

Stromlose Abscheidung von porösem Zinkoxid auf Aluminium

Electroless deposition of porous zinc oxide on aluminium

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
-Dr. rer. nat.-

von

Stephanie Künze

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

April 2014

Gutachter der Arbeit:

Prof. Dr. Derck Schlettwein

Prof. Dr. Bruno K. Meyer

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der elektrochemischen und stromlosen Abscheidung von porösem Zinkoxid auf passivierten Aluminiumoberflächen. Dabei wurden hauptsächlich sauerstoffbasierte Abscheidungen aus einem Zinkchloridsystem betrachtet, jedoch ist eine Übertragung auf nitratbasierte Abscheidungen ebenfalls möglich. Durch intensive Untersuchungen möglicher Vorbehandlungen konnte gezeigt werden, dass die Art und Durchführung der Vorbehandlung einen direkten Einfluss auf die Morphologie und Substratbedeckung der hergestellten Filme hat. Dabei kristallisierte sich die Vorbehandlungsmethode, die aus einer Kombination aus Ätzen in HCl und anschließender Behandlung in Zinkatbeize besteht, als am Besten heraus. Durch diese Behandlung wird ein Zinkfilm auf der Aluminiumoberfläche aufgebracht, um diese bis zur weiteren Verarbeitung reaktiv zu halten. Ausgehend von dieser Vorbehandlungsmethode war es möglich eine neue Abscheidemethode zu entwickeln, bei der das Zink aus der Vorbehandlung als Elektronenquelle für die Hydroxidionenbildung mit anschließender Zinkoxidabscheidung dient. Mittels XRD-Messungen konnte die Art der abgeschiedenen Spezies eindeutig als Zinkoxid identifiziert werden. Es wurde gezeigt, dass diese stromlose ZnO Abscheidung selbstlimitierend auf 8 μm gemittelter Filmdicke ist. Durch Variationen der Abscheidedauer, der Vorbehandlungszeit, der Abscheidetemperatur und der Zinkchloridkonzentration in der Lösung, konnte die Ausbildung des Sättigungswertes bestätigt werden. Parallel dazu wurde der Einfluss des Strukturdirigenten EosinY auf die Morphologie und Art der stromlos abgeschiedenen Substanz diskutiert. In weitergehenden Untersuchungen wurde gezeigt, dass die elektrochemische Abscheidung auf Aluminium, unabhängig von der Vorbehandlungsart, ebenfalls selbstlimitierend auf 8 μm ist. Experimente, in denen elektrochemische Abscheidungen bei -960 mV vs. Ag/AgCl durchgeführt wurden, verdeutlichten, dass die Ausbildung eines Sättigungswertes von 8 μm unabhängig von der Wahl des Trägermaterials ist und somit allgemeine Gültigkeit hat. Des Weiteren wurde die Eignung der stromlos auf Aluminium abgeschiedenen porösen Zinkoxidfilme als Elektrodenmaterial in farbstoffsensibilisierten Solarzellen untersucht. Dabei konnte neben dem Nachweis der prinzipiellen Funktion festgestellt werden, dass eine Nachbehandlung der Filme notwendig ist und dass das stromlos hergestellte Zinkoxid eine geringere Porosität und damit geringere Oberfläche als die elektrochemisch auf FTO abgeschiedenen porösen ZnO Filme aufweist, was zu technisch wenig nutzbaren Wirkungsgraden führt.

Abstract

This work deals with electrochemical and electroless depositions of porous zinc oxide on passivated aluminium surfaces. Oxygen based depositions from zinc chloride solution were primarily studied, however, it could also be shown that a transfer to nitrate based depositions was possible. By testing different pre-treatment methods, it could be shown that the morphology of the deposited zinc oxide films and the coverage of the substrate surface are directly influenced by the kind of pre-treatment and its realisation. A combination of etching in concentrated HCl and subsequent treatment in zincate stain is the best pre-treatment method to reach a homogeneous and adherent coating of the substrate. Starting with such a pre-treatment method, a new kind of deposition was discovered. This deposition was based on the dissolution of zinc grown during pre-treatment. Zinc serves as an electron source for the formation of hydroxide ions with subsequent deposition of ZnO. With the help of X-ray diffraction measurements, the deposited film could be identified as zinc oxide. The electroless deposition of zinc oxide was self-limiting to a thickness of 8 μm which could not be exceeded by longer deposition times, a variation of the pre-treatment, an increase in temperature or a higher concentration of Zn^{2+} -ions in the solution. In parallel experiments, the strong influence of the structure directing agent EosinY was discussed. It could be shown that electrochemical depositions on aluminium surfaces were also self-limiting to 8 μm independent of the pre-treatment method. This saturation value was additionally observed in electrochemical depositions on FTO substrates at a deposition potential of -960 V vs. Ag/AgCl. This implies that the film thickness of zinc oxide is self-limiting independent of the substrate material and the kind of deposition. In further experiments, it was tested whether the electroless deposited ZnO films are suitable for the use in dye-sensitised solar cells. A post-treatment of the electroless deposited films was necessary for a successful application in DSCs. However, these films offered a lower porosity than films which were electrochemically deposited on FTO glass which did not allow high efficiencies when applied in DSCs.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung	1
2	Konzeptionelle Grundlagen	5
2.1	Anorganische Halbleiter	7
2.1.1	Grundlagen	7
2.1.2	Zinkoxid	9
2.2	Konzepte der elektrochemischen Abscheidung	11
2.2.1	Grundlegende Konzepte	11
2.2.2	Elektrochemische Abscheidung von Zinkoxid	12
	Sauerstoffbasierte Abscheidung aus einem Zinkchloridsystem	14
	Nitratbasierte Abscheidungen aus einem Zinknitratsystem	15
2.2.3	Abscheidungen in Gegenwart eines Strukturdirigenten und Farbstoffadsorption	16
2.3	Stromlose Abscheidungen	19
2.3.1	Stromlose Metallabscheidungen	19
	Zementation	19
	Kontaktabscheidung	20
	Reduktive Metallabscheidung	20
2.3.2	Stromlose Zinkoxidabscheidung	21
2.4	Farbstoffsensibilisierte Solarzellen	22
2.4.1	Aufbau und Funktionsweise farbstoffsensibilisierter Solarzellen	22
2.4.2	Farbstoffsensibilisierte Solarzellen auf Metallsubstraten	25
2.5	Aluminium	28
2.6	Grundlagen der verwendeten Charakterisierungsmethoden	30
2.6.1	Lichtmikroskopie und konfokale Lasermikroskopie	30
2.6.2	Rasterelektronenmikroskopie	30
2.6.3	Profilometrie	32
2.6.4	Röntgendiffraktometrie	32
2.6.5	UV-Vis Spektroskopie	33
2.6.6	Photoelektrochemische Messungen	35
3	Experimentelle Durchführung	37
3.1	Substratvorbehandlung und Probenvorbereitung	39
	Kathodische Polarisierung	40
	Chemisches Ätzen	40
	Pickling Routine	40

	Zinkatbehandlung	41
3.2	Herstellung poröser ZnO Filme	42
3.2.1	Elektrochemische Abscheidung auf FTO Substraten	42
3.2.2	Elektrochemische Abscheidung auf planaren Aluminiumsub- straten	44
3.2.3	Stromlose Abscheidung auf planaren Aluminium- oder Zink- substraten	44
3.2.4	Stromlose Abscheidung auf Aluminiumdrähten	46
3.2.5	Stromlose Umwandlung von auf FTO elektrochemisch abge- schiedenem Zink in Zinkoxid	46
3.3	Filmcharakterisierung	48
3.3.1	Oberflächenanalyse	48
	Rasterelektronenmikroskopie	48
	Lichtmikroskopie	48
3.3.2	Filmdickenbestimmung	49
3.3.3	Röntgendiffraktometrie	51
3.3.4	Farbstoffdesorption und -readsorption	51
3.3.5	UV-Vis Spektroskopie zur Bestimmung der EosinY Konzen- tration	51
3.3.6	Photoelektrochemische Charakterisierung	53
	Gegenelektrodenpräparation	53
	Zellversiegelung	54
	Messung der Strom-Spannungskennlinien	54
4	Ergebnisse und Diskussion	55
4.1	Elektrochemische Abscheidung auf vorbehandelten Aluminiumsub- straten	57
4.1.1	Optimierung der Vorbehandlung	58
4.1.2	Variation der Abscheideparameter zur Optimierung der elek- trochemischen Abscheidung	65
4.1.3	Nitratbasierte Abscheidung	69
4.2	Außenstromlose Abscheidungen auf Aluminium	71
4.3	Stromlose Abscheidungen auf Aluminium	73
4.3.1	Einfluss der Vorbehandlung/ Zinkatzeit	73
4.3.2	Variation der Abscheidezeit	78
4.3.3	Temperaturvariation	81
4.3.4	Einfluss der Zinkchlorid-Konzentration auf die stromlose Ab- scheidung	85

4.3.5	Einfluss des Xanthen Farbstoffes EosinY auf die stromlose Abscheidung	89
4.3.6	Übertragung der stromlosen Abscheidung von planaren Substraten auf Drähte	91
4.4	Vergleich der elektrochemische Abscheidungen mit den stromlosen . .	94
4.5	Stromlose Umwandlung von Zink in Zinkoxid	99
4.6	Stromlose Abscheidung als Nebenreaktion in elektrochemischen Abscheidungen	104
4.6.1	Elektrochemische Abscheidung auf Aluminium	104
4.6.2	Stromlose Abscheidungen an der Zink-Gegenelektrode in elektrochemischer Zinkoxid-Abscheidung auf FTO	105
4.7	Bestimmung der EosinY Konzentration	109
4.7.1	Bestimmung der EosinY Konzentration in elektrochemisch abgeschiedenem ZnO	109
4.7.2	Bestimmung der EosinY Konzentration in stromlos abgeschiedenen ZnO	112
4.8	Eignung der stromlos hergestellten Schichten als Photoelektroden für die Verwendung in DSCs	118
4.8.1	DSCs aus planaren Aluminiumsubstraten	120
5	Schlussfolgerung	127
6	Ausblick	135
	Anhang	139
A.	Materialverzeichnis	141
B.	Probenverzeichnis	143
C.	Abbildungs- und Tabellenverzeichnis	161
E.	Literatur	169
F.	Danksagung	181

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Seit der ersten Beschreibung durch Grätzel et al [1, 2] ist das Interesse an farbstoffsensibilisierten Solarzellen stetig weiter gewachsen. Dabei steht besonders die Verwendung der entwickelten Solarzellen als alternative Energiegewinnungsmethode im Vordergrund. Die Notwendigkeit alternative Methoden zur Energiegewinnung zu untersuchen, ist zum einen durch die sich immer deutlicher herauskristallisierende Ressourcenknappheit gegeben und zum anderen durch das stetige Wachstum der Weltbevölkerung und damit verbunden der steigende Energiebedarf [3]. Trotz des Wissens, dass die fossilen Ressourcen der Erde begrenzt sind, ist die Energiegewinnung durch fossile Brennstoffe weltweit noch die verbreitetste Methode [4]. Im Speziellen, steuert Kohle mit knapp 40 % den größten Anteil zur Energiegewinnung bei [4]. Hierbei ist neben dem Verbrauch der nicht regenerativen Ressourcen der Erde noch die Belastung durch den CO₂-Ausstoß dieser Energiegewinnungsmethode und die damit verbundene Belastung der Umwelt zu berücksichtigen. Dies ist vor allem vor dem Hintergrund der Erfüllung des Klimaschutzabkommens, das in 2015 endgültig beschlossen werden und schließlich 2020 in Kraft treten soll, kritisch zu sehen. Daher ist es im Zuge des Klimaschutzes und auch in Verbindung mit der Generationengerechtigkeit [5] notwendig, die fossilen Ressourcen der Erde zu schützen, für nachfolgende Generationen zu bewahren und unseren Beitrag zum Schutz des Klimas zu leisten.

Neben der Nutzung von Biokraftwerken, die nach der Energieerzeugung durch Windkraft den zweitgrößten Anteil für die Stromerzeugung in Deutschland liefern [4], sind regenerative Energiequellen durch Wasserkraft oder durch Photovoltaik bekannt. Die Nutzung von Biokraftwerken ist soweit als kritisch zu betrachten, da die Herstellung der Biomasse zur Energieerzeugung in direkter Konkurrenz zur Nahrungsmittelproduktion steht. Da dies vor allem in ärmeren Ländern zu Gerechtigkeits- und Priorisierungsproblemen führt, ist hier die Gewinnung von Energie durch Photovoltaik eine geeignete Alternative, da diese allein auf Umwandlung von Sonnenenergie in Strom basiert.

Vor der Beschreibung der ersten farbstoffsensibilisierten Solarzelle (DSC) durch Grätzel [2, 1], wurden die Grundlagen für die Forschung bereits in 1968 durch Gerischer et al. [6, 7] gelegt. Grätzel gelang der Durchbruch durch die Verwendung von Titandioxid als Halbleitermaterial in DSCs, wohingegen Gerischer in seinen Arbeiten Zinkoxidelektroden entwickelte. Bis heute ist es nicht gelungen auf Zinkoxid basierende Solarzellen herzustellen, die den Wirkungsgrad der Zellen aus TiO₂ überschreiten. Trotz allem ist Zinkoxid weiterhin ein attraktiver Kandidat für die Her-

stellung von farbstoffsensibilisierten Solarzellen. Zu den Vorteilen von ZnO gehören vor allem die vielfältigen und zum Teil sehr einfachen Prozessierungsmethoden. Zu diesen zählen unter anderem Sol-Gel-Prozesse [8, 9], chemische Gasphasenabscheidungen [10], Magnetronspütern [11, 12, 13] oder auch elektrochemische Abscheidungen. Der Vorteil an letzterer Methode ist die Möglichkeit, wohl kristallisierte Zinkoxidfilme bei niedrigen Temperaturen ($< 100^{\circ}\text{C}$) abzuscheiden und zusätzlich ohne die Verwendung von Vakuum arbeiten zu können. Dies empfiehlt die elektrochemische Abscheidung als sehr effiziente, energiesparende und somit umweltschonende Methode zur Herstellung von Zinkoxidfilmen. Die erste Beschreibung der elektrochemischen Abscheidung von Zinkoxid erfolgt durch die Gruppen von Izaki und Omi [14] sowie durch Peulon und Lincot [15]. In den nachfolgenden Jahren wurden die Untersuchungen der elektrochemischen Zinkoxidabscheidung und die daraus resultierende Weiterentwicklung von farbstoffsensiblen Solarzellen soweit verfeinert, dass durch die Zugabe von Strukturdirigenten [16, 17] während der Abscheidung, sowie die Wahl geeigneter Farbstoffe zur Sensibilisierung [18, 19], Effizienzen von bis zu 5,56 % erreicht werden konnten [20]. Die Substratmaterialien, die für die elektrochemische Abscheidung von Zinkoxid verwendet werden, müssen leitfähig sein. [21]. Dies führt zwar dazu, dass eine große Anzahl an zunächst attraktiv erscheinenden Substratmaterialien ausscheidet, stellt allerdings für die Experimente an farbstoffsensiblen Solarzellen kein Problem dar, da hier eine leitfähige Arbeitselektrode benötigt wird. Daher ist leitfähiges Glas momentan eines der am häufigsten genutzten Substratmaterialien in der DSC-Forschung. Neben den hohen Materialkosten für leitfähiges Glas [22, 23], ist vor allem die mechanische Inflexibilität und seine hohe Masse zu kritisieren. Basierend auf diesen Überlegungen erscheint eine Verwendung von Metallen als Substratmaterialien als attraktiv. Diese ermöglichen, bedingt durch ihre gute elektrische Leitfähigkeit, eine Zinkoxidfilmpräparation mittels elektrochemischer Abscheidung und lassen auf eine Verwendung in flexiblen Zellen hoffen. Die Weiterentwicklungen von flexiblen DSCs ist aufgrund der vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten stärker in das Interesse der aktuellen Forschung gerückt. So wurden bereits Solarzellen auf mit einem leitfähigen Material beschichteten Kunststofffolien hergestellt [20]. Der Firma GCell ist es zudem bereits gelungen Solarzellen basierend auf Titandioxid zwischen zwei Kunststofffolien [24] herzustellen (Vergleich Abbildung 1). Die Anwendungsmöglichkeiten flexibler farbstoffsensibilisierter Solarzellen überschreiten die der "starren" Zellen bei weitem. So ist es zum einen denkbar, Solarzellen auf Basis textiler Elektroden herzustellen [25, 26, 27], und zum anderen DSC für die Verwendung in technischen Geräten wie Tablet PCs, Ebook-Reader oder ähnlichem zu entwickeln. Eine Anwendung in Sensoren ist zusätzlich möglich.

So hat beispielsweise die Firma GCell bereits einen Rauchmelder dem eine farbstoff-sensible Solarzelle zur Energieversorgung dient, entwickelt und bis zur Verkaufsreife gebracht [24]. Diese unterschiedlichen Anwendungsmöglichkeiten zeigen die Notwendigkeit den Schritt von den auf leitfähigen Glas entwickelten DSCs weg zu gehen und flexible Substratmaterialien in Betracht zu ziehen.



Abbildung 1: Flexible Solarzelle der Firma GCell [24].

Die hier vorliegende Arbeit befasst sich daher mit der Herstellung poröser Zinkoxidfilme auf metallischen Oberflächen, wobei im Speziellen die Verwendung von Aluminium betrachtet werden soll. Aluminium gehört zum einen zu den am häufigsten in der Erdkruste auftretenden Elementen [28] und zum anderen lässt es durch seine natürliche Oxidschicht, die zu einer Passivierung der Oberfläche führt [28], darauf hoffen, dass es für die Verwendung auch mit korrosiven Kontaktphasen wie zum Beispiel dem häufig eingesetzten iodhaltigen Elektrolyten geeignet ist, ohne die Gefahr von Korrosion einzugehen [26]. Die Verwendung von Aluminium als Trägermaterial für die Zinkoxidherstellung kann zu flexiblen Solarzellen auf Aluminiumfolie oder Aluminiumdrähten führen, analog zu Experimenten auf Titansubstraten [29, 18]. Um eine Präparation der Filme überhaupt erst zu ermöglichen, muss die natürliche Oxidschicht des Aluminiums entfernt werden, da diese eine gleichmäßige und festhaftende Beschichtung auf der Aluminiumoberfläche verhindert [30]. Die Vorbehandlung des Substratmaterials stellt somit den Ansatzpunkt zur Durchführung der vorliegenden Arbeit dar, in deren Verlauf eine Methode zur homogenen und gleich-

mäßigen Herstellung von porösem Zinkoxid auf Aluminiumoberflächen erarbeitet werden soll. Dabei liegt der Schwerpunkt auf der Abscheidung von Zinkoxid aus wässrigen Lösungen, bspw. der elektrochemischen Abscheidung, da diese eine sehr umweltverträgliche und energiesparende Methode ist, Zinkoxidfilme auf leitfähigen Oberflächen zu präparieren. Zudem eröffnet diese Methode durch ihre bestechende Einfachheit in der Durchführung die Möglichkeit einer industriellen Fertigung.

2 Konzeptionelle Grundlagen

Der erste Teil dieser Arbeit, der die konzeptionellen Grundlagen behandelt, umfasst sechs Blöcke. In diesen werden sowohl die Eigenschaften des Halbleiters Zinkoxid, sowie seine möglichen Herstellungsmethoden und die anschließende Verwendung als Elektrodenmaterial in farbstoffsensibilisierten Solarzellen erläutert, als auch die Grundlagen der Charakterisierungsmethoden, die zur Untersuchung der Halbleiterfilme herangezogen wurden. In einem den Charakterisierungsmethoden vorgeschalteten Teil werden zusätzlich die besonderen Eigenschaften von Aluminium dargestellt, da dies in der vorliegenden Arbeit als Substratmaterial von wichtiger Bedeutung ist.

