. & Wark, M. Electrodeposition of porous zinc oxide electrodes in the presence of sodium laurylsulfate. *Thin Solid Films* **497**, 163–169 (2006).
183. Badre, C., Pauporté, T., Turmine, M. & Lincot, D. Tailoring the wetting behavior of zinc oxide films by using alkylsilane self-assembled monolayers. *Superlattices Microstruct.* **42**, 99–102 (2007).
184. Boeckler, C., Oekermann, T., Feldhoff, A. & Wark, M. Role of the Critical Micelle Concentration in the Electrochemical Deposition of Nanostructured ZnO Films under Utilization of Amphiphilic Molecules. *Langmuir* **22**, 9427–9430 (2006).
185. Tan, Y., Steinmiller, Ellen M. P. & Choi, K.-S. Electrochemical Tailoring of Lamellar-Structured ZnO Films by Interfacial Surfactant Templating. *Langmuir* **21**, 9618–9624 (2005).
186. Jing, H.-Y., Li, X.-L., Lu, Y., Mai, Z.-H. & Li, M. Electrochemical Self-Assembly of Highly Oriented ZnO–Surfactant Hybrid Multilayers. *J. Phys. Chem. B.* **109**, 2881–2884 (2005).
187. Pauporte, T. & Rathousky, J. Growth mechanism and photocatalytic properties for dye degradation of hydrophobic mesoporous ZnO/SDS films prepared by electrodeposition. *Microporous Mesoporous Mater.* **117**, 380–385 (2009).
188. Schäfer, M. *Untersuchungen zur Stabilität und Desorption von elektrochemisch abgeschiedenen ZnO-Schichten mit NaDBS als SDA*. Projektbericht (Justus-Liebig Universität, Gießen, Deutschland, 2012).
189. Witzky, A. *Untersuchung neuer Schichten aus porösem Zinkoxid auf ihre Eignung als photoaktive Elektroden*. Bachelor Thesis (Justus-Liebig Universität, Gießen, Deutschland, 2008).
190. Seret, A., Gandin, E. & Van De Vorst, A. Flash photolysis of eosin in aqueous micellar dispersions. *Chem. Phys. Lett.* **135**, 427–431 (1987).
191. Nasiruddin Khan, M. & Sarwar, A. Study of dye–surfactant interaction: Aggregation and dissolution of yellowish in N-dodecyl pyridinium chloride. *Fluid Phase Equilib.* **239**, 166–171 (2006).
192. Jones, G. R., Duddell, D. A., Murray, D., Cundall, R. B. & Catterall, R. Eosin Y-macromolecule complexes. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **80**, 1181 (1984).

193. Boeckler, C. *Elektrochemische Abscheidung von Zinkoxid-Schichten unter dem Einfluss von strukturierten Additiven für die Anwendung in farbstoffsensibilisierten Solarzellen*. Dissertation (Gottfried Wilhelm Leibniz Universität, Hannover, Deutschland, 2008).
194. Schäfer, M. *Anpassung der Porosität einer Halbleiterelektrode an die Kontaktierung mit Lochleitern*. Master Thesis (Justus-Liebig Universität, Gießen, 2013).
195. Schäfer, M. *Einfluss von CTAB auf die potentiostatische Abscheidung von ZnO/Eosin Y-Filmen*. Projektbericht (Justus-Liebig Universität, Gießen, Deutschland, 2013).
196. Ding, I.-K., Tétreault, N., Brillet, 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 (2009).
197. Cappel, U. B., Smeigh, A. L., Plogmaker, S., Johansson, E. M. J., Rensmo, H., Hammarström, L., Hagfeldt, A. & Boschloo, G. Characterization of the Interface Properties and Processes in Solid State Dye-Sensitized Solar Cells Employing a Perylene Sensitizer. *J. Phys. Chem. C* **115**, 4345–4358 (2011).
198. Snaith, H. J., Moule, A. J., Klein, C., Meerholz, K., Friend, R. H. & Grätzel, M. Efficiency Enhancements in Solid-State Hybrid Solar Cells via Reduced Charge Recombination and Increased Light Capture. *Nano Lett.* **7**, 3372–3376 (2007).