2.1 Anorganische Halbleiter

Der erste Teil der theoretischen Grundlagen befasst sich mit den Eigenschaften des Halbleiters Zinkoxid (2.1.2). Davor ist es zunächst notwendig, die Eigenschaften und Definitionen eines Halbleiters im Allgemeinen zu klären (2.1.1).

2.1.1 Grundlagen

Die Einteilung eines Festkörpers in die Kategorie Leiter, Halbleiter oder Isolator, erfolgt anhand des Bändermodells verstanden werden. Bei diesem werden die höheren Energieniveaus der Atome zu Bändern vereinfacht, wobei hier zwischen dem Valenz- und dem Leitungsband unterschieden wird. Die beiden Bänder können durch eine Bandlücke getrennt sein, innerhalb derer eine Besetzung mit Elektronen verboten ist. Diese Bandlücke ist entscheidend dafür, ob ein Festkörper als Leiter, Halbleiter oder Isolator klassifiziert werden kann. Abbildung 2 zeigt ein schematisches Bändermodell, anhand dessen eine Einteilung in die verschiedenen Klassen deutlich wird.

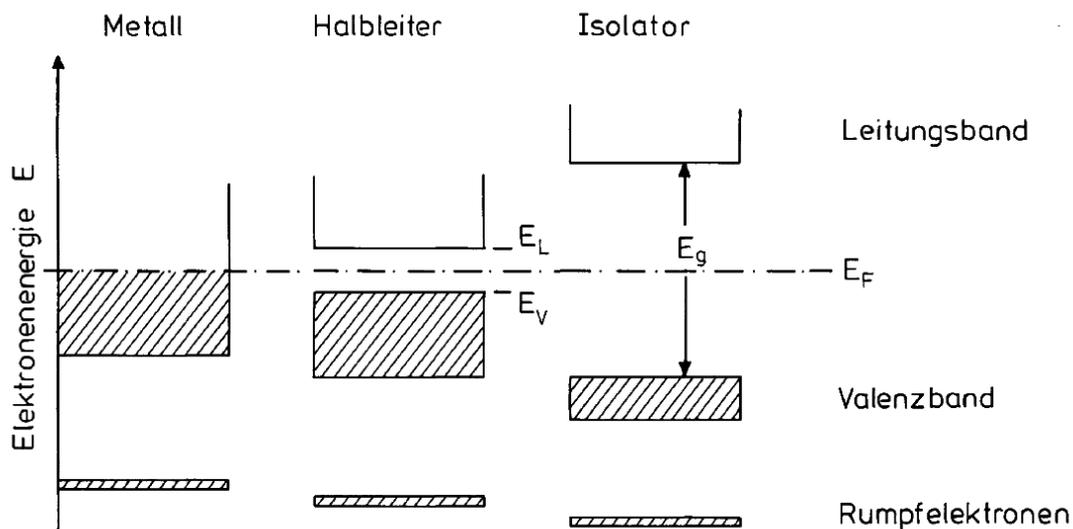


Abbildung 2: Schematisches Bändermodell zur Klassifizierung von Leitern, Halbleitern oder Isolatoren [31].

Bei einem Leiter ist eines der Bänder nicht vollständig besetzt, oder die Bänder überlagern sich. Das heißt, dass keine Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband existiert, die überwunden werden muss. Bei Halbleitern und Isolatoren überlappen die beiden Bänder nicht, woraus eine Bandlücke resultiert, die bei Isolatoren größer

als 4 eV ist. Bei Halbleitern ist diese geringer und kann beispielsweise mittels elektromagnetischer Strahlung überwunden werden, wobei die Wellenlängen im sichtbaren oder ultravioletten Bereich liegen, abhängig von der Größe der Bandlücke. Ebenso kann die Besetzungswahrscheinlichkeit des Leitungsbandes durch thermische Anregung erhöht werden. Halbleiter zeigen eine Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur, demnach steigt die Konzentration der freien Ladungsträger und damit auch die Leitfähigkeit, mit der Erhöhung der Temperatur. Die Größe der Bandlücken kann bei Halbleitern bis zu 3,5 eV betragen. Bei typischen anorganischen Halbleitern können Bandlücken kleiner als 2,5 eV beobachtet werden, dahingegen gibt es auch Halbleiter mit großen Bandlücken. Dazu gehören TiO_2 , das eine Bandlücke von 3,2 eV aufweist und ZnO , dessen Bandlücke 3,3 eV [14] beträgt.

Bei Halbleitern kann die Erhöhung von freien Ladungsträgern und damit auch die Leitfähigkeit durch eine geeignete Dotierung gesteigert werden. Diese dotierten Halbleiter werden als extrinsische Halbleiter bezeichnet, wohingegen die störungsfreien als intrinsische Halbleiter bezeichnet werden. Bei dotierten Halbleitern wird zusätzlich zwischen einer n- oder einer p-Dotierung unterschieden. Bei einer n-Dotierung wird die Verbesserung der Leitfähigkeit durch das Einbringen eines Donators in das Gitter erreicht, wodurch besetzte Niveaus dicht unterhalb des Leitungsbandes generiert werden (Vergleich Abbildung 3), sodass es möglich ist Elektronen in das Leitungsband durch eine geringere Aktivierungsenergie anzuheben. Eine p-Dotierung kann durch einen Akzeptor erreicht werden, dieser verfügt über unbesetzte Niveaus dicht über dem Valenzband (Vergleich Abbildung 3). Elektronen können nun aus dem Valenzband in das Akzeptorniveau übergehen, wodurch sich eine Loch-Leitfähigkeit ergibt.

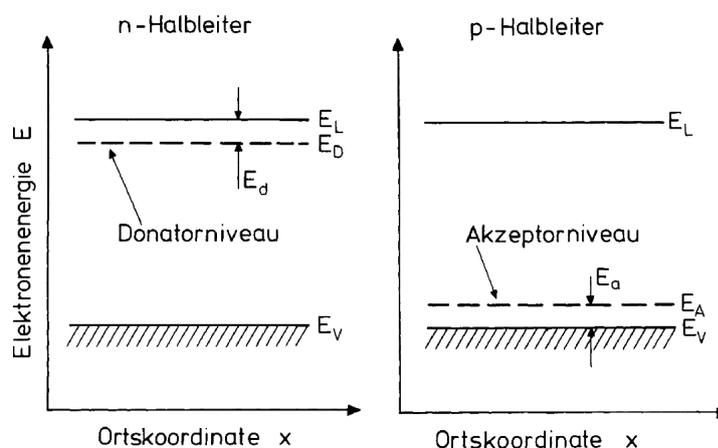


Abbildung 3: Schematisches Bändermodell für n- und p-Halbleiter, mit Ausbildung eines Donator- bzw. Akzeptorniveaus durch die Dotierung [31].

Eine Dotierung bewirkt demnach, dass in der Bandlücke nun erlaubte Zwischenzustände existieren. Abbildung 3 zeigt ein schematisches Bändermodell für n- bzw. p-Halbleiter, und die Ausbildung eines Donator- bzw. Akzeptorniveaus. Bei beiden Halbleiterarten bewirkt die Dotierung eine Verschiebung des Fermi-niveaus zwischen das Dotierniveau und die jeweilige Bandkante.

In der vorliegenden Arbeit wird Zinkoxid als Halbleitermaterial verwendet. Hier gilt das Prinzip der Elektroneutralität, was besagt, dass in einem ionischen System keine Ladung in den Kristall eingebracht werden kann. Eine Dotierung von ZnO ist beispielsweise durch Sauerstofffehlstellen möglich. Hier wird Sauerstoff bei hohen Temperaturen aus dem Oxid abgegeben, die Elektronen verbleiben jedoch im Leitungsband und bewirken so eine Erhöhung der Leitfähigkeit.

2.1.2 Zinkoxid

Neben den zuvor beschriebenen Halbleitertypen erfolgt eine weitere Einteilung in Element-, Verbindungs- und organische Halbleiter. Bekannte Elementhalbleiter sind beispielsweise Selen, Silizium oder Germanium. Zu den organischen Halbleitern gehören unter anderem Kohlenwasserstoffketten wie Polyacetylen oder Metallkomplexe [32]. Organische Halbleiter finden hauptsächlich in der Molekularelektronik oder der organischen Elektronik Anwendung. Verbindungshalbleiter können beispielsweise in II/VI- oder in III/V- Halbleiter unterschieden werden. Dabei handelt es sich um eine Verbindung von Elementen der III. mit der V. Hauptgruppe bzw. der II. mit der VI. Hauptgruppe. II/VI Verbindungshalbleiter, zu denen auch Zinkoxid gehört, eignen sich auf Grund ihrer großen Bandlücke gut für die Verwendung in farbstoffsensibilisierten Solarzellen für die Verwendung in blauen Leuchtdioden [33, 34].

Zinkoxid hat bei Raumtemperatur eine Bandlücke von 3,3 eV [14], weshalb es nur im ultravioletten Bereich des Lichtspektrums absorbiert und kristallisiert in einer hexagonalen Wurzitstruktur. Ein Schema der Wurzitstruktur von ZnO ist in Abbildung 4 zu finden.

Die Wurzitstruktur des Zinkoxids weist jeweils zwei Untergitter aus Zink- und Sauerstoffionen auf, wobei jedes Zn^{2+} von einem Tetraeder aus 4 O^{2-} umgeben ist und umgekehrt. Dies ist typisch für eine kovalente Bindung mit sp^3 Hybridisierung. Die Gitterkonstanten von Zinkoxid ergeben sich zu $a = b = 0,3249$ nm und $c = 0,5206$ nm [35]. Die in Abbildung 4 in grau markierten Flächen stehen senkrecht zu der in $[0001]$ Richtung zeigenden c-Gitterkonstanten. Die gekennzeichneten Bindungswinkel α und β entsprechen dem Tetraederwinkel $\tau = 109,5^\circ$. Zinkoxid weist durch Sauerstofffehlstellen (Vergleich 2.1.1) im Gitter eine natürliche n-Dotierung auf. Die

Transparenz des ZnO ist ein zusätzlicher Vorteil. Diese bleibt beispielsweise trotz einer Dotierung mit Aluminium erhalten und die Leitfähigkeit kann durch diese Dotierung stark erhöht werden. Dies bedeutet, dass aluminiumdotiertes Zinkoxid ein attraktiver Kandidat für die Verwendung als TCO (transparentes leitfähiges Oxid), in Solarzellen oder auch in Leuchtdioden ist [36].

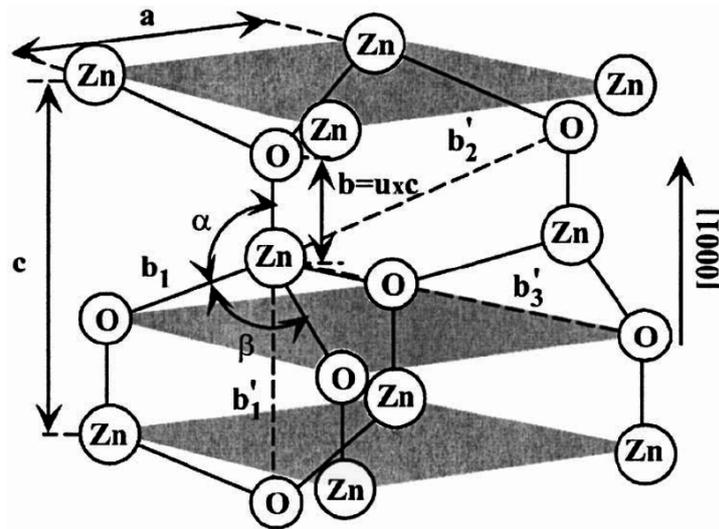


Abbildung 4: Wurzitstruktur von Zinkoxid [25].

Des Weiteren weist Zinkoxid im Gegensatz zu dem häufig in farbstoffsensibilisierten Solarzellen verwendeten TiO_2 eine deutlich höhere Leitfähigkeit auf, was es als vielversprechendes Material für die Verwendung in DSCs erscheinen lässt [37, 38]. Bisher konnten sich mit farbstoffsensibilisierten Solarzellen auf Zinkoxidbasis keine vergleichbar hohen Effizienzen erreichen lassen, wie bei TiO_2 , dies ist der deutlich geringeren chemischen Stabilität von Zinkoxid geschuldet [39]. Die Herstellung von Zinkoxidfilmen hat gegenüber der Herstellung von Titandioxidfilmen den Vorteil, dass auf Sinterprozesse verzichtet werden kann, wodurch die Wahl des Trägermaterials deutlich eingeschränkt würde. Die in dem nachfolgenden Kapitel beschriebene elektrochemische Abscheidung von ZnO ist eine ökonomische Variante Zinkoxidfilme für die Verwendung in farbstoffsensiblen Solarzellen herzustellen, da eine Filmpräparation bei Temperaturen unterhalb 100°C möglich ist.

2.2 Konzepte der elektrochemischen Abscheidung

Das folgende Kapitel befasst sich mit der elektrochemisch induzierten Präparation von ZnO. Dabei werden zunächst die konzeptionellen Grundlagen einer Elektrolyse erläutert und anschließend die in dieser Arbeit verwendete elektrochemische Abscheidung von Zinkoxid dargestellt. Hierzu erfolgt zusätzlich eine Unterscheidung der Abscheidungen in eine sauerstoffbasierte und in eine nitratbasierte Synthese. Nachfolgend wird die Abscheidung in Gegenwart eines Strukturdirigenten erläutert und ein Farbstoff-Readsorptionsverfahren beschrieben, welches es möglich macht, die hergestellten Filme für die Verwendung in farbstoffsensibilisierten Solarzellen zu sensibilisieren.

2.2.1 Grundlegende Konzepte

Die Elektrolyse ist ein Prozess, bei dem durch das Anlegen eines elektrischen Stroms geeigneter Stärke, eine Redox-Reaktion erzwungen wird, mit dem Ziel einen Metall- oder Halbleiterfilm auf ein Substrat aufzubringen. Hierbei handelt es sich um eine “erzwungene” Reaktion, im Gegensatz zu den in Kapitel 2.3 erläuterten stromlosen Metallabscheidungen. Der Aufbau einer elektrochemischen Abscheidung besteht in dem einfachsten Fall aus zwei Elektroden, die Anode bzw. Kathode und einem Bad, das den leitfähigen Elektrolyten enthält. Werden die Elektroden in die Elektrolytlösung getaucht und mit einer Stromquelle verbunden, so kann beobachtet werden, dass die Ionen, aufgrund des erzeugten elektrischen Feldes, zu den Elektroden wandern. Dort werden sie oxidiert bzw. reduziert und es kommt, bei entsprechenden Bedingungen, zur Abscheidung auf einer der Elektroden.

Eine besondere Charakteristik der elektrochemischen Abscheidung ist, dass sich an der Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Elektrode durch Ladungsverschiebung eine Doppelschicht ausbildet. Diese führt dazu, dass das Potentialgefälle an dieser Stelle sehr groß wird. Die Entladung der Ionen findet in dieser Doppelschicht statt, wodurch es zur Abscheidung an der Elektrodenoberfläche kommt.

Die Grundlagen hierzu wurden bereits in 1834 von Michael Faraday beobachtet und beschrieben [40]. Die nach ihm benannten Faradayschen Gesetze beschreiben den Zusammenhang zwischen der elektrischen Ladung und dem Stoffumsatz bei elektrochemischen Reaktionen. Hierbei besagt das erste Faradaysche Gesetz, dass die Stoffmenge, die an einer Elektrode während der Elektrolyse abgeschieden wird, proportional ist zur elektrischen Ladung, die durch den Elektrolyten fließt. Das zweite Gesetz besagt, dass die Masse einer umgesetzten Substanz proportional ist zur Atommasse des Elementes [40].

Diese Gesetze lassen sich wie folgt zusammenfassen:

$$m = A_e \cdot Q \quad (1)$$

(1) drückt aus, dass die während der elektrochemischen Abscheidung umgesetzte Masse eines Stoffes an der Elektrode proportional ist zur ausgetauschten Ladungsmenge zwischen Elektrode und Elektrolyt. Dabei ist A_e das elektrochemische Äquivalent, welches proportional zum Atomgewicht des abgeschiedenen Elements und umgekehrt proportional zu seiner Wertigkeit ist und Q die ausgetauschte Ladungsmenge.

Ferner kann die Elektrolyse galvanostatisch oder potentiostatisch durchgeführt werden. Bei letzterer wird ein konstantes Elektrodenpotential angelegt, wohingegen bei der galvanostatischen Elektrolyse während der Abscheidung der Strom konstant gehalten wird. Um bei der potentiostatischen Abscheidung zu gewährleisten, dass das Potential im Verlauf der Synthese wirklich konstant bleibt, wird eine Bezugs elektrode benötigt. Durch eine Verbindung der Bezugs- und der Arbeitselektrode über einen hochohmigen Widerstand im Voltmeter wird ein Stromfluss zwischen den beiden Elektroden und somit ein Spannungsabfall verhindert. Dieser Drei-Elektroden-Aufbau wird im Zuge der elektrochemischen Abscheidung von porösem Zinkoxid (Kapitel 2.2.2) näher erläutert.

2.2.2 Elektrochemische Abscheidung von Zinkoxid

Durch die elektrochemische Abscheidung von Zinkoxid aus wässrigen Lösungen ist es möglich, kristalline Filme des Halbleiters auf eine leitfähige Substratoberfläche aufzubringen. Der Reiz hierbei ist zum einen, dass diese Abscheidung bei recht niedrigen Temperaturen (70°C) möglich ist und zum anderen der geringe apparative Aufwand, der bei der Herstellung von Zinkoxidfilmen zum Beispiel aus chemischen Gasphasenabscheidungen [10] oder bei der Laserstahlverdampfung [41] unter anderem durch die Vakuumprozessierung notwendig ist. Auch die Präparation von Zinkoxidfilmen aus Sol-Gel-Prozessen [8, 9] ist wenig attraktiv, da hier Hochtemperaturbehandlungen notwendig sind, was die Wahl der Substratmaterialien erheblich einschränkt. Bereits in 1996 wurden erste Untersuchungen zu elektrochemischen Zinkoxidabscheidungen veröffentlicht [42, 15]. Wird die elektrochemische Zinkoxidabscheidung potentiostatisch durchgeführt, so wird die angelegte Spannung zwischen der Arbeits- und Referenzelektrode konstant gehalten und der Stromfluss zwischen Arbeits- und Gegenelektrode gemessen. Bei der gepulsten elektrochemischen Abscheidung wird entweder eine periodisch variierende Stromdichte (galvanodynamische Abscheidung)

oder ein periodisch variierendes Potential (potentiodynamische Abscheidung) verwendet.

Für die Abscheidung wird, um eine bessere Regulierbarkeit der Elektrodenkinetik herzustellen, eine elektrochemische Zelle mit Drei-Elektroden-Anordnung (Vergleich Abbildung 5) verwendet. Erfolgt die elektrochemische Abscheidung potentiostatisch, so wird das Potential zwischen an der Arbeitselektrode auf das Potential einer Referenzelektrode bezogen. Dies ist dadurch begründet, dass das Potential einer Elektrode nicht absolut, sondern nur in Relation zu einem Bezugspotential gemessen werden kann. Eine weitere Voraussetzung ist, dass kein Strom zwischen der Referenz- und der Arbeitselektrode fließt, hierdurch kann ein Spannungsabfall vermieden werden. Die Verhinderung des Stromflusses wird durch die Verbindung der beiden Elektroden durch einen hochohmigen Widerstand im Voltmeter realisiert. Dieser verhindert dass sich Überspannungen an der Referenzelektrode bilden, wodurch das Bezugspotential unbrauchbar werden würde. Als Referenzelektrode wird in der vorliegenden Arbeit eine Silber-Silberchlorid-Elektrode verwendet. Diese besteht aus einem Silberdraht, der mit Silberchlorid beschichtet wurde und sich in einer gesättigten KCl-Lösung Salzbrücke befindet. Hierdurch kann sichergestellt werden, dass die Elektrolyten (der Referenzelektrode und der Abscheidung) klar getrennt sind und der Ladungsaustausch nur durch Diffusion durch die Fritte der Salzbrücke stattfinden kann. Die Drei-Elektroden-Anordnung in Zusammenhang mit entsprechenden Mess- und Steuergeräten ist daher ein geeignetes Mittel um eine präzise Kontrolle des Abscheidopotentials an der Arbeitselektrode zu gewährleisten.

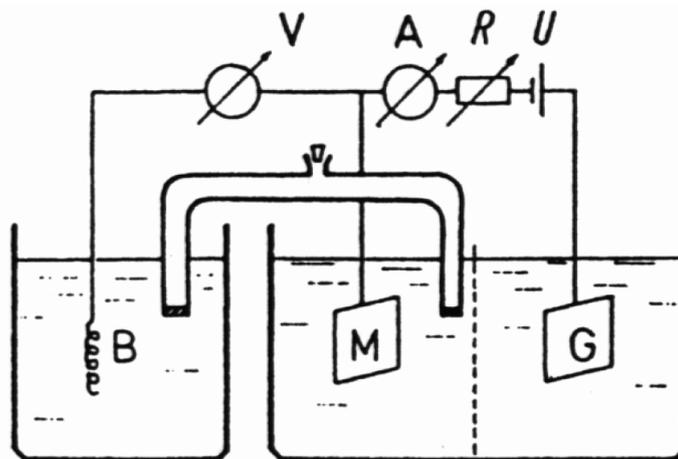
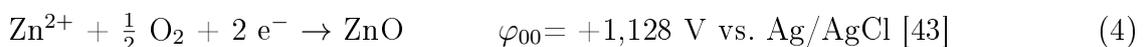
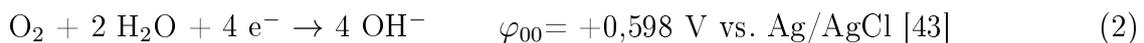


Abbildung 5: Elektrochemische Zelle mit Drei-Elektroden-Anordnung [21], B: Referenzelektrode, M: Arbeitselektrode, G: Gegenelektrode.

Es gibt zwei unterschiedliche Methoden der elektrochemischen Abscheidung. Diese unterscheiden sich durch die Wahl des Reaktanden in der Elektrolytlösung, der während der Abscheidung reduziert wird und so einen Anstieg der OH^- Konzentration bewirkt, was zu einem Ausfällen des Zinkoxids führt. Als Reaktand können zum einen Sauerstoff und zum anderen Nitrationen dienen. Daher wird die elektrochemische Abscheidung in eine sauerstoffbasierte Abscheidung aus einem Zinkchloridsystem und in eine nitratbasierte Abscheidung aus einem Zinknitratsystem unterschieden.

Sauerstoffbasierte Abscheidung aus einem Zinkchloridsystem

Die erste Beschreibung einer elektrochemischen Abscheidung, die auf der kathodischen Reduktion von Sauerstoff beruht, erfolgte von Peulon et al. im Jahr 1996 [15]. Hier wird, durch den in der wässrigen Zinkchloridlösung gelösten Sauerstoff, die Bildung von Hydroxidionen an der Arbeitselektrode gefördert (Vergleich Reaktionsgleichung 2). Die so hergestellten Hydroxidionen bilden, mit den Zinkionen, die in dem Elektrolyten gelöst sind, Zinkhydroxid (3), was in einem anschließenden Schritt unter der Abspaltung von Wasser weiter zu Zinkoxid reagiert (Vergleich Gleichung 4). Für die Abspaltung von Wasser werden Temperaturen von größer als 50°C benötigt. Die nachfolgenden Reaktionsgleichungen beschreiben die sauerstoffbasierte Zinkoxidabscheidung aus einem Zinkchloridsystem:



Die Abkürzung Ag/AgCl steht für eine Silber-Silberchlorid-Referenzelektrode, die sich in einer gesättigten KCl-Lösung befindet und ein Potential von $0,1976 \text{ V vs. NHE}$ besitzt [44]. Einer der wenigen kritischen Punkte an einer Abscheidung aus einem sauerstoffbasierten System ist der Transport des Sauerstoffs zur Elektrode, da die Zugabe von ZnCl_2 zur Elektrolytlösung die Sauerstoffreduktion stark hemmt. Dieses Problem kann durch die Verwendung einer rotierenden Scheibenelektrode kontrolliert werden, wobei festgestellt wurde, dass eine Umdrehungsgeschwindigkeit von 500 rpm sich als ideal für die Zinkoxidabscheidung herauskristallisierten [45].

Nitratbasierte Abscheidungen aus einem Zinknitratsystem

Die erste Beschreibung der elektrochemischen Abscheidung von Zinkoxid aus einer Zinknitratlösung wurde von M. Izaki und T. Omi in 1996 [14], parallel zu der Beobachtung der Abscheidung von ZnO aus Zinkchloridlösungen von S. Peulon et al, durchgeführt. Als eine Konsequenz der Nitratreduktion an der Kathode werden Hydroxidionen gebildet. Die Reaktionsschritte können wie folgt beschrieben werden:



Analog zu der sauerstoffbasierten Abscheidung reagieren die hier entstanden Hydroxidionen mit den Zn^{2+} -Ionen zu Zinkhydroxid, was anschließend unter Wasserabspaltung nach (3) zu Zinkoxid reagiert.

Die Reduktion von Nitrat konnte in wässrigen Lösungen nur bei Anwesenheit von Zn^{2+} -Ionen beobachtet werden, weshalb davon ausgegangen wird, dass Zinkionen die Reduktion von Nitrat katalysieren. Untersuchungen die unter gleichen Bedingungen unter Verwendung einer KNO_3 -Lösung durchgeführt wurden, zeigten keine Reduktion von Nitrat. Aufgrund der Tatsache, dass die Nitratreduktion in Abwesenheit von Zn^{2+} -Ionen nicht stattfindet, ist es sinnvoll den Prozess nicht in Teilreaktionen, sondern als Gesamtes auszudrücken:



$$\varphi_{00} = +0,169 \text{ V vs. Ag/AgCl [46]}$$

Für beide Abscheidemethoden gilt, dass die Morphologie des abgeschiedenen ZnO durch eine Variation des Abscheidepotentials, der Temperatur und der Substratoberfläche beeinflusst werden kann [43, 47, 48]. Neben diesen Faktoren haben sowohl das Oxidationsmittel als auch der Strukturdirigent einen Einfluss auf die Morphologie und die Kristallorientierung. So kann beispielsweise beobachtet werden, dass Zinkoxidfilme, die aus einem sauerstoffbasierten System ohne die Zugabe eines Strukturdirigenten hergestellt wurden, eine Orientierung in [0001] Richtung aufweisen [43, 49], wohingegen ZnO Filme, die aus einem nitratbasierten System abgeschieden

wurden, keine spezielle Kristallorientierung haben [14]. Wird nun bei sauerstoffbasierten Systemen EosinY als Strukturdirigent hinzugefügt, so kann festgestellt werden, dass die Verwendung von EosinY während der Abscheidung zu einer Verstärkung der [0001] Richtung führt. Daher wird angenommen, dass die Verwendung von EosinY in Gegenwart von Zinkionen zu Filmen führt, die bevorzugt in der (002) Ebene wachsen [20]. ZnO Filme, die in Anwesenheit von EosinY abgeschieden wurden, weisen zum einen eine sehr gute Kristallinität und zum anderen eine hohe Porosität auf. Dies entsteht durch eine Ausbildung eines farblosen Komplexes aus EosinY und Zinkionen in der Lösung. Dieser lagert sich an der Zinkoxidoberfläche an und bildet, zusammen mit anderen Komplexen die offenporigen Hybridstruktur [45, 50, 20]. Wird die Probe nach der Abscheidung entnommen, ist sie zunächst nahezu farblos. Nach einiger Zeit an Luft kann beobachtet werden, dass sich der Film rot färbt, was durch die Reoxidation des EosinYs erklärt werden kann. Im Gegensatz hierzu wird bei einer nitratbasierten Abscheidung das Wachstum des Zinkoxid in der (002) Ebene unterdrückt [50]. Hier kann beobachtet werden, dass ein Wachstum in der (100) oder der (101) Ebene bevorzugt auftritt.

Neben den hier erläuterten Abscheidemethoden ist es auch möglich Zinkoxid aus einem System abzuscheiden, in dem Wasserstoffperoxid als Oxidant verwendet wird [49, 51].

2.2.3 Abscheidungen in Gegenwart eines Strukturdirigenten und Farbstoffadsorption

Im vorangegangenen Abschnitt wurde bereits erläutert, dass die Struktur der elektrochemisch abgeschiedenen Zinkoxidfilme durch die Zugabe eines Strukturdirigenten während der Abscheidung verändert werden kann. Dies ist notwendig, da die Zinkoxidfilme, die ohne die Zugabe eines strukturdirigierenden Agens hergestellt wurden, eine relativ kleine Oberfläche ausweisen, weshalb nur geringe Mengen Farbstoff an diesen Filmen adsorbiert werden können. Wird eine Abscheidung von Zinkoxid in Gegenwart eines Strukturdirigenten durchgeführt, so ist es möglich, die Oberfläche durch die Ausbildung einer offenporigen Struktur zu vergrößern [50, 45, 20], wodurch mehr Farbstoff an der Halbleiteroberfläche adsorbiert werden kann.

In den vergangenen Jahren wurde eine große Anzahl an Photosensibilisatoren in Zinkoxidfilme eingebaut und ihre Eignung in Hinsicht auf die elektrochemischen Eigenschaften getestet. Hierbei wurden sowohl metallhaltige 2,9,16,23-Tetra-sulphthalocyanine (TSPc) [44, 46, 52, 53] als auch Xanthen-Farbstoffe wie EosinY oder Bengal Rosa untersucht [50, 54, 17]. EosinY hat sich hinsichtlich seiner guten strukturdirigierenden Eigenschaften als geeigneter Kandidat erwiesen um in einer Code-

position mit Zinkoxid verwendet zu werden [16, 50, 17]. Die chemische Struktur von EosinY kann Abbildung 6 entnommen werden. Wird Zinkoxid elektrochemisch in Gegenwart von EosinY (2,4,5,7- Tetrabromfluorescein Natrium-Salz, $C_{20}H_8Br_4Na_2O_5$) abgeschieden, so entstehen nanoporöse, zusammenhängende Hybridstrukturen, die zum einen eine große Oberfläche besitzen und zum anderen einen hohen Farbstoffanteil enthalten [50, 16].

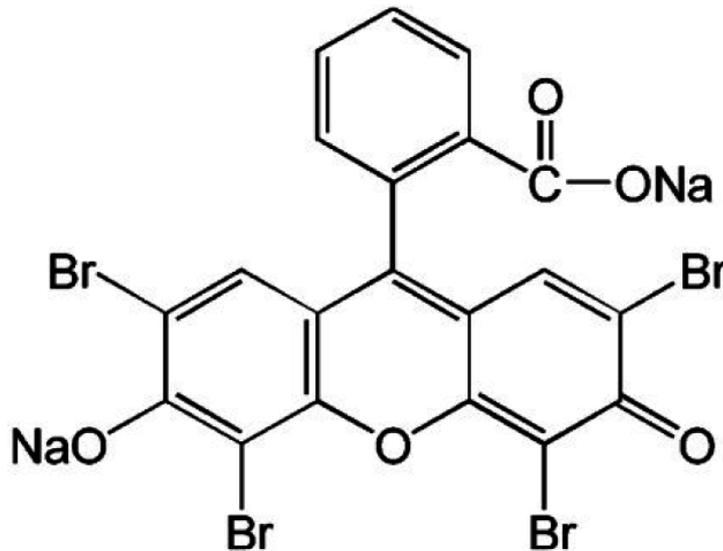


Abbildung 6: Chemische Strukturformel des Xanthen-Farbstoffes EosinY [55].

Damit es zu einer Ausbildung einer nanoporösen Struktur des elektrochemisch hergestellten Zinkoxids kommen kann, ist es notwendig, dass der Strukturdirigent EosinY in seiner reduzierten Form vorliegt. Das Abscheidopotential muss dementsprechend angepasst werden. Ursprünglich liegt das Redox-Potential für EosinY bei -1,11 V vs. Ag/AgCl, jedoch ohne die Zugabe von Zinkionen in der Lösung. Durch eine Erhöhung der Zinkionen-Konzentration ergibt sich eine Verschiebung des Redox-Potentials in positiver Richtung, sodass für eine 0,1 mol/L Zinkionen-Konzentration die Reduktion von EosinY bei einem Potential von -0,94 V vs. Ag/AgCl stattfindet [50]. Die Ursache für die Verschiebung des Potential ist die Bildung eines stabilen Komplexes bestehend aus Zinkionen und EosinY-Ionen. Dieser lagert sich an der Zinkoxidoberfläche an und bildet, zusammen mit anderen Komplexen, die offenporigen Hybridstruktur [50].

Sensibilisierte Zinkoxidfilme können, basierend auf einer elektrochemischen Abscheidung, auf zwei Arten hergestellt werden:

1. Die Photosensibilisierung erfolgt in einem Schritt mit der elektrochemischen Abscheidung von Zinkoxid. Hier dient der Strukturdirigent direkt auch als Sensibilisator.
2. Die Strukturdirigent wird nach der elektrochemischen Abscheidung aus den Poren der Hybridstruktur entfernt und der gewünschte Photosensibilisator wird durch eine adsorptive Methode auf der Halbleiteroberfläche aufgebracht (Readsorptionsverfahren).

Die Verwendung des Readsorptionsverfahrens wurde erstmals von Yoshida et al. [45] in 2004 beschrieben. Es konnte gezeigt werden, dass durch die Readsorption des Farbstoffes auf der Substratoberfläche eine deutliche Verbesserung der photoelektrochemischen Eigenschaften erreicht werden kann. Der Grund hierfür ist, dass nach der Farbstoff-Readsorption mehr Farbstoffmoleküle vorliegen, die aktiv zum Photostrom beitragen. Bei der Herstellung des Zinkoxidfilms mit Photosensibilisator in einem Schritt kommt es zur Ausbildung von Farbstoffagglomeraten. Von diesen Farbstoffen stehen einige Moleküle nicht in Kontakt mit der Halbleiteroberfläche, sodass sie, bei Anregung durch Belichtung, keine Elektronen an das ZnO übertragen können. Wird die Herstellung einer sensibilisierten Schicht mittels Readsorptionsmethode durchgeführt, so erfolgt nach der elektrochemischen Abscheidung eine Desorption des Xanthen-Farbstoffes EosinY in einer alkalischen KOH-Lösung (pH-Wert 10,5). Nach der Desorption ist die rosa bis rote Färbung des Filmes vollständig verschwunden und es bleibt der weißliche Film zurück. Die Löslichkeit von Zinkoxid ist in KOH-Lösung sehr gering, sodass nach der Desorption die offenporige Struktur des Zinkoxids erhalten bleibt [45]. Die Readsorption erfolgt durch einfaches Einlegen der Filme in eine Lösung des gewünschten Farbstoffes. Die Menge des readsorbierten Farbstoffes ist abhängig von der Größe der Moleküle, von dem nukleophilen Charakter und von der Readsorptionszeit in der Farbstofflösung.

Der Vorteil der Readsorptionsmethode liegt zum einen darin, dass ein breiteres Spektrum an Farbstoffen verwendet werden kann und dass bei den readsorbierten Filmen nur eine Monolage des Farbstoffes auf der Halbleiteroberfläche vorliegt, wodurch jedes angeregte Farbstoffmolekül zur Erzeugung des Photostroms beiträgt.

2.3 Stromlose Abscheidungen

Das vorangegangene Kapitel beschäftigte sich intensiv mit der elektrochemischen Abscheidung von Filmen, insbesondere von Zinkoxid auf leitfähigen Oberflächen. Neben dieser Abscheidemethode ist es zusätzlich möglich Filme stromlos auf einer Substratoberfläche abzuscheiden. Das hier vorliegende Kapitel beschäftigt sich daher mit dieser Art der Abscheidungen. Hierbei soll sowohl die stromlose Metallabscheidung, als auch eine bisher bekannte stromlose Abscheidung von Zinkoxid diskutiert werden.

2.3.1 Stromlose Metallabscheidungen

Stromlose Metallabscheidungen bezeichnen Reaktionen, durch die es möglich ist, auf einer metallischen Substratoberfläche ein Metall abzuscheiden, ohne dass von außen ein Strom angelegt werden muss. Um diese Abscheidungen zu ermöglichen, wird ein Reduktionsmittel, das als “Elektronenquelle” dient, benötigt. Die stromlosen Metallabscheidungen bezeichnen ein Gebiet unterschiedlicher Reaktionsmechanismen, wobei sich die stromlosen Metallabscheidungen im Wesentlichen nur durch die Art der unterschiedlichen Reduktionsmittel unterscheiden. Zu den gebräuchlichsten Methoden gehören die Zementation, die Kontaktabscheidung und die Reduktive Metallabscheidung.

Zementation

Bei einer stromlosen Metallabscheidung durch Zementation wird das metallische Substrat in eine Salzlösung eines edleren Metalls eingetaucht. Das edlere Metall wird auf der Substratoberfläche abgeschieden, während das unedlere Metall aufgelöst wird. Wird ein Zinksubstrat beispielsweise in CuSO_4 -Lösung getaucht, so findet folgende Reaktion zur Abscheidung von Kupfer statt:



Diese Abscheidemethode findet auf Grund ihrer Einfachheit in unterschiedlichen Experimenten Anwendung und ist unter anderem unter “electroless plating” bekannt [56]. Der Reaktionsmechanismus hat den Nachteil, dass die so hergestellten Filme oft schlecht an der Substratoberfläche haften und nur in sehr geringen Dicken hergestellt werden können.

Kontaktabscheidung

Soll die stromlose Abscheidung mittels Kontaktabscheidung erfolgen, so ist es notwendig, das zu beschichtende Metallsubstrat elektrisch leitend mit einem Hilfsmetall zu verbinden. Beide, sowohl Substrat als auch Hilfsmetall werden in eine Salzlösung des abzuscheidenden Metalls eingebracht. Das Hilfsmetall, das als Anode dient, muss unedler sein als das Metallsubstrat und auch als das abzuscheidende Metall. Durch die Verbindung des Substrates mit dem Hilfsmetall entsteht ein galvanisches Element, das die Abscheidung von Metallen ermöglicht.

Reduktive Metallabscheidung

Die reduktive Metallabscheidung basiert auf einer chemischen Redox-Reaktion, für die ein Reduktionsmittel als Elektronenlieferant benötigt wird. Diese Reaktionen sind thermodynamisch erlaubt, es ist jedoch ein Katalysator notwendig, damit die Reaktionen schneller ablaufen. Ein bekannter Prozess ist hierbei die stromlose Abscheidung von Nickel, wie beispielsweise von Brenner und Riddell bereits in 1946 beschrieben. Dieser beruht auf den folgenden Reaktionen [57]:



bzw.



Hierbei wird Nickel aus einer wässrigen Lösung auf der Substratoberfläche abgeschieden. Natriumhypophosphit dient hier als Reduktionsmittel und somit als Elektronenlieferant. Da die Abscheidung von Nickel hauptsächlich nur an Metalloberflächen beginnt, ist es für eine Beschichtung von nicht leitfähigen Substraten notwendig die Oberfläche zuvor mit einem Edelmetall zu bekeimen. Die Substratoberfläche dient somit zu Beginn selbst als Katalysator für die chemische Nickelabscheidung.