199. Helander, M. G., Greiner, M. T., Wang, Z. B., Tang, W. M. & Lu, Z. H. Work function of fluorine doped tin oxide. *J. Vac. Sci. Technol., A* **29**, 011019 (2011).
200. Kumar Barik, U., Srinivasan, S., Nagendra, C. & Subrahmanyam, A. Electrical and optical properties of reactive DC magnetron sputtered silver oxide thin films: role of oxygen. *Thin Solid Films* **429**, 129–134 (2003).
201. Chen, P., Yum, J. H., Angelis, F. d., Mosconi, E., Fantacci, S., Moon, S.-J., Baker, R. H., Ko, J., Nazeeruddin, M. K. & Grätzel, M. High Open-Circuit Voltage Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells with Organic Dye. *Nano Lett.* **9**, 2487–2492 (2009).
202. Howie, W., Harris, J., Jennings, J. & Peter, L. Solid-state dye-sensitized solar cells based on spiro-MeOTAD. *Sol. Energy. Mater. Sol. Cells* **91**, 424–426 (2007).
203. Yu, L., Pizio, B. S. & Vaden, T. D. Conductivity and Spectroscopic Investigation of Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide Solution in Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide. *J. Phys. Chem. B.* **116**, 6553–6560 (2012).

-
204. Magne, C., Urien, M., Ciofini, I., Tugsuz, T. & Pauporté, T. Amphiphilic acids as co-adsorbents of metal-free organic dyes for the efficient sensitization of nanostructured photoelectrode. *R. Soc. Chem. Adv* **2**, 11836 (2012).
205. Bouclé, J. & Ackermann, J. Solid-state dye-sensitized and bulk heterojunction solar cells using TiO₂ and ZnO nanostructures: recent progress and new concepts at the borderline. *Polym. Int.* **61**, 355–373 (2012).
206. Fabregat-Santiago, F., Bisquert, J., Le Cevey, Chen, P., Wang, M., Zakeeruddin, S. M. & Grätzel, M. Electron Transport and Recombination in Solid-State Dye Solar Cell with Spiro-OMeTAD as Hole Conductor. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 558–562 (2009).
207. Lupó, C. *Prototypenentwicklung für das Konzept textilbasierter Solarzellen mittels farbstoffsensibilisierter Draht-Solarzellen mit festem Lochleiter*. Projektbericht (Justus-Liebig Universität, Gießen, Deutschland, 2014).
208. Moon, S.-J., Yum, J.-H., Humphry-Baker, R., Karlsson, K. M., Hagberg, D. P., Marinado, T., Hagfeldt, A., Sun, L., Grätzel, M. & Nazeeruddin, M. K. Highly Efficient Organic Sensitizers for Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **113**, 16816–16820 (2009).
209. Fisher, A. C., Peter, L. M., Ponomarev, E. A., Walker, A. B. & Wijayantha, K. G. U. Intensity Dependence of the Back Reaction and Transport of Electrons in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells. *J. Phys. Chem. B* **104**, 949–958 (2000).
210. Fan, J., Hao, Y., Cabot, A., Johansson, E. M. J., Boschloo, G. & Hagfeldt, A. Cobalt(II/III) Redox Electrolyte in ZnO Nanowire-Based Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 1902–1906 (2013).
211. Liu, M., Johnston, M. B. & Snaith, H. J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. *Nature* **501**, 395–398 (2013).
212. 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 (2013).
213. Kokotov, M. & Hodes, G. Reliable chemical bath deposition of ZnO films with controllable morphology from ethanolamine-based solutions using KMnO₄ substrate activation. *J. Mater. Chem.* **19**, 3847 (2009).
214. Beu, M. *Untersuchung thermischer Einflüsse an photovoltaisch aktiven organischen Mischschichten*. Diplomarbeit (Justus-Liebig Universität, Gießen, Deutschland, 2010).