Neben der stromlosen Abscheidung von Nickel [57, 58], auch bekannt unter "Chemisch Nickel" oder der stromlosen Kupferabscheidung [59], sind unter anderem stromlose Abscheidungen von Silber [59], Gold [60], Platin [61, 62] oder Palladium [63] bekannt. In den reduktiven Metallabscheidungen ist es oft notwendig, zusätzlich zu dem Reduktionsmittel noch andere Substanzen hinzuzufügen, um einen definierten Metallfilm zu erhalten und die Abscheidung zusätzlich zu katalysieren. Zu diesen Komponenten gehören unter anderem eine Puffersubstanz zur pH-Werteinstellung, Komplexbildner zur Verhinderung der Hydroxidausfällung sowie schwer löslicher Reaktionsprodukte, Stabilisatoren zur Verzögerung der Spontanzerersetzung

und Abscheidungsbeschleuniger. Problematisch können bei der reduktiven Metallabscheidung parallel ablaufende Reaktionen sein, die das Reduktionsmittel verbrauchen und somit die Metallmenge, die theoretisch abgeschieden werden könnte, vermindern. Zusätzlich verlaufen diese Reaktionen bei Zimmertemperatur oft zu langsam, sodass eine Temperaturerhöhung notwendig ist.

2.3.2 Stromlose Zinkoxidabscheidung

Die stromlose Abscheidung von Zinkoxid beruht im Wesentlichen auf einem analogen Verfahren zur reduktiven Metallabscheidung. Die Beschreibung einer stromlosen Abscheidung von Zinkoxid aus einer wässrigen Zinknitratlösung erfolgte erstmals von M. Izaki et al. in 1997 [64]. Bei dieser Art der Abscheidung ist es möglich, Zinkoxid auf nicht leitfähigen Oberflächen abzuscheiden. Neben der wässrigen Zinknitratlösung ist ein Reduktionsmittel, als das Dimethylaminboran (DMAB) benutzt wird, notwendig. Die stromlose Abscheidung von Zinkoxid auf Glassubstraten folgt folgenden Reaktionen [64, 65, 66]:



Die Nitratreduktion verläuft analog zu der in Kapitel 2.2.2 beschriebenen elektrochemischen Abscheidung von Zinkoxid aus einem nitratbasierten System. Hier wird als Elektronenquelle jedoch DMAB verwendet (Vergleich Gleichung 12). Nach der Bildung von Hydroxidionen (Gleichung 5) reagieren diese mit Zn^{2+} zu Zinkhydroxid (Gleichung 3) und anschließend unter Wasserabspaltung weiter zu Zinkoxid (Gleichung 3).

Während der stromlosen Abscheidung von ZnO kann es zu einer Dotierung der Halbleiterschicht mit Bor-Atomen kommen [65]. Diese können als Donator dienen und somit die Leitfähigkeit der hergestellten Filme erhöhen [65]. Die so stromlos abgeschiedenen Zinkoxidfilme zeigen ebenso wie die elektrochemisch hergestellten Schichten eine hohe Transparenz im Bereich des sichtbaren Lichtes und für das Wachstum konnte eine Vorzugsorientierung in (0001) Richtung festgestellt werden [67]. Die stromlose Abscheidung von Zinkoxid, katalysiert durch die Zugabe des Reduktionsmittels DMAB, kann somit als geeignete Alternative zu der elektrochemischen Abscheidung von Zinkoxid aus einem nitratbasierten Abscheidesystem eingeordnet werden. Diese chemische Abscheidemethode von Zinkoxid hat gegenüber der elektrochemischen Abscheidung den Vorteil, dass sie auf nicht leitfähigen Substraten, wie beispielsweise Glas, durchgeführt werden kann und keine externe Elektronenquelle benötigt. Dies ermöglicht eine einfache Übertragung dieses Systems für die indus-

trielle Fertigung, da diese Abscheidemethode wesentlich einfacher zu realisieren ist, als die elektrochemische Abscheidung, da sie im Wesentlichen nur auf der Oxidation von DMAB beruht, welches als Elektronenquelle für die Hydroxidbildung und die anschließende Zinkoxidausfällung dient. Die Wahl des Substratmaterials spielt hier nur eine untergeordnete Rolle, da für die chemische Abscheidung von Zinkoxid, im Gegensatz zu der elektrochemischen Abscheidung, kein leitfähiges Substrat benötigt wird [65]. Jedoch kann die Abscheidung durch die Wahl eines geeigneten Substrates, wie beispielsweise Gold katalysiert werden [66].

2.4 Farbstoffsensibilisierte Solarzellen

Dieses Kapitel befasst sich mit dem Aufbau und der Funktionsweise von farbstoffsensibilisierten Solarzellen (DSC = Dye Sensitized Solar Cell). Hierbei wird zunächst auf den klassischen Aufbau und die Funktionsweise eingegangen (Kapitel 2.4.1). Anschließend soll in einem Spezialfall, die Herstellung von DSCs auf Metallsubstraten betrachtet werden (Kapitel 2.4.2).

2.4.1 Aufbau und Funktionsweise farbstoffsensibilisierter Solarzellen

In 1991 wurde von M. Grätzel et al. über farbstoffsensibilisierte Solarzellen berichtet [2]. In diesen Experimenten wurde Titandioxid (TiO_2) als anorganisches Halbleitermaterial für die Verwendung in einer DSC verwendet. Seitdem wurden zahlreiche vielversprechende Untersuchungen mit anderen Halbleitermaterialien wie beispielsweise Zinkoxid (ZnO) [68, 20], Zinnoxid (SnO_2) [69], sowie verschiedenen Mischungen aus Halbleitermaterialien [70, 71] durchgeführt.

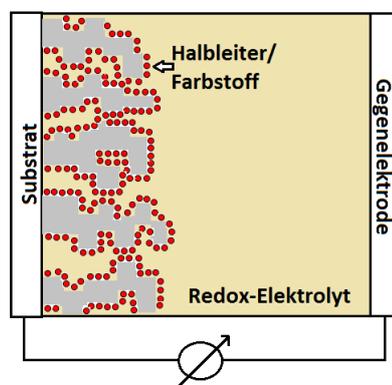


Abbildung 7: Schematischer Aufbau einer klassischen farbstoffsensibilisierten Solarzelle.

Der klassische Aufbau (Abbildung 7) einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle besteht aus einem Glassubstrat, das mit einem transparenten leitfähigen Oxid (transparent conductive oxide = TCO) beschichtet ist. Hierfür wird meist fluordotiertes Zinnoxid (FTO) oder zinndotiertes Indiumoxid (ITO) verwendet [2, 72]. In einem anschließenden Schritt wird eine poröse Schicht des anorganischen Halbleitermaterials, bestehend aus ZnO oder TiO₂ aufgebracht. Wird Titandioxid als Halbleitermaterial genutzt, so ist ein anschließender Temperprozess, bei dem Temperaturen von 450 °C verwendet werden notwendig [73]. Elektrochemisch abgeschiedenes Zinkoxid stellt daher eine attraktive Alternative zur Verwendung von TiO₂ dar, da hier auf den Temperprozess verzichtet werden kann, der zum einen die Herstellungskosten einer DSC erhöht und zum anderen die Wahl der Substratmaterialien stark einschränkt. Anschließend wird ein im sichtbaren Bereich absorbierender organischer Farbstoff adsorbiert. Hierfür wurde eine Vielzahl von Farbstoffen untersucht. Die besten Ergebnisse lieferten zunächst metallhaltige Photosensibilatoren [74]. Jedoch konnte durch die Entwicklung von metallfreien Indolin-Farbstoffen [20, 75] eine kostengünstigere und zugleich umweltverträglichere Alternative geschaffen werden, die ähnlich hohe Wirkungsgrade wie die metallhaltigen Sensibilatoren aufweist [76, 20]. Als Elektrolyt dient meist der bereits von Grätzel et al. verwendete flüssige Redoxelektrolyt, der auf einer Kombination von organischen Lösemitteln und dem Redox-Paar Iod/Triiodid (I⁻/I₃⁻) beruht [20, 77, 72]. Alternativ wird auch ein Bromid/Tribromid Elektrolyt verwendet [78] oder, um die Nutzung von leicht flüchtigen Lösemitteln zu vermeiden, werden organische und anorganische Lochleiter genutzt [20]. Die Gegenelektrode besteht meist aus einem mit Platin beschichteten [19, 20] oder aus einem kohlenstoffbeschichteten leitfähigen Substrat [79, 80]. Abbildung 8 zeigt ein schematisches Energieschema der in der DSC ablaufenden Prozesse. Hierbei ist der Ladungstransport in der Zelle in blau eingezeichnet.

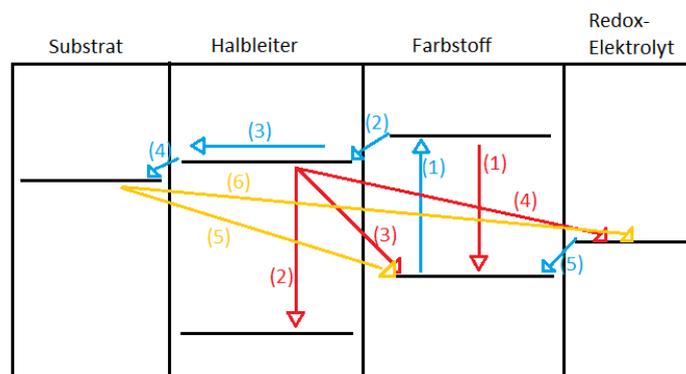


Abbildung 8: Schematisches Energiediagramm des Ladungstransportes durch die DSC (blau) sowie mögliche Rekombinationsprozesse (rot und orange).

Wird die Zelle durch den Einfall von sichtbarem Licht belichtet, können die dann ablaufenden Prozesse wie folgt beschrieben werden: Der Sensibilisator absorbiert ein einfallendes Photon, wodurch ein Elektron des Farbstoffes aus dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO = Highest Occupied Molecular Orbitale) in das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO = Lowest Unoccupied Molecular Orbitale) angehoben wird (1). Danach wird das im Farbstoff angeregte Elektron in einen unbesetzten Zustand des Halbleiters injiziert (2). Dies ist nur dann möglich, wenn die Leitungsbandkante des Halbleiters energetisch unterhalb des LUMO des Farbstoffes liegt. Die Injektionszeit in den Halbleiter liegt im Bereich von Femto- bis Picosekunden [81]. Das Elektron diffundiert durch den Halbleiter (3) und wird anschließend über die leitfähige Elektrode abgeführt (4). Die Regeneration des Farbstoffes erfolgt durch die reduzierte Spezies im Elektrolyten (5). Dabei erfolgt eine Oxidation von I^- zu I_3^- und die oxidierte Spezies diffundiert anschließend zur Gegenelektrode, wo sie erneut zu I^- reduziert wird. Neben dem Ladungstransport durch die farbstoffsensibilisierte Solarzelle zeigt Abbildung 8 mögliche Rekombinationsprozesse (rote und orangene Pfeile), die zu einem Effizienzverlust führen können. Um diese zu vermeiden, sollten einige wichtige Fakten bei der Konzeption der DSC beachtet werden: Die Injektionszeit des Elektrons vom Farbstoff in den Halbleiter muss im Vergleich zur Lebensdauer des angeregten Zustands gering sein, sonst überwiegt die Rekombination in den Grundzustand (1). Zusätzlich kann das angeregte Elektron aus dem Halbleiter-Leitungsband in das Valenzband rekombinieren (2), dieser Prozess ist im Vergleich zu anderen Rekombinationsverlusten zu vernachlässigen und wird in literaturbekannten Quellen meist nicht betrachtet. Eine Rekombination des Elektrons aus dem Leitungsband des Halbleiters mit dem oxidierten Farbstoff (3) kann durch eine schnelle Regeneration des Farbstoffes durch den Redox-Elektrolyten vermieden werden. Wird eine Konzentration des Redoxpaares von größer als 30 mM gewählt, liegt die Regenerationsdauer im Bereich von Nanosekunden und ist somit deutlich schneller als der zuvor beschriebene Rekombinationsprozess [19, 82]. Aufgrund der großen Kontaktfläche zwischen dem Redox-Elektrolyten und dem Halbleiter, findet ein wesentlicher Teil der Rekombination als Rückreaktion vom Leitungsband des Halbleiters in den Elektrolyten statt (4). Eine Rekombination des Elektrolyten an der elektronenableitenden Substratoberfläche (6) kann durch eine kompakte Halbleiterschicht zwischen dem Substrat und der porösen Halbleiterschicht vermieden werden. So wird ein direkter Kontakt zwischen Elektrolyten und Substrat verhindert. Diese Blockadeschicht verhindert zusätzlich eine Rekombination auf das Niveau des oxidierten Farbstoffs (5).

2.4.2 Farbstoffsensibilisierte Solarzellen auf Metallsubstraten

Nachdem zuvor der Aufbau und die Funktionsweise einer klassischen farbstoffsensibilisierten Solarzelle im Allgemeinen diskutiert wurde, soll nun der Spezialfall einer DSC auf der Basis von Metallsubstraten betrachtet werden. Der wesentliche Unterschied zwischen einer klassischen DSC und einer auf Metallsubstraten hergestellten ist, dass bei Letzterer eine Belichtung der Zelle durch die Arbeitselektrode, wie es bei der klassischen farbstoffsensibilisierten Solarzelle der Fall ist, aufgrund der Lichtundurchlässigkeit des Metallsubstrates nicht möglich ist. Eine Belichtung der Zelle erfolgt daher durch die Gegenelektrode [83, 84, 85]. Abbildung 9 zeigt die Skizze einer klassischen DSC (Abbildung 9 a) die durch die Arbeitselektrode belichtet wird und einer auf einem Metallsubstrat hergestellten DSC, bei der die Belichtung durch die Gegenelektrode erfolgt (Abbildung 9 b).

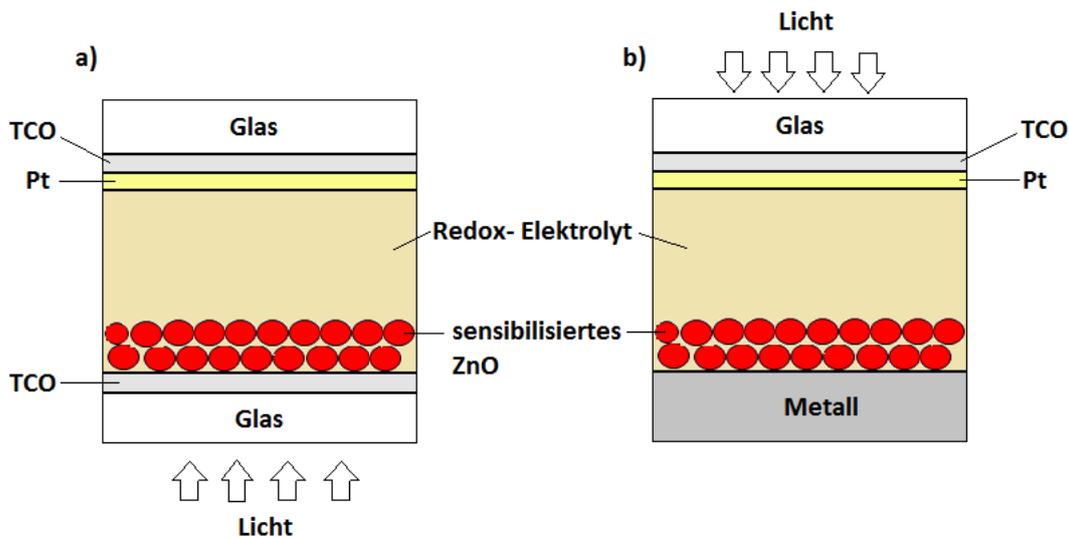


Abbildung 9: Skizze einer "klassischen" DSC, die Belichtung erfolgt hier durch die Arbeitselektrode (a) und einer DSC auf einem Metallsubstrat, die durch die Gegenelektrode belichtet werden muss (b).

Anhand von Abbildung 9 wird die Problematik bei einer Belichtung der DSC, die auf Basis eines Metallsubstrates hergestellt wurde, deutlich. Das einfallende Licht muss zuerst die Gegenelektrode, bestehend aus einem Glassubstrat mit einer TCO-Schicht und einem Platinfilm und anschließend den Elektrolyten passieren um zu der sensibilisierten Halbleiterschicht zu gelangen (Vergleich Abbildung 9 b). Im Gegen-

satz dazu ist der Weg für das einfallende Licht bei einer klassischen DSC wesentlich kürzer, da hier nur das Glassubstrat mit der TCO-Schicht vor dem sensibilisierten Halbleiter liegt (Vergleich Abbildung 9 a). Aufgrund des längeren Weges durch unterschiedliche Materialien ist bei farbstoffsensibilisierten Solarzellen auf Metallsubstraten mit Effizienzverlusten, beispielsweise durch Absorption des Lichtes in den zu passierenden Medien zu rechnen. Abbildung 10 zeigt Transmissionsspektren des Lichts durch die einzelnen Bauteile einer DSC. Anhand dieser Spektren können die Absorptionsverluste in den unterschiedlichen Medien direkt verglichen werden.

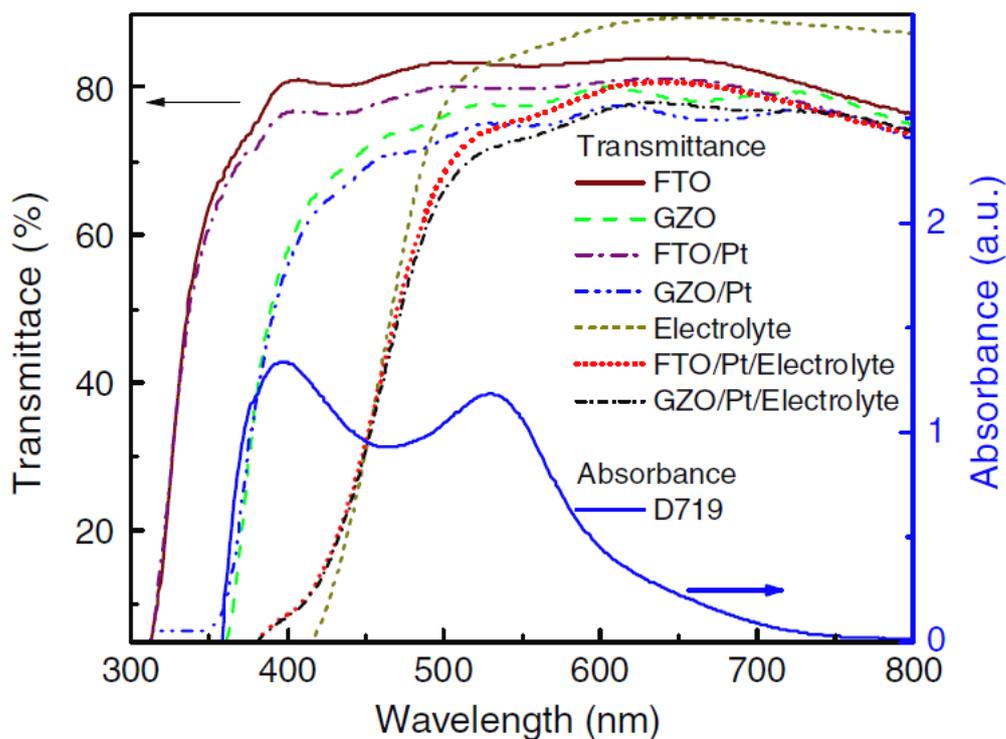


Abbildung 10: Transmissionsspektren von FTO und GZO mit/ohne Platin und einem etwa 60 µm dicken Elektrolyten [84].

Bei den hier gezeigten Untersuchungen wurden zwei verschiedene TCOs getestet [84]. Die Platinschicht wurde durch Sputtern bei 20 mA für 30 s aufgebracht. Hier wird gezeigt, dass die Absorptionskante für FTO bei 350 nm zu finden ist und die von GZO (Gallium doped ZnO) erst bei 400 nm, hierdurch ist die Transmission durch GZO vor allem im niedrigeren Wellenlängenbereich deutlich niedriger als die durch FTO, im größeren Wellenlängenbereich ist dagegen eine Annäherung zu beobachten. Wird das Transmissionsspektrum für eine Belichtung durch FTO, Platin und

Elektrolyt im Gegensatz zu einer einfachen Belichtung durch FTO betrachtet, so ist deutlich erkennbar, dass es zu einer Absorptionskantenverschiebung von 350 nm hin zu 480 nm kommt. Im Wellenlängenbereich von 480 nm bis 580 nm ist zusätzlich zu beobachten, dass die Transmission für eine Belichtung durch alle drei Medien bei etwa 70 % liegt, wohingegen die Belichtung nur durch FTO bei 80 % liegt. Im höheren Wellenlängenbereich sind die Transmissionsverluste geringer. In diesen Untersuchungen konnte demnach beobachtet werden, dass bei einer geeigneten Anpassung der verwendeten Materialien die Transmissionsverluste durch eine Belichtung durch die Gegenelektrode minimiert werden können. Eine Belichtung durch die Gegenelektrode im Vergleich zu einer direkten Belichtung durch die Arbeitselektrode führte zu etwa 20 % niedrigeren Effizienzen [84]. Die richtige Einstellung der Dicke der Platinschicht ist für die Verwendung als Gegenelektrode in DSCs auf Metallsubstraten zusätzlich von großer Wichtigkeit. Untersuchungen haben gezeigt, dass dickere Platinfilme eine bessere katalytische Aktivität für die Triiodid-Reduktion aufweisen [83]. Der Nachteil dieser Filme liegt allerdings darin, dass die Transmission durch diese Schichten mit steigender Filmstärke geringer wird und demnach die Absorptionsverluste zusätzlich höher werden. Demnach ist es notwendig für die Verwendung als Gegenelektrode in farbstoffsensibilisierten Solarzellen die Filmstärke des Platins so anzupassen, dass genug Platin zur Verfügung steht um die Triiodid-Reduktion zu gewährleisten und gleichzeitig eine ausreichende Transmission durch den Film zu erlangen [83]. Die Zusammenstellung der Bauteile für auf Metallsubstraten basierenden farbstoffsensibilisierten Solarzellen ist durch die Problematik, dass eine Belichtung der Zelle durch die Arbeitselektrode nicht möglich ist, schwieriger als bei der "klassischen" DSC. Jedoch ist die Verwendung von Metall als Substratmaterial trotz des möglichen Effizienzverlustes, die eine Belichtung durch die Gegenelektrode mit sich bringen kann von großem Interesse, da es hierdurch möglich ist die Materialkosten für die Herstellung einer DSC zu minimieren. Klassische farbstoffsensibilisierte Solarzellen verwenden als Substrat transparente leitfähige Oxide (TCO). Diese machen etwa 60 % der gesamten Materialkosten aus [22, 86, 23], da sie in der Herstellung sehr teuer sind. Die Verwendung von Metallen als Substratmaterialien bietet demnach die Möglichkeit die Produktionskosten enorm zu senken. Daher ist ein Effizienzverlust von etwa 20 % gegenüber den klassisch hergestellten DSC durchaus vertretbar.

2.5 Aluminium

Nachdem in den vorangegangenen Kapiteln die Herstellungs- und Verwendungsmöglichkeiten von Zinkoxid diskutiert wurden, befasst sich das vorliegende Kapitel mit dem als Substratmaterial verwendeten Aluminium.

Aluminium nimmt mit einem Anteil von 7,57 Gewichtsprozent den Platz des in der Erdkruste am dritt häufigsten vorkommenden Elementes ein. Zusätzlich besitzt es eine geringe Dichte und daraus resultierend auch eine geringe Masse, was es vor allem für die Verwendung bei Transportmitteln, bei denen es auf geringe Massen ankommt, damit der Treibstoffverbrauch minimiert werden kann, wie in der Luft- und Raumfahrttechnik oder der Automobilindustrie. Aluminium tritt in der kubisch flächenzentrierten Kristallstruktur auf (Vergleich Abbildung 11), was bedeutet, dass die Atome so angeordnet sind, dass sie die Ecken eines Würfels bilden mit jeweils einem Atom in der Mitte jeder Würfelfläche. Bei einem Reinheitsgrad von 99,99% kann die Gitterkonstante a für Aluminium auf $a = 0,40496$ nm unter Normalbedingungen bestimmt werden [28].

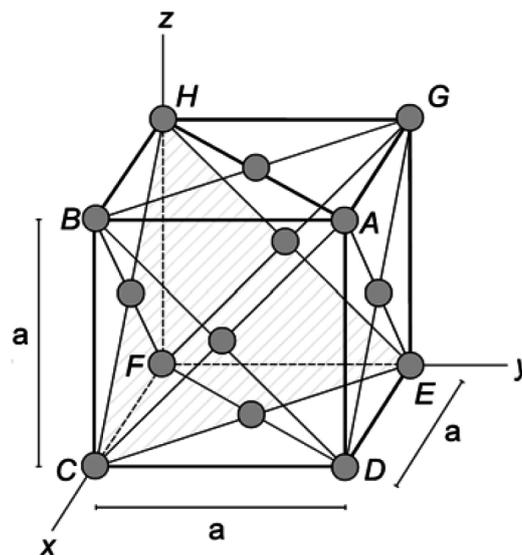


Abbildung 11: Kubisch-flächenzentrierte Kristallstruktur von Aluminium [28, 87].

Die gewichtsbezogene elektrische Leitfähigkeit von Aluminium ist etwa doppelt so hoch wie die von Kupfer, weshalb oft Aluminium an Stelle von Kupfer in Hochspannungsleitungen verwendet wird. Zusätzlich ist es nur sehr schwach paramagnetisch und kann im Vergleich zu ferromagnetischen Metallen wie Eisen oder Nickel als praktisch unmagnetisch angesehen werden, weshalb es oft in der Abschirmung empfindlicher elektrischer Geräte Anwendung findet [28]. Des Weiteren besitzt Aluminium

eine sehr gute Wärmeleitfähigkeit, die gewichtsbezogen doppelt so hoch ist wie die von Kupfer [28]. Der Zusammenhang zwischen der guten elektrischen Leitfähigkeit und der Wärmeleitfähigkeit von Aluminium ist durch das Wiedemann-Franz-Gesetz gegeben [88]. Dieses beschreibt, dass das Verhältnis der Wärmeleitfähigkeit zur elektrischen Leitfähigkeit bei einer gegebenen Temperatur der Lorenz-Zahl entspricht. Eine der wichtigsten Eigenschaften von Aluminium ist, dass es an Luft spontan eine festhaftende Aluminiumoxidschicht ausbildet, die eine weitere Oxidation des Aluminiums verhindert und ursächlich ist für die gute Korrosionsbeständigkeit des Aluminiums, obwohl dieses nach der Normalspannungsreihe der Metalle zu den unedleren Elementen gehört. Das Aluminiumoxid bildet einen dünnen und festhaften Film auf der Aluminiumoberfläche, der zudem eine sehr niedrige Leitfähigkeit aufweist. Die Dicke der Oxidschicht beträgt typischerweise 0,005 bis 0,01 μm [28]. Durch eine Behandlung des Aluminiums in kochendem Wasser kann die Dicke der Aluminiumoxidschicht auf das 10- bis 100-fache der natürlichen Oxidschicht vergrößert werden, durch Anodisieren ist es möglich Oxidschichtdicken von bis zu 30 μm zu erreichen [28]. Die natürliche Passivschicht des Aluminiums hat den Vorteil, dass sie das Metall vor schädlichen Umwelteinflüssen schützt. Jedoch ist es durch die Oxidschicht nahezu unmöglich festhaftende und homogene Beschichtungen auf Aluminium zu erreichen. Für die Entfernung des Aluminiumoxids sind unterschiedliche Verfahren bekannt [28]:

- (I) mechanische (z.B. Schleifen, Strahlen, Polieren),
- (II) chemische (z.B. Beizen, Ätzen, Chromatisieren),
- (III) elektrochemische (z.B. Galvanisieren, kathodische Polarisierung) oder
- (IV) physikalische (z.B. Flammstrahlen, Plasmaspritzen).

Bei einer Behandlung der Aluminiumoxidschicht durch Ätzen in sauren oder basischen Medien ist zu beachten, dass die Passivschicht in einem pH-Bereich zwischen 4,5 und 8,5 nahezu unlöslich ist. In niedrigeren und höheren pH-Bereichen kann die Behandlung des Aluminiums in einer entsprechenden Lösung zu einem flächigen Metallabtrag führen [28].

Bedingt durch die Ausbildung einer Passivschicht, die das Substrat zusätzlich vor einem jodhaltigen Elektrolyten schützen kann [26] und die Möglichkeit zu erhalten flexible Solarzellen herzustellen, so wie es schon für beispielsweise Titan [18] oder Edelstahl [29] durchgeführt wurde, macht Aluminium zu einem attraktiven Material für die Verwendung in farbstoffsensibilisierten Solarzellen.

2.6 Grundlagen der verwendeten Charakterisierungsmethoden

Im Folgenden erfolgt eine Beschreibung der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Charakterisierungsmethoden der hergestellten Proben.

2.6.1 Lichtmikroskopie und konfokale Lasermikroskopie

Ein gewöhnliches Lichtmikroskop verwendet ein optisches Linsensystem zur Erstellung von vergrößerten Bildern der zu untersuchenden belichteten Proben. Das Linsensystem, bestehend aus einem Objektiv, einer Tubuslinse und einer Okularlinse bildet das von der Probe kommende Licht optisch ab. Dabei kommt dem Objektiv die Aufgabe zu teil, die von der Probe ausgehenden Lichtstrahlen zu parallelisieren. Die Tubuslinse erzeugt ein vergrößertes Zwischenbild des Objektes und die Okularlinse bewirkt schließlich eine weitere Vergrößerung. Die Gesamtvergrößerung des Systems ergibt sich aus dem Produkt von Objektiv, Okular und Zwischenoptik. Mit dieser Geometrie ist es prinzipiell möglich Auflösungen von einigen hundert Nanometern zu erhalten, wobei die Wellenlänge des sichtbaren Lichts der limitierende Faktor ist [89, 90]. Bedingt durch die Geometrie des Okulars und des Objektivs, sowie Linsenfehlern ist es allerdings kaum möglich eine solche Auflösung zu erreichen [91]. Eine Möglichkeit diese Einschränkungen zu umgehen bietet hier die konfokale Lasermikroskopie. Bei dieser wird nur das fokussierte Licht detektiert und alle anderen Lichtstrahlen außerhalb der Fokusebene ausgegrenzt. Dies kann dadurch realisiert werden, dass das Licht eines Lasers auf die Probe fokussiert wird, die Reflexion der Strahlen wird erneut an einem Halbspiegel reflektiert und zu einem Detektor weitergeleitet, vor dem eine Lochblende angebracht wurde. So ist sichergestellt, dass nur fokussiertes Licht in den Detektor gelangen kann. Um ein Gesamtbild der zu untersuchenden Probe zu erhalten, wird diese abgerastert und die Informationen mit einem Rechner zu einem Gesamtbild zusammengefügt. Hierdurch ist es zusätzlich möglich, Höhenprofile der Probe zu erhalten [92]. Die so erstellten Bilder vermitteln einen Eindruck von der Oberflächenbeschaffenheit der Proben, jedoch ist es so nicht möglich den Farbeindruck aufzunehmen. Abhilfe schafft hier eine Überlagerung des erstellten Bildes mit einem mit Weißlicht aufgenommenen Bild.

2.6.2 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie ist eine bildgebende Charakterisierungsmethode zur Untersuchung leitfähiger Oberflächen. Der limitierende Faktor der zuvor beschriebenen Lichtmikroskopie ist die Wellenlänge des sichtbaren Lichts [90, 89]. Mittels der Rasterelektronenmikroskopie ist es möglich wesentlich höhere Auflösungen

zu erhalten, bedingt durch die deutlich kleinere Wellenlänge des Elektronenstrahls. Der Aufbau eines REMs besteht im wesentlichen aus einer Elektronenquelle, im einfachsten Fall ein Drahtwendel aus Wolfram aus dem Elektronen emittiert werden können [93], einem Beschleunigungssystem, Kondensoren zur Fokussierung des Elektronenstrahls und einem System aus Detektoren, welches schräg zur Probe angebracht ist, um einen dreidimensionalen Eindruck zu erhalten. Zusätzlich wird die Messung unter Hochvakuum durchgeführt, um eine ausreichende freie Weglänge der Elektronen zu gewährleisten.

Treffen die Elektronen auf die Probe, so gibt es drei mögliche Reaktionen, die beobachtet werden können:

1. Es können Elektronen aus den kernnahen Schalen der Atome herausgeschlagen werden. Die unbesetzten Plätze werden sofort durch ein Elektron einer höheren Schale ersetzt. Bei der Relaxation kommt es zur Aussendung von Röntgenstrahlung, die für jedes Element charakteristisch ist. So können Aussagen über die Materialzusammensetzung der Probe gemacht werden, hierzu ist eine Bestimmung des Röntgenspektrums notwendig. Diese Methode wird als energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) bezeichnet.
2. Elektronen werden an der Probe gestreut, was zu einer Reflexion der Elektronen führen kann. Diese rückgestreuten Primärelektronen besitzen hohe Energien von einigen keV, wobei die Intensität abhängig ist von der mittleren Ordnungszahl der Probe. Hierdurch ist es möglich Aussagen über die Materialkontraste der zu untersuchenden Probe zu machen.
3. Die beschleunigten Elektronen dringen in die Probe ein und schlagen Elektronen aus den äußeren Schalen der Atome heraus. Aufgrund der geringen Energie der erzeugten Elektronen (< 50 eV) können nur solche Elektronen detektiert werden, die aus oberflächennahen Bereichen (1-10 nm) der Probe stammen. So ist es möglich einen Eindruck von der Topographie der Probe zu erhalten [93].

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurde eine Auswertung der Topographie der Probe mittels Detektion von Sekundärelektronen gewählt. Die Auflösung eines Rasterelektronenmikroskops ist durch den Durchmesser des Elektronenstrahls begrenzt und kann bis zu 2 nm betragen [90]. Die Helligkeit eines Bildpunktes hängt von der Position zum Detektor ab. Da der Detektor schräg zur Probe angebracht ist, wirken Bereiche die näher am Detektor sind heller als abgewandte Flächen.

2.6.3 Profilometrie

Um die Filmdicke der Probe zu bestimmen und zusätzlich einen Eindruck von dem Oberflächenprofil zu erhalten, wird die Probe mittels Profilometrie untersucht. Hierbei erfolgt eine Abtastung der Probe mittels einer Nadel in x-Richtung. Dabei erfährt die Spitze des Profilometers eine Auslenkung in z-Richtung, wodurch das Höhenprofil aufgezeichnet werden kann. Die einfachste Möglichkeit die Dicke eines Films zu bestimmen ist es, mit einem scharfkantigen Gegenstand einen Teil des Films zu entfernen oder direkt mit der Nadel über die Kante des Filmes zu fahren. Die Differenz von der Oberkante bis zum Boden entspricht dann exakt der Dicke des Filmes.

2.6.4 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie (XRD) dient im Allgemeinen zur Bestimmung der Struktur von Festkörpern. Hierbei können die Kristallstruktur, sowie die Art der Bindung und der Vorzugsrichtung der Kristalle untersucht werden. Dabei wird Röntgenstrahlung einer definierten Wellenlänge an den Netzebenen der zu untersuchenden Struktur gebeugt, wodurch es durch Interferenz zu Beugungsmustern kommt, die zur Strukturbestimmung verwendet werden können.

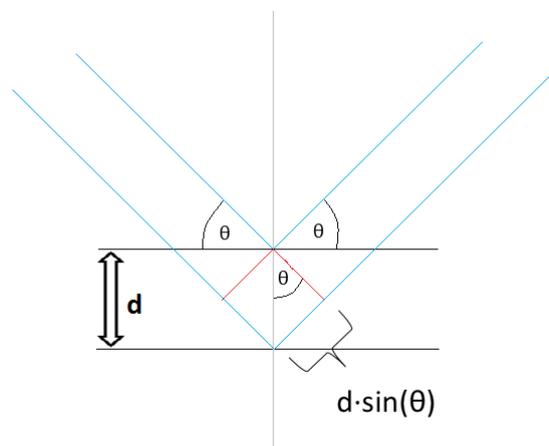


Abbildung 12: Schematische Darstellung der Beugung von Röntgenstrahlung an einer Netzebenenschar zur Herleitung der Bragg'schen-Gleichung.

Fällt monochromatische Röntgenstrahlung unter einem definierten Einfallswinkel θ auf eine Netzebenenschar, so wird der Kristall von dem größten Teil der Strahlung ungehindert durchdrungen, ein Teil der Strahlung wird jedoch so reflektiert, dass

der Ausfallswinkel der Strahlung genau dem Einfallswinkel entspricht. Die Strahlung wird nur in solche Richtungen reflektiert, in denen die Bragg-Gleichung für Intensitätsmaxima [31], die eine Beziehung zwischen dem Beugungswinkel θ und der Wellenlänge angibt, erfüllt ist:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (13)$$

Dabei ist θ der Einfallswinkel der Strahlung, λ die Wellenlänge der monochromatischen Röntgenstrahlung und d der Abstand der Netzebenen. Abbildung 12 zeigt eine schematische Darstellung zur Bestimmung des Gangunterschieds an zwei Netzebenen. Da die Wellenlänge der eingestrahlten Röntgenstrahlung bekannt ist, kann über die Bestimmung der Intensität der reflektierten Strahlung in Abhängigkeit des Winkels θ auf den Netzebenenabstand d geschlossen werden. Dieser wird durch die Millerschen Indizes (hkl) definiert, die die Lage der Netzebenenschar im Kristallgitter eindeutig beschreiben [31].

Die Messungen werden in einer $\theta/2\theta$ -Anordnung durchgeführt. Hierbei wird der Einfallswinkel durch eine Drehung der Probe und des Detektors kontinuierlich verändert, die Röntgenröhre bleibt fest [94].

2.6.5 UV-Vis Spektroskopie

Die UV-Vis Spektroskopie dient zur Bestimmung der Absorption oder Transmission einer Probe im UV-Bereich und im sichtbaren Bereich des Lichtes. Der allgemeine Aufbau kann wie folgt beschrieben werden: Licht fällt aus einer Lichtquelle auf einen Monochromator, dort findet eine Zerlegung in die einzelnen Wellenlängen des Lichts statt. Danach wird das monochromatische Licht in einen Probenstrahl und in einen Referenzstrahl geteilt. Diese Teilung erfolgt mittels eines halbdurchlässigen Spiegels. Der Probenstrahl wird anschließend durch die zu untersuchende Probe gelenkt, wohingegen der andere Strahl nur als Referenz genutzt wird. Der Detektor detektiert die Intensitäten der beiden Teilstrahlen. Durch einen Vergleich der beiden Strahlintensitäten kann das Transmissions- oder Absorptionsspektrum in Abhängigkeit der Wellenlänge bestimmt werden [95]. Der schematische Versuchsaufbau ist Abbildung 13 zu entnehmen.

Für die Durchführung der UV-Vis-Spektroskopie wird in der vorliegenden Arbeit ein TEC5 - Spektrometer verwendet. Der Aufbau dieses Spektrometers weicht etwas von der oben erläuterten allgemeinen Beschreibung eines Spektrometers ab. Bei dem TEC5 - Spektrometer wird der monochromatische Lichtstrahl nicht in einen Proben- und einen Referenzstrahl geteilt. Bevor die Messung der Probe erfolgen

kann, muss zuvor eine Referenzmessung durchgeführt werden, die auch gesondert gespeichert wird. Erst im Anschluss an diese Referenzmessung ist es möglich die Messung der Probe durchzuführen.

In der vorliegenden Arbeit dient die UV-Vis-Spektroskopie zur Bestimmung der EosinY Konzentration in einer KOH Desorptionslösung. Hieraus können Rückschlüsse auf die Konzentrationen von EosinY in den elektrochemisch und stromlos abgeschiedenen Zinkoxidfilmen gemacht werden.

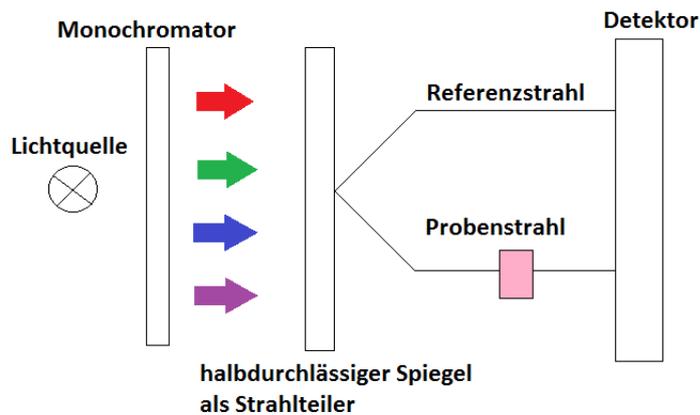


Abbildung 13: Schematischer Versuchsaufbau der UV-Vis-Spektroskopie.

Als ein Maß für die Absorbanz einer Probe kann die Extinktion E_λ durch das Lambert-Beersche Gesetz [96, 97] beschrieben werden. Dieses ergibt sich aus einem Vergleich der eingestrahlten Strahlung I_0 mit der transmittierten Intensität des Lichtes I_T , bei einer gegebenen Wellenlänge λ :

$$E = \log\left(\frac{I_0}{I_T}\right) = \varepsilon_\lambda \cdot c \cdot d \quad (14)$$

Hierbei ist ε_λ der wellenlängenabhängige Extinktionskoeffizient, c die Konzentration der Probe und d die Dicke der Probe. Durch Umstellung von (14) kann die EosinY-Konzentration in einer definierten Desorptionslösung bestimmt werden:

$$c = \log\left(\frac{I_0}{I_T}\right) \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon_\lambda \cdot d}\right) \quad (15)$$

Der Extinktionskoeffizient für $\lambda = 512 \text{ nm}$ ist gegeben durch $\varepsilon_\lambda = 91600 \text{ L} / (\text{cm} \cdot \text{mol})$.

2.6.6 Photoelektrochemische Messungen

Eine wichtige Methode zur Überprüfung der Eignung eines hergestellten Filmes als Elektrodenmaterial in farbstoffsensibilisierten Solarzellen ist die Aufnahme einer UI-Kennlinie. Dabei wird die Spannung an der Zelle variiert und der Stromfluss durch die Zelle gemessen. Die Messungen finden meist unter AM 1.5 Bedingungen statt, dies entspricht einem Sonnenspektrum, das 1,5 Atmosphärendicken durchquert hat und eine Leistung von 1000 W /m^2 besitzt.

Da sich eine unbelichtete Solarzelle im Idealfall wie eine Diode verhalten sollte, entspricht die Idealform einer UI-Kennlinie der Form der Schottky-Dioden-Gleichung. Wird die Zelle beleuchtet, so überlagert ein zusätzlicher Strom I_{SC} die Sperrichtung. Dadurch wird die Kennlinie um I_{SC} verschoben und dem Bauelement kann eine elektrische Leistung entnommen werden. Abbildung 14 zeigt die Form der UI-Kennlinie einer belichteten DSC.

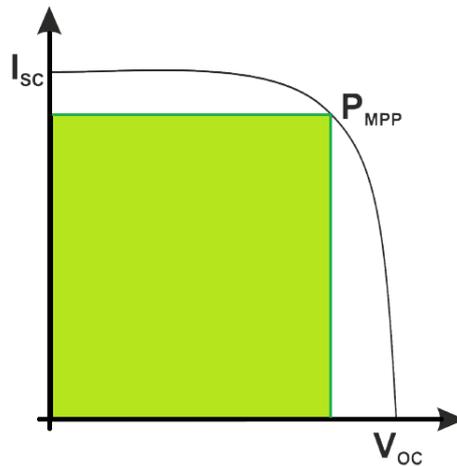


Abbildung 14: Strom- Spannungskennlinie einer Solarzelle.

Die Leerlaufspannung V_{OC} ist die maximale Potentialdifferenz, die bei einem offenen Stromkreis vorliegt. Die Kurzschlussstromdichte J_{SC} ist die maximale Photostromdichte, die bei einem geschlossenen Stromkreis beobachtet werden kann. Beide Kenngrößen können direkt aus der Strom-Spannungskennlinie abgelesen werden und bezeichnen die Schnittpunkte der UI-Kennlinie mit den Koordinatenachsen. Für die Bestimmung der Effizienz einer Solarzelle ist es notwendig die maximale Leistung der Zelle zu bestimmen. Die Leistung P ergibt sich aus der Multiplikation der Photostromwerte mit den zugehörigen Spannungen. Der Punkt, an dem dieses Produkt

ihr Maximum erreicht hat, heißt "Maximum Power Point" (MPP). Durch die Bestimmung des Punktes der maximalen Leistung lässt sich der Füllfaktor der DSC bestimmen. Dieser beschreibt das Verhältnis der maximalen Leistung P_{MPP} und der theoretischen Leistung, die sich bei einem Betrieb der Zelle bei der Kurzschlussstromdichte und Leerlaufspannung einstellen würde:

$$FF = \frac{P_{MPP}}{I_{SC} \cdot V_{OC}} \quad (16)$$

Der Füllfaktor gibt Auskunft über das Maß an Rechteckigkeit der UI-Kennlinie. Ein Abflachen der Kennlinie kann durch auftretende Leckströme an der Grenzfläche erklärt werden, diese werden durch den Shuntwiderstand beschrieben. Weitere Widerstände in der Zelle können die Form der UI-Kennlinie manipulieren. Zu diesen gehört, neben dem Shuntwiderstand und der Rekombination, unter anderem der Serienwiderstand, welcher die Kontaktwiderstände der Zelle, sowie den Widerstand des Elektrolyten und des verwendeten Halbleitermaterials beschreibt. Ein Anstieg des Serienwiderstandes bedingt direkt eine Verminderung des Füllfaktors und des Punktes der maximalen Leistung. Da dieser direkt für die Berechnung der Effizienz einer Solarzelle notwendig ist, wird bei einer Verminderung des Füllfaktors auch die Effizienz kleiner:

$$\eta = \frac{P_{MPP}}{P_S} \quad (17)$$

Diese ergibt sich direkt aus dem Quotienten der maximalen Leistung der Zelle und der Leistung der eingestrahnten Strahlung P_S .

3 Experimentelle Durchführung

Das Kapitel der experimentellen Durchführung gliedert sich in drei Blöcke: Substratvorbehandlung und Probenvorbereitung, Herstellung der porösen Filme und abschließend deren Charakterisierungen.

Zur Charakterisierung gehört sowohl die Oberflächenanalyse und die Bestimmung der Filmdicke, als auch die Untersuchung der Eignung dieser Filme für die Verwendung als Elektrode in farbstoffsensibilisierten Solarzellen.

Das Materialverzeichnis kann dem Anhang entnommen werden.

3.1 Substratvorbehandlung und Probenvorbereitung

Falls nicht anders angegeben, werden als Substrate Aluminiumplättchen der Reinheit 99,5 % verwendet. Diese werden aus einem Aluminiumblech auf (24×24) mm große Plättchen zugeschnitten (Werkstatt der JLU Gießen).

Für einige Vorbehandlungen ist es notwendig die Aluminiumplättchen zuvor im Probenhalter zu befestigen. Dazu werden die Substrate in den Probenhalter mittels Silberklebeband fixiert, dieses dient neben der Befestigung dazu, eine gute elektrische Kontaktierung herzustellen. Anschließend wird die Klebmaske aufgebracht, die eine kreisförmige Fläche von $3,14 \text{ cm}^2$, auf der das ZnO abgeschieden werden soll, frei lässt. Anhand von Abbildung 15 ist zu erkennen, wie die Substrate im Probenhalter befestigt werden.

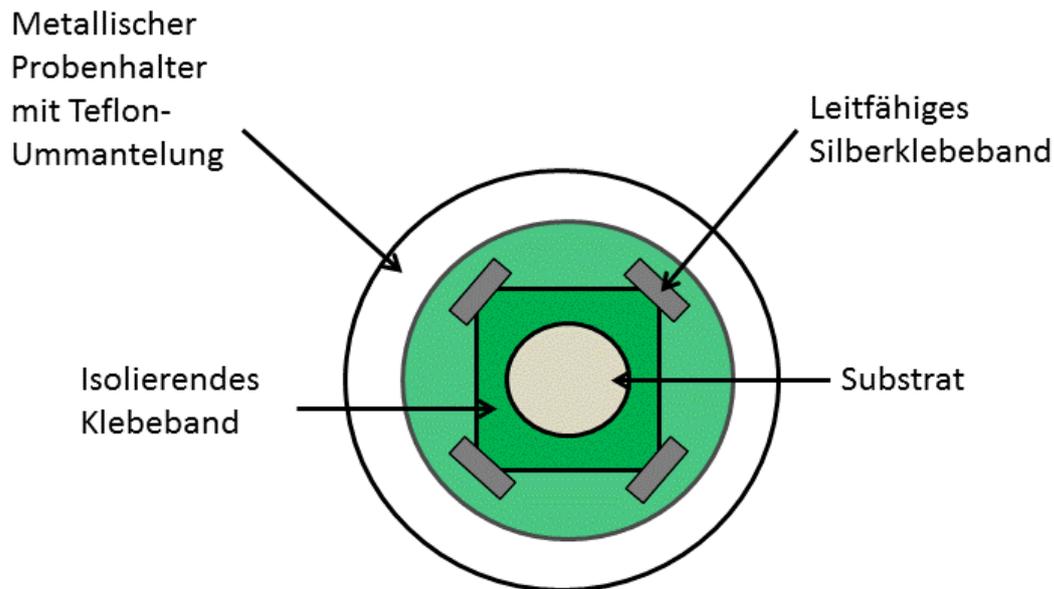


Abbildung 15: Befestigung der Substrate im Probenhalter.

Aluminium ist durch eine natürliche Oxidschicht geschützt. Diese hat den Vorteil, dass Aluminium als Substratmaterial in farbstoffsensibilisierten Solarzellen genutzt werden kann, welche einen jodhaltigen Elektrolyten verwenden, ohne dass die Gefahr von Korrosion besteht. Diese Oxidschicht hat jedoch den Nachteil, dass sie eine gleichmäßige und festhaftende Beschichtung der Substratoberfläche verhindert. Daher werden im Folgenden verschiedene Methoden erläutert, die als Vorbehandlung vor der Abscheidung von porösem Zinkoxid durchgeführt wurden:

Kathodische Polarisation

Bei der kathodischen Polarisation werden die Aluminiumsubstrate im Abscheidebad, direkt vor der Zinkoxid-Abscheidung vorbehandelt. Dazu werden sie in dem Probenhalter der rotierenden Scheibenelektrode befestigt und als Arbeitselektrode in der Drei-Elektroden-Anordnung, zusätzlich zu einer Zink-Gegenelektrode und einer Referenz-Elektrode in einer Salzbrücke in der Abscheidezelle verwendet. Als Referenz-Elektrode wird eine RedRod (Radiometer)-Elektrode in einer gesättigten KCl-Lösung in einer Salzbrücke genutzt. Das Ruhepotential entspricht dem der Ag/AgCl-Referenzelektrode. Während der Vorbehandlung rotiert die Scheibenelektrode mit 500 rpm. Der Elektrolyt besteht aus 130 ml einer 0,1 M Kaliumchlorid-Lösung, die zuvor auf 70°C erwärmt wurde.

Polarisationsmechanismen zur Vorbehandlung von Aluminiumoxidoberflächen und Aluminiumoberflächen haben in literaturbekannten Experimenten zu guten Ergebnissen geführt [98]. Zum Entfernen der Aluminiumoxidschicht wird ein Potential von -2V vs. Ag/AgCl angelegt. Die Dauer der Vorbehandlung wird zwischen 2 und 5 Minuten variiert. Während der Vorbehandlung ist eine Gasentwicklung an der Arbeitselektrode, sowie eine leichte Trübung des Elektrolyten zu beobachten.

Chemisches Ätzen

Für die Vorbehandlung der Substrate durch chemisches Ätzen werden die Aluminiumplättchen im Probenhalter befestigt, danach wird das Substrat in 37%-ige HCl eingetaucht. Hierbei werden die Vorbehandlungszeiten variiert. Nach Beendigung der Vorbehandlung wird die Arbeitselektrode mit bidionisiertem Wasser abgespült und direkt in das schon vorbereitete Abscheidebad eingesetzt. Dieser Schritt erfolgt unverzüglich, damit eine Nachbildung der Aluminiumoxidschicht möglichst gering gehalten wird.

Pickling Routine

Die Pickling Routine ist eine Vorbehandlung von Aluminiumoberflächen um diese auf die später folgende Abscheidung vorzubereiten. Die hier verwendete Pickling Routine wurde von der Gruppe um Professor Rolf Hempelmann speziell für die Anwendung auf Aluminiumschäumen angepasst [99].

Diese Routine besteht aus insgesamt 8 Vorbehandlungsschritten: Zuerst werden die Aluminiumsubstrate für 2 Minuten in 20%-iger NaOH behandelt, danach für 1 Minute in 32%-iger HNO₃, darauf folgt das Aufbringen einer Zinkschicht. Dazu wird das Substrat für 1 Minute in Zinkatbeize, bestehend aus 75 g/L ZnO und 350 g/L NaOH, behandelt. Anschließend wird die Zinkschicht in HNO₃ wieder entfernt, die Vorbehandlungsdauer beträgt 1 Minute. Die letzten beiden Schritte (das Aufbrin-

gen der Zinkschicht und deren Entfernung) werden anschließend nochmals wiederholt. Dies dient dazu, dass sich eine feinkristallinere Zinkschicht ausbildet. Anschließend wird die endgültige Zinkschicht aufgebracht, dazu erfolgt eine Vorbehandlung von 1 Minute in Zinkatbeize. Die Gruppe um Professor Hempelmann nutzt als abschließenden Schritt eine 1,5 minütige Vorbehandlung in Kupferbeize, bestehend aus 200 g/L CuSO_4 und 50 g/L H_2SO_4 .

Hier wird sowohl die vollständige Pickling Routine, als auch die Routine ohne den abschließenden Schritt, die Behandlung in Kupfer-Beize, verwendet. Alle Vorbehandlungsschritte erfolgen bei Raumtemperatur. Nach der Vorbehandlung werden die Substrate mit bideionisiertem Wasser gespült und mit Stickstoff getrocknet.

Diese Vorbehandlungsroutine hat den Vorteil, dass ein unverzügliches Einbringen der Aluminiumsubstrate in die Abscheidezelle nicht nötig ist, da die auf die Aluminiumoberfläche aufgebrachte Zinkschicht das Substrat vor Oxidation schützt und die Abscheidefläche reaktiv hält. Daher ist es möglich das Aluminiumplättchen schon vor der Befestigung in dem Probenhalter vorzubehandeln.

Zinkatbehandlung

Die Zinkatbehandlung wurde in zwei Variationen durchgeführt: Zum einen wurde das Aluminiumsubstrat direkt in Zinkatbeize behandelt, zum anderen erfolgte vor der Zinkatbehandlung ein Ätzzvorgang in 37%-iger HCl. Der hauptsächliche Unterschied zu der Vorbehandlung mittels der Pickling Routine besteht darin, dass in der hier beschriebenen Vorbehandlung durch die einfache Zinkatbeize, die aufgewachsene Zinkschicht nicht mehrfach entfernt und wieder aufgewachsen wird. Bei einer Vorbehandlung durch Ätzen in HCl und anschließender Zinkatbehandlung steht die Optimierung der Zinkatzeiten im Mittelpunkt der Untersuchungen.

Die für die Pickling Routine verwendete Zinkatbeize ist für die Beschichtung der Aluminiumplättchen entsprechend optimiert worden, sodass bei dieser Vorbehandlung für eine 30 ml Zinkatbeize 24 ml bideionisiertes Wasser, 18 g NaOH sowie 3 g ZnO verwendet werden. Bei der Herstellung ist zu beachten, dass zunächst das NaOH in Wasser aufgelöst wird, in der dabei entstehenden Hitze wird dann unter Rühren das ZnO gelöst.

Die Vorbehandlung in Zinkatbeize erfolgt für unterschiedliche Zeiten. Wenn das Ätzen in HCl als Behandlung vor dem Zinkatschritt verwendet wird, erfolgt dies für 2 Minuten. Nach der Vorbehandlung in Zinkatbeize wird das Substrat gründlich mit bideionisiertem Wasser gespült und mit Stickstoff trocken geblasen.

Wie auch die Pickling Routine, hat die Zinkatbehandlung den Vorteil, dass ein vorheriges Befestigen der Aluminiumsubstrate im Probenhalter nicht notwendig ist.

3.2 Herstellung poröser ZnO Filme

Poröses Zinkoxid wird auf zwei verschiedene Arten auf unterschiedlichen Substratmaterialien abgeschieden: Zum einen durch elektrochemische Abscheidung und zum anderen durch stromlose Abscheidung. Als Substratmaterialien dienen dazu Aluminiumplättchen, Aluminiumdrähte, Aluminiumfolien, Zinkfolien und FTO-Substrate. Nachfolgend werden die beiden verschiedenen Abscheidearten und die Abscheidungen auf den entsprechenden Substratmaterialien näher erläutert. Hierzu erfolgt eine Unterteilung, sowohl nach Abscheidearten, als auch nach Substratmaterialien, da die Durchführung der Abscheidung zum Teil sehr unterschiedlich ist.

Für die Kontrolle des angelegten Potentials wurde eine LPG03 Potentiostat von Bank Elektronik mit der Software CPC DT 98U oder ein IviumStat Potentiostat/Galvanostat mit der IviumSoft Software verwendet.

3.2.1 Elektrochemische Abscheidung auf FTO Substraten

Für die elektrochemische Abscheidung auf FTO Substraten werden zunächst die Substrate mit Hilfe eines Diamantschneiders auf (24×24) mm große Stücke geschnitten. Anschließend werden sie in einem RBS-Bad, in Aceton, Ethanol und anschließend Isopropanol für jeweils 15 Minuten im Ultraschallbad gereinigt. Zwischen den Reinigungsschritten werden die Substrate mit bideionisiertem Wasser gespült und abschließend in Isopropanol gelagert.

Für die Abscheidung werden die Substrate mit einem Silberklebeband in einem Elektrodenhalter aus Teflon befestigt. Das Silberklebeband wird entlang der Kanten des Substrates geklebt und dient neben der Fixierung im Probenhalter auch zur elektrischen Kontaktierung. Um zu erreichen, dass die Abscheidung nur auf einer definierten Fläche stattfindet, wird ein isolierendes Klebeband, in das eine Aussparung geschnitten wurde, auf die Substratoberfläche geklebt, sodass der Rest des Substrates geschützt ist. Es ist zum einen eine kreisförmige Abscheidefläche von 3,14 cm² gewählt worden und zum anderen sind Abscheidungen auf einer quadratischen Fläche von 1 cm² durchgeführt worden, da sich diese Anordnung besser für den Bau von Farbstoffsolarzellen eignet.

Für die Abscheidung wurde der Elektrodenhalter an einer rotierenden (Radiometer)-RedRod-Scheibenelektrode angebracht, die mit 500 Umdrehungen pro Minute rotiert. Um die Scheibenelektrode vor Korrosion zu schützen, wird diese mit 400 ml/min Stickstoff gespült. Die elektrochemische Zinkoxidabscheidung wird in der klassischen Drei-Elektroden-Anordnung durchgeführt. Eine Skizze dieser Anordnung ist in Abbildung 16 zu finden.

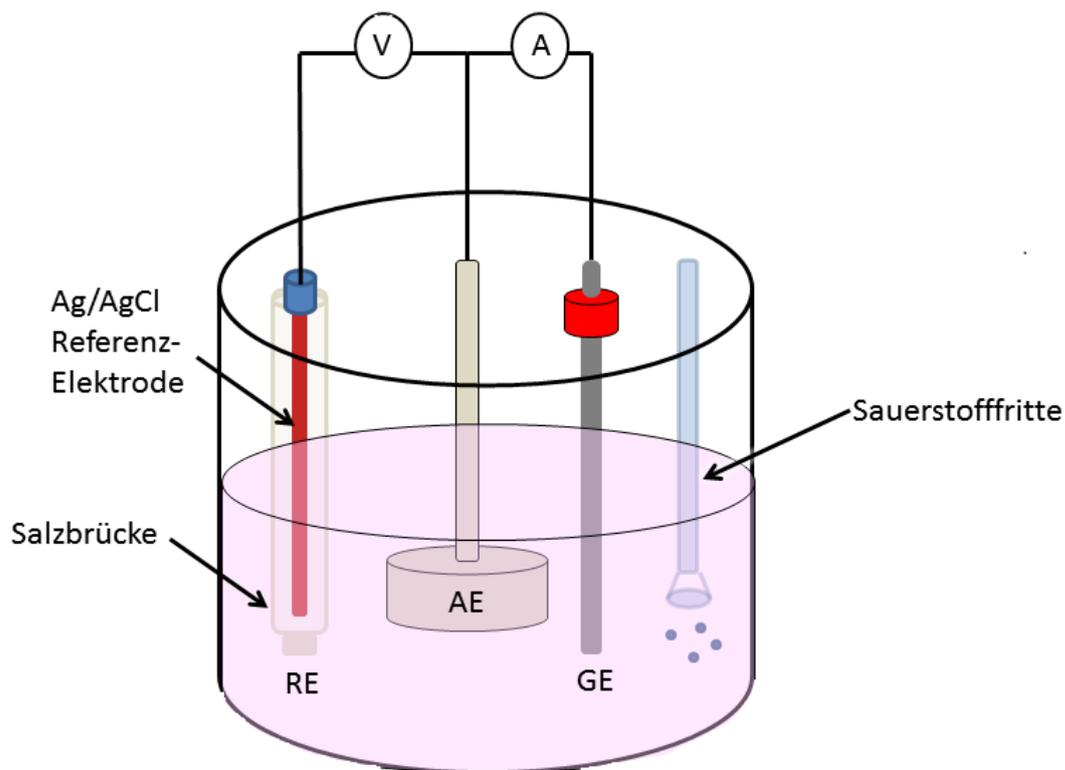


Abbildung 16: Drei-Elektroden-Anordnung der elektrochemischen Zinkoxidabscheidung mit Referenzelektrode (RE), Gegenelektrode (GE), Arbeitselektrode (AE) sowie Sauerstoffzufuhr.

Als Elektrolyt werden 130 ml einer 0,1 M KCl Lösung verwendet, welche mit 600 ml/min Sauerstoff gespült wird. Die Erwärmung des Elektrolyten auf 70°C erfolgt mittels eines Temperierbades. Als Referenzelektrode wird eine Ag/AgCl RedRod (Radiometer)-Elektrode verwendet. Während der Aktivierung der FTO-Substrate wird ein Platin-Draht als Gegenelektrode verwendet, dieser wird für die Zinkoxid-Abscheidung durch einen Zinkstab ersetzt.

Für die Aktivierung der FTO-Substrate wird ein Potential von -1,160 V vs. Ag/AgCl für 30 Minuten zwischen der Arbeits- und der Referenzelektrode angelegt.

Mittels einer Eppendorfpipette wird jeweils 1 ml ZnCl_2 und EosinY hinzugegeben, sodass sich in der Lösung Konzentrationen von 5 mM für ZnCl_2 , bzw. 50 μM für EosinY einstellen. Als Abscheidpotential wurde -0,960 V vs. Ag/AgCl gewählt. Die Abscheidezeiten wurden variiert. Nach der Abscheidung werden die noch auf dem Probenhalter befestigten Substrate in auf 70°C erwärmtes bidionisiertes Wasser überführt, um dort langsam bei Raumtemperatur abzukühlen.

3.2.2 Elektrochemische Abscheidung auf planaren Aluminiumsubstraten

Die elektrochemische Abscheidung auf planaren Aluminiumsubstraten entspricht vom Aufbau her der Abscheidung auf FTO Substraten.

Vor Beginn der Abscheidung werden die Aluminiumsubstrate mittels einer der in Kapitel 3.1 beschriebenen Vorbehandlungsarten behandelt. Anschließend findet die Zinkoxid Abscheidung in der oben beschriebenen Drei-Elektroden-Anordnung statt. Da, bedingt durch die Vorbehandlung eine Aktivierung der Substratoberfläche nicht mehr nötig ist, entfällt dieser Schritt. Die Zugaben von jeweils 1ml ZnCl_2 und EosinY kann schon vor Start der Abscheidung erfolgen.

Als Gegenelektrode wird ein Zinkstab oder ein Zinkdraht verwendet.

Das Abscheidopotential wurde zwischen -1,160 V und -0,960 V variiert, als Abscheidedauer wurden verschiedene Zeiten gewählt. Zusätzlich zu den aus der elektrochemischen Abscheidung von Zinkoxid auf FTO bekannten Abscheidopotentialen, wurden sehr niedrige Potentiale von -1 mV genutzt.

Anschließend erfolgte wieder eine Überführung der Substrate in 70°C warmes bideionisiertes Wasser

3.2.3 Stromlose Abscheidung auf planaren Aluminium- oder Zinksubstraten

Es ist möglich poröses Zinkoxid ohne ein von außen angelegtes Potential stromlos auf Aluminiumsubstraten abzuscheiden. Hierfür sind zwei verschiedene Abscheidvarianten angewendet worden:

- Das vorbehandelte Aluminiumsubstrat wird, wie oben beschrieben im Probenhalter befestigt, danach wird es mit einem Zinkstab als Gegenelektrode kurzgeschlossen. Als Elektrolyt dient hierzu, wie auch bei der elektrochemischen Abscheidung, 130 ml einer 0,1 M KCl-Lösung, zu der 1 ml ZnCl_2 und 1 ml EosinY hinzugegeben wird, sodass sich erneut Konzentrationen von 5 mM ZnCl_2 und 50 μm EosinY einstellen. Während der Abscheidung wird mit 600 ml/min Sauerstoff gespült.

Es ist möglich die Abscheidung wie oben beschrieben mit Hilfe der rotierenden Scheibenelektrode mit 500 Umdrehungen/Minute durchzuführen, zusätzlich dazu wurden auch Abscheidungen mit einem nicht rotierenden Probenhalter durchgeführt. In diesem letzten Fall entfällt das Spülen mit Stickstoff.

Zur Kontrolle der Abscheidedauer wird eine Stoppuhr gestartet. Nach der gewünschten Abscheidezeit wird die Probe aus der Abscheidelösung entnommen und mit bideionisiertem Wasser gespült.

- Für die zweite Art der stromlosen Zinkoxidabscheidung ist es notwendig, dass während der Vorbehandlung Zink auf die Aluminiumoberfläche aufgebracht wird. Dies geschieht wie in Kapitel 3.1 beschrieben mit Hilfe der Pickling Routine oder der Zinkatbeize.

Wenn das Aluminiumsubstrat entsprechend vorbehandelt worden ist, wird es in einen Probenhalter eingebaut. Es ist aber auch möglich auf einen Probenhalter zu verzichten und das Aluminiumsubstrat nur mit einer Klebmaske abzukleben und es direkt in das Abscheidegefäß zu legen. So ist eine Abscheidung von mehreren Proben gleichzeitig möglich. Für diese Abscheideart wird weder eine Referenz- noch eine Gegenelektrode gebraucht. Als Elektrolyt dient wie oben beschrieben 130 ml einer 0,1 M KCl-Lösung zu der 1 ml ZnCl_2 und für die Abscheidung von porösem Zinkoxid zusätzlich 1 ml EosinY hinzugegeben werden. Während der Abscheidung wird mit 600 ml/min Sauerstoff gespült. Die Abscheidedauer wird mit einer Stoppuhr kontrolliert. Nach der gewünschten Abscheidezeit wird die Probe entnommen, mit bideionisiertem Wasser gespült und mit Stickstoff trocken geblasen.

Die Proben, die für die Verwendung in Farbstoffsolarzellen gefertigt werden, werden nach der Abscheidung unverzüglich in 70°C warmes bideionisiertes Wasser überführt um dort bei Raumtemperatur abzukühlen.

Die stromlosen Abscheidungen auf Zinksubstraten wurden alle entsprechend der zweiten stromlosen Abscheideart durchgeführt. Aus einer 250 μm dicken Zinkfolie werden Substrate von (24 \times 24) mm Größe geschnitten. Diese werden vor der Abscheidung jeweils 15 Minuten in Aceton und Isopropanol im Ultraschallbad gereinigt. Dann werden sie in 1:1 mit bideionisiertem Wasser verdünnter HCl angeätzt. Anschließend werden die Substrate im Probenhalter befestigt und mit einer Klebmaske abgeklebt. Die Abscheidezeit wird mit einer Stoppuhr kontrolliert.

Bisher wurden nur Abscheidungen aus wässrigen Zinkchlorid-Lösungen erläutert. Ergänzend dazu wurden auch stromlose Zinkoxidabscheidungen aus nitratbasierten Lösungen durchgeführt. Hierzu werden 250 ml einer 0,1 M Zinknitrat-Lösung verwendet, zu der 1 ml EosinY hinzugegeben wird, sodass sich eine EosinY Konzentration von 50 μM in der Lösung einstellt. Während des Aufheizvorganges des Elektrolyten im Temperierbad wird mit 400 ml/min Stickstoff gespült, dabei befindet sich die Stickstofffritte in der Elektrolyt-Lösung. Für die eigentliche Abscheidung wird die Fritte so eingestellt, dass sie über dem Elektrolyten ist, damit sich dieser in einem Ruhezustand befindet. Die Abscheidezeit wird mit einer Stoppuhr kontrolliert.

3.2.4 Stromlose Abscheidung auf Aluminiumdrähten

Die stromlose Abscheidung von porösem Zinkoxid auf Aluminiumdrähten erfolgt sowohl aus einer Zinkchlorid-Lösung als auch aus einer Zinknitrat-Lösung, so wie oben beschrieben. Die Aluminiumdrähte werden, wie auch die Aluminiumplättchen, in Zinkatbeize vorbehandelt, wobei auch hier die Vorbehandlungszeiten variiert und speziell auf die Substrate angepasst werden. Wichtig hierbei ist, dass der Draht nicht geknickt oder während der Abscheidung in der Zinkatbeize bewegt werden soll, da es hierdurch zu Zinkwucherungen am Draht kommen kann. Um eine definierte Abscheidefläche zu erhalten werden die Drähte in Laminierfolie eingeschweißt, in die zuvor ein Fenster von 1 cm Größe geschnitten wird. Abbildung 17 zeigt eine Skizze des einlamierten Drahtes. Das überstehende Ende der Laminierfolie dient dazu, dass das Substrat am Deckel des Abscheidegefäßes befestigt werden kann, damit der Draht im Abscheidebad nicht verknickt wird oder frei im Abscheidebad schwimmt.



Abbildung 17: Skizze des einlamierten Drahtes

Die gewünschte Abscheidezeit wird mit einer Stoppuhr kontrolliert. Nach der Zinkoxid-Abscheidung werden die Proben aus dem Abscheidebad entnommen und in einen Behälter mit auf 70°C erwärmtem bideionisiertem Wasser überführt um dort abzukühlen. Die Proben sollen nicht mit bideionisiertem Wasser aus einer Spritzflasche gespült oder mit Stickstoff trocken geblasen werden, da dadurch das abgeschiedene Zinkoxid abplatzen kann.

3.2.5 Stromlose Umwandlung von auf FTO elektrochemisch abgeschiedenem Zink in Zinkoxid

Damit eine stromlose Umwandlung von Zink in Zinkoxid auf FTO-Substraten möglich ist, muss zunächst Zink elektrochemisch auf FTO abgeschieden werden. Dazu wird der unter 3.1 beschriebene Drei-Elektroden-Aufbau verwendet und die FTO Substrate wie oben beschrieben gereinigt und in dem Probenhalter der rotierenden

Scheibenelektrode befestigt. Diese rotiert während der Zink-Abscheidung mit 500 Umdrehungen pro Minute.

Nach der Aktivierung, wird die dazu verwendete Platin-Gegenelektrode gegen eine Zink-Gegenelektrode ausgetauscht. Als Elektrolyt wird 130 ml einer 0,1 M KCl-Lösung verwendet, zu der 1 ml ZnCl_2 -Lösung hinzugegeben werden, sodass sich eine 5 mM ZnCl_2 -Konzentration für die gesamte Abscheidelösung einstellt. Anschließend wird ein Potential von -1,3 V vs. Ag/AgCl angelegt. Die Zinkabscheidung erfolgt nun für einen zuvor festgelegten Zeitraum zwischen 2 und 30 Minuten. Bekeimungen von FTO Substraten mit Zink sind literaturbekannte Vorbehandlungsmechanismen für die Zinkoxidabscheidung und haben zu guten Ergebnissen geführt [50].

Nach Beendigung der Zinkabscheidung wird die Probe noch im Probenhalter in ein zweites, schon vorbereitetes Abscheidebad überführt. Der Elektrolyt bestehend aus 0,1 M KCl, sowie ZnCl_2 und EosinY (Konzentrationen wie zuvor) wurde vorher auf 70°C erwärmt. Während der Zinkoxid-Abscheidung wird mit Sauerstoff gespült und die Abscheidedauer von 60 Minuten mit einer Stoppuhr kontrolliert. Anschließend wird die Probe aus dem Temperierbad entnommen, mit bidionisiertem Wasser gespült und mit Stickstoff trocken geblasen.

3.3 Filmcharakterisierung

Die elektrochemisch und stromlos hergestellten Zinkoxid Filme werden auf verschiedene Weisen charakterisiert. Dazu gehören die Oberflächenanalyse, die mit Hilfe von Rasterelektronenmikroskopie und optischer Mikroskopie durchgeführt wird, die Bestimmung der Schichtdicke des Zinkoxidfilmes mittels Profilometrie, die Röntgendiffraktometrie, die Bestimmung der Konzentration des während der Abscheidung eingelagerten EosinYs, sowie die Eignung der Zinkoxidfilme für die Verwendung als Elektrode in farbstoffsensibilisierten Solarzellen.

3.3.1 Oberflächenanalyse

Zunächst erfolgt eine Oberflächenuntersuchung der Zinkoxidfilme mittels Rasterelektronenmikroskopie um festzustellen, ob diese Risse oder Unebenheiten aufweisen und um gleichzeitig herauszufinden wie gut die Substratoberfläche mit Zinkoxid überwachsen ist oder ob freiliegende Stellen zu erkennen sind. Außerdem lassen sich mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie Unterschiede in der Korngröße oder Form der Zinkoxidkristalle feststellen, was für eine Diskussion des Wachstums wichtig ist.

Rasterelektronenmikroskopie

Für die Untersuchung der Morphologie der Probenoberfläche wird ein Philips 525 (20 kV Hochspannung, 140 μ A Filamentstrom) Rasterelektronenmikroskop genutzt. Die Filme werden auf die leitfähigen Probenhalter aufgebracht und mit Hilfe des auf dem Probenhalter befindlichen Metallfüßchens kontaktiert.

Lichtmikroskopie

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen werden mit Hilfe von einem konfokalen 3D-Farblasermikroskop VK-9700K (Keyence) angefertigt. Die Aufnahme der Bilder erfolgt mit der zugehörigen Software VK Viewer. Aufnahmen der Übersichtsbilder zur Kontrolle des Zinkwachstums aus der Vorbehandlung und der Zinkoxidabscheidung erfolgten in 10facher Vergrößerung.

Die Helligkeit der Messung wird automatisch mit der "Auto gain" Funktion eingestellt. Alle Bilder werden unter gleichen äußeren Belichtungsbedingungen erstellt, dazu wird der Raum durch Rollläden abgedunkelt und die Beleuchtung eingeschaltet.

3.3.2 Filmdickenbestimmung

Die Bestimmung der Filmdicke wird bei den planaren Proben mit Hilfe des Profilometers Tencor Instruments α -Stepper 10-00020 durchgeführt. Dabei wird auf zwei verschiedene Weisen die Schichtdicke bestimmt: Einerseits wird die Nadel des Profilometers etwa 2-3 mm von der Kante ausgehend in Richtung Mitte des Filmes gefahren, andererseits wird mit einem Skalpell ein Kratzer in den Film geritzt, über den dann mit der Nadel gefahren wird. Hierbei ist darauf zu achten, dass bei dem Entfernen des Zinkoxidfilms die Substratoberfläche möglichst wenig beschädigt wird. Für jede Probe wurden mindestens zwei Messungen angefertigt. Die Filmdicke wurde mit Hilfe der zugehörigen Software Alpha-AID von Christian Lupo bestimmt, es sollte dabei darauf geachtet werden, dass der eingestellte Messbereich am Gerät und in der Software identisch sind. Für die Filmdickenbestimmung ist zu beachten, dass weder extreme Wucherungen, noch Kratzer im Film bei der Bestimmung der Dicke des Filmes berücksichtigt werden. Ein Beispiel für eine Filmdickenbestimmung ist in Abbildung 18 zu finden. Die resultierende Schichtdicke wird aus den allen Messungen gemittelt. Der Fehler wird aus der maximalen Abweichung zum Mittelwert über mehrere Messungen bestimmt.

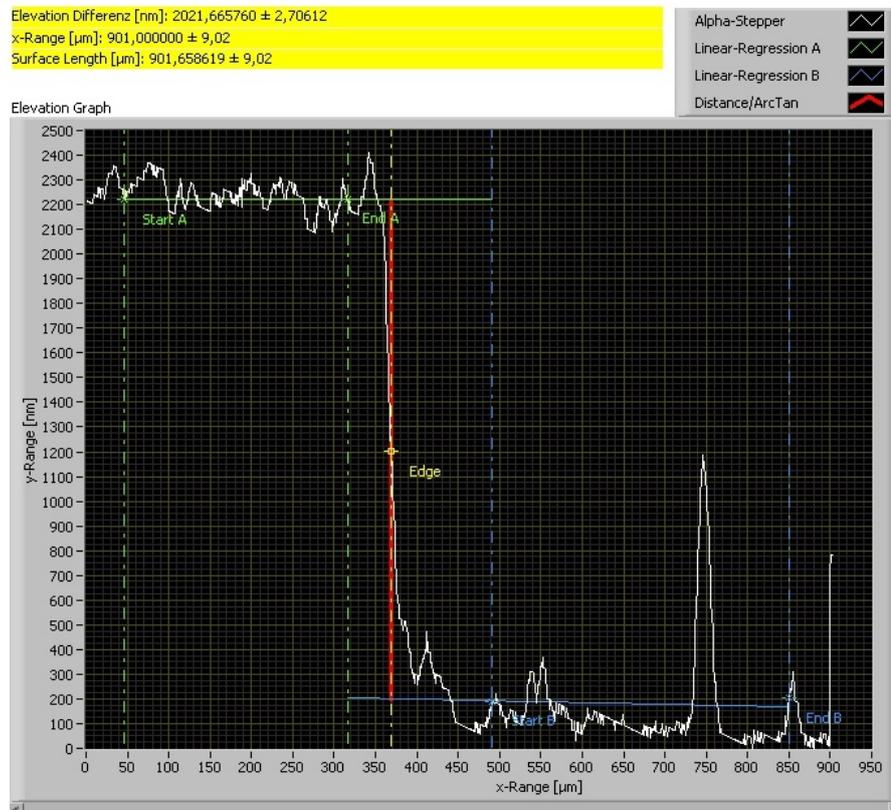


Abbildung 18: Bestimmung der Filmdicke mittels Profilometrie.

Bei den nicht planaren Proben (Aluminiumdrähte) erfolgt die Bestimmung der Schichtdicke mit Hilfe des konfokalen Lasermikroskopes (siehe Kapitel 3.3.1), dabei wird die Dicke des Drahtes mit der Schicht, mit Hilfe einer Zwei-Punkt-Messung in der VK-Analyzer Software bestimmt (siehe Markierung in Abbildung 19). Die Dicke der abgeschiedenen Schicht wird erhalten, indem von der Gesamtschichtdicke, die sich aus der Dicke des Drahtes und der der abgeschiedenen Schicht zusammensetzt, die Drahtdicke subtrahiert und das Ergebnis anschließend durch 2 geteilt wird. Die Gesamtschichtdicke kann aus der Tabelle abgelesen werden. Wie für planare Filme erfolgt die Bestimmung des Fehlers aus der maximalen Abweichung zum Mittelwert.

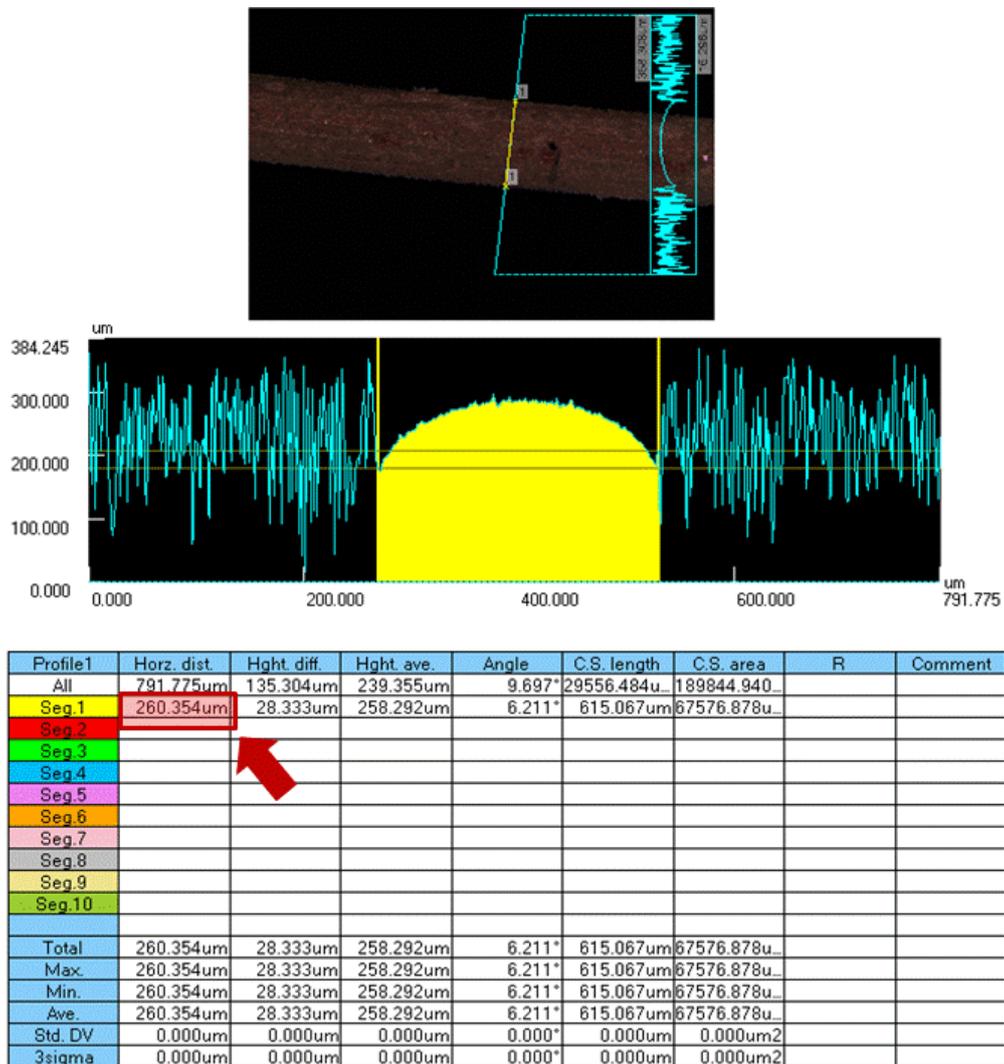


Abbildung 19: Zwei-Punkt-Messung zur Bestimmung der Dicke der abgeschiedenen Schicht in der VK-Analyzer Software (10fache Vergrößerung). Der rote Pfeil deutet auf die Zelle hin, aus der die gemessene Dicke von Draht und Film abgelesen werden kann.

3.3.3 Röntgendiffraktometrie

Die Messungen der Röntgendiffraktometrie, zur Verifizierung der Identität der abgeschiedenen Proben, erfolgt in der Bragg-Brentano-Geometrie am Siemens D5000 Röntgendiffraktometer des I. Physikalischen Instituts der Justus-Liebig-Universität Gießen. Eine Cu-Röntgenröhre liefert die Röntgenstrahlung, bestehend aus einer Cu-K_α-Linie. Die Messung erfolgt in Winkelschritten von 0,05°.

3.3.4 Farbstoffdesorption und -readsorption

Um das EosinY aus der abgeschiedenen Zinkoxidschicht herauszulösen, werden die Filme direkt nachdem diese in bideionisiertem Wasser abgekühlt sind, in 150 ml einer wässrigen Kaliumhydroxidlösung mit einem pH-Wert von 10,5, überführt. Die Filme sollten vorher nicht getrocknet werden oder längere Zeit lagern, da sich sonst, speziell bei den Filmen die auf Aluminium abgeschieden wurden, der Farbstoff nicht herauslöst. Während der Farbstoffdesorption werden die Proben vor einer Neonröhre gelagert um eine gleichmäßige Beleuchtung zu garantieren. Die kontrollierte Belichtung garantiert eine schneller verlaufende Farbstoffdesorption mit verbesserter Reproduzierbarkeit [25]. Die Proben werden so lange in der KOH-Lösung belassen, bis der Farbstoff komplett herausgelöst ist und ein weißlicher Zinkoxidfilm zurückbleibt.

Vor allem bei den Aluminiumproben bleiben hin und wieder Farbstoffreste in dem Zinkoxidfilm zurück, sodass diese Proben zusätzlich in einem Röhrenofen bei 550°C für 30 Minuten ausgeheizt werden müssen, danach ist das EosinY komplett aus dem Zinkoxidfilm verbrannt.

Bevor der Sensibilisator adsorbiert werden kann, werden die Proben für 1 h bei 150°C auf der Heizplatte gelagert. Danach erfolgt die Farbstoffadsorption im Dunkeln aus 0,5 mM D149 oder D285 Farbstofflösungen für 15 Minuten. Die Farbstoffe sind in einer 1:1 Volumemischung aus tert-Butanol und Acetonitril gelöst.

Nach der Adsorption werden die Filme mit Ethanol ab gespült, um eventuelle ungebundene Farbstoffreste zu entfernen und anschließend mit Stickstoff getrocknet.

3.3.5 UV-Vis Spektroskopie zur Bestimmung der EosinY Konzentration

Für die Bestimmung der EosinY-Konzentration in den abgeschiedenen Zinkoxidfilmen wird ein Tec5 UV-Vis-Spektrometer verwendet. Die Proben werden in einem verschließbaren PET-Behälter, analog zur in 3.3.4 beschrieben, in Kaliumhydroxidlösung mit einem pH-Wert von 10,5 gelagert. Nach 1 h, 1,5 h, 2 h, 3 h, 4 h und 24 h wird mit Hilfe einer Spritze jeweils 3 ml der Lösungen entnommen.

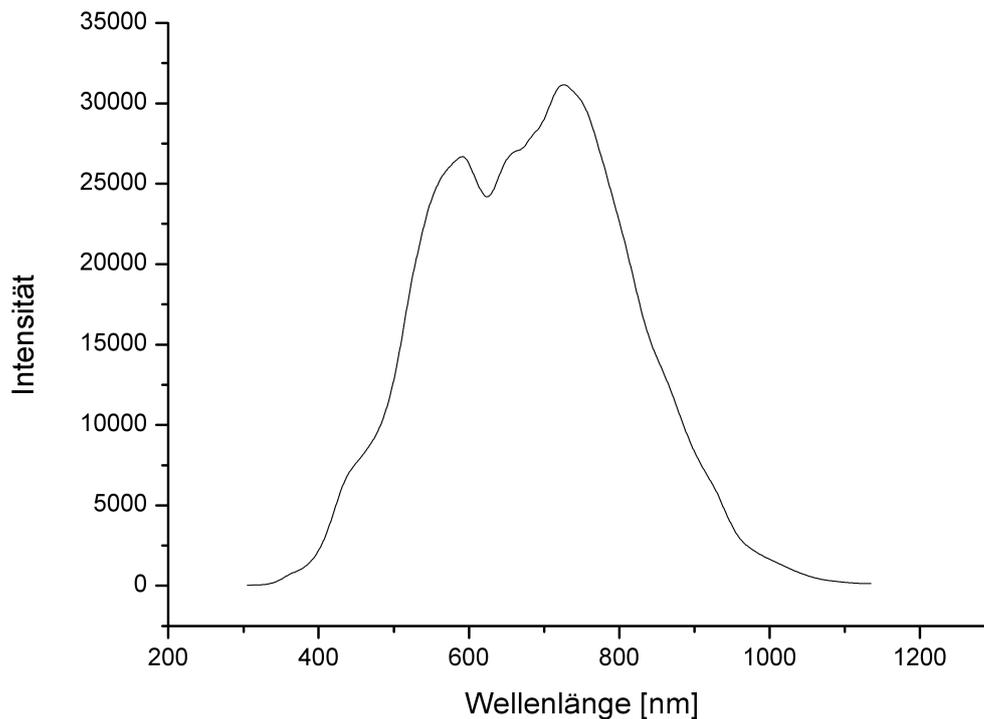


Abbildung 20: Referenzmessung der UV-Vis Spektroskopie.

Zuerst erfolgt eine Messung von unbenutzter KOH als Referenzmessung. Dazu wird eine kleinere Menge der Lösung entnommen und in die dafür vorgesehene 1 cm breite Quarzglasküvette gegeben. Eine typische Grafik einer Referenzmessung ist in Abbildung 20 zu sehen. Anhand dieser Grafik ist zu erkennen, dass bei der Auswertung nur ein Wellenlängenbereich von 400 nm bis 1000 nm betrachtet werden kann, darüber hinaus können keine verlässlichen Aussagen gemacht werden. Die Schrittweite der Messungen beträgt 0,5 nm. Nach der Referenzmessung folgen die Messungen der Desorptionslösungen um den EosinY-Gehalt zu bestimmen. Die Messungen werden direkt nach der Entnahme der Lösungen durchgeführt, für jede neue Messreihe wird eine eigene Referenzmessung angefertigt.

3.3.6 Photoelektrochemische Charakterisierung

Um die Eignung der abgeschiedenen Zinkoxidfilme als Elektrode in farbstoffsensibilisierten Solarzellen zu überprüfen, müssen diese zusammen mit einer Gegenelektrode im Zweielektrodenaufbau versiegelt werden. Im Folgenden werden die einzelnen Arbeitsschritte beschrieben.

Gegenelektrodenpräparation

Für die Herstellung der Gegenelektrode werden zuerst $2,5 \times 3$ cm große rechteckige Stücke aus FTO-Glas zugeschnitten. Danach werden mit einem Diamantbohrer zwei Löcher mit einem Durchmesser von je 1 mm in das FTO-Substrat gebohrt. Die genaue Anordnung der Bohrlöcher kann Abbildung 21 entnommen werden. Für das Bohren der Löcher ist es notwendig das Substrat erst von einer Seite anzubohren, bevor es von der anderen Seite durchbohrt wird. So kann ein Zerspringen der Substrate verhindert werden. Zusätzlich wird das Substrat während des Bohrvorganges in Wasser gekühlt. Anschließend erfolgt die Reinigung. Dafür werden die Substrate für jeweils 15 Minuten im RBS-Bad, Ethanol, Aceton und anschließend in Isopropanol im Ultraschallbad behandelt. Die anschließende Lagerung der Substrate findet in Isopropanol statt. Vor der Katalysatorabscheidung werden die Substrate unter UV-Ozon gereinigt. Danach werden 2 Tropfen Hexachloroplatinsäure auf die leitfähige Seite jedes Substrats aufgebracht. Als abschließende Behandlung werden die Gegenelektroden für 30 Minuten bei 450°C im Röhrenofen ausgeheizt. Die anschließende Abkühlung erfolgt langsam bei Raumtemperatur, um Spannungsrisse zu vermeiden.

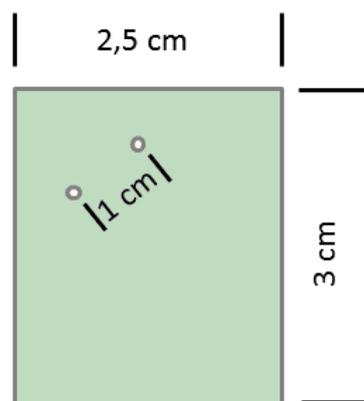


Abbildung 21: Schematische Darstellung der Gegenelektrode mit Bohrlöchern.

Zellversiegelung

Für die Versiegelung der farbstoffsensibilisierten Solarzelle wird eine 25 μm dicke Spezialpolymerfolie (jurasol B) genutzt. Es werden zunächst $2,5 \times 3$ cm große Rechtecke aus der Folie geschnitten. Anschließend wird eine quadratische Öffnung von 1×1 cm in die Mitte der Folie geschnitten, sodass sich eine quadratische Fläche von 1 cm^2 ergibt, die später die effektive Zellfläche darstellt. Sodann erfolgt die Reinigung der Folie für 5 Minuten in Isopropanol im Ultraschallbad.

Auf dem sensibilisierten Zinkoxidfilm wird nun zuerst die angefertigte Maske und dann die Gegenelektrode aufgelegt. Dabei ist darauf zu achten, dass sich die Bohrlöcher der Gegenelektrode in den äußeren Ecken des Ausschnitts der Maske befinden. Über diese Löcher soll später das Einfüllen des Elektrolyten erfolgen.

Die Verschweißung der Elektroden findet auf einer auf 130°C aufgeheizten Heizplatte statt, wobei von oben durch einen auf 240°C aufgeheizten LötKolben noch punktuell Druck ausgeübt wird.

Nach dem Abkühlen der Elektroden wird durch die Bohrlöcher der Elektrolyt eingefüllt. Dieser besteht aus 1 M TBAI und 0,1 M Iod, gelöst in einer 4:1 Mischung aus Ethylen Carbonat und Acetonitril. Die Lagerung des Elektrolyten findet im Dunkeln statt. Auf eine Verschließung der Bohrlöcher durch eine zusätzliche Folie und ein zugeschnittenes Glasplättchen wird hier verzichtet, da die Belichtung der Proben durch die Gegenelektrode stattfindet und dies zu zusätzlichen Absorptionsverlusten führen würde.

Messung der Strom-Spannungskennlinien

Zur Messung der Strom-Spannungskennlinien wird die Zelle in einem geschwärzten Faraday-Käfig auf einem Probenhalter befestigt. Die Kontaktierung der Arbeits- und Gegenelektrode erfolgt mittels Krokodilklemmen am IM6 Potentiostaten der Firma Zahner Elektrik GmbH. Die Strom-Spannungskennlinien werden zunächst im Dunkeln gemessen, direkt danach erfolgt die Messung unter standardisierter Belichtung (AM 1,5). Dafür wird ein Solar Simulator (LOT-Oriel LS0106) und eine Lichtintensität von $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ verwendet. Die Messung der Kennlinien erfolgt von $+100 \text{ mV}$ bis hin zu -700 mV , wobei die Schrittweite 10 mV beträgt. Die Datenaufnahme erfolgt durch die Zahner-Thales Software.

4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die auf verschiedene Weise abgeschiedenen Zinkoxidfilme untersucht und deren Wachstum und Eigenschaften charakterisiert. Für diese Untersuchungen erfolgt eine Trennung durch Unterkapitel nach Abscheideart, sowie verwendetem Substrat. Die genaue Vorgehensweise zur Herstellung dieser Filme ist Kapitel 3 zu entnehmen.

4.1 Elektrochemische Abscheidung auf vorbehandelten Aluminiumsubstraten

Zunächst werden die Zinkoxidfilme, die mittels elektrochemischer Abscheidung hergestellt werden untersucht. Um einen homogenen Zinkoxidfilm auf Aluminium zu erhalten, ist es notwendig, das Substrat vorzubehandeln, da die Aluminiumoxidschicht eine festhaftende und gleichmäßige Beschichtung verhindert. Abbildung 22 zeigt die Rasterelektronenmikroskopaufnahme eines Aluminiumsubstrates, auf dem poröses Zinkoxid ohne Vorbehandlung abgeschieden wurde. Mit Hilfe dieser Aufnahme lässt sich leichter verstehen, warum es notwendig ist, die Substrate vor der Abscheidung vorzubehandeln, da mit bloßem Auge schon erkennbar ist, dass Zinkoxid, wenn überhaupt, nur an einigen wenigen Stellen abgeschieden wurde.

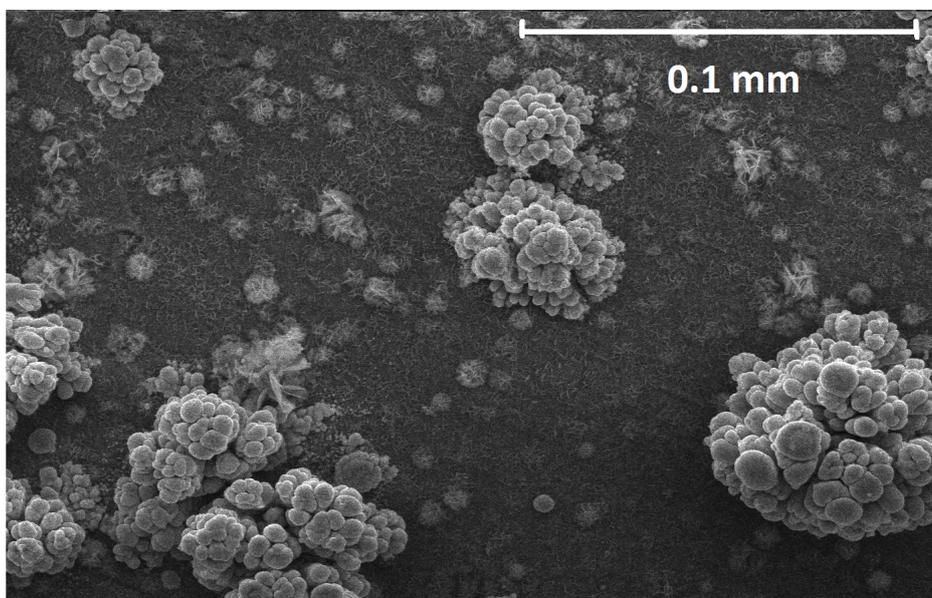


Abbildung 22: Rasterelektronenmikroskopaufnahme von porösem Zinkoxid, das auf einem unbehandelten Aluminiumsubstrat elektrochemisch abgeschieden wurde. Die Abscheidedauer betrug 30 Minuten.

Das Zinkoxid zeigt die typische blumenkohlartige Struktur, die für eine Abscheidung von porösem Zinkoxid in Gegenwart von Eosin Y typisch ist [20]. Jedoch wurde nur so wenig Zinkoxid abgeschieden, dass eine Verwendung eines solchen Substrates als Elektrode in farbstoffsensibilisierten Solarzellen unmöglich ist. Daher erfolgt in dem nachfolgenden Abschnitt die Dokumentation zur Optimierung der Vorbehandlung.

4.1.1 Optimierung der Vorbehandlung

Als Vorbehandlung wurden die in Kapitel 3 beschriebenen Methoden verwendet. Um die Aluminiumoxidschicht durch chemisches Ätzen zu entfernen, ist es zunächst notwendig gewesen, eine geeignete Säure oder Lauge zu finden. Anhand der Grafik in Abbildung 23 ist erkennbar, welche Kandidaten dafür geeignet wären.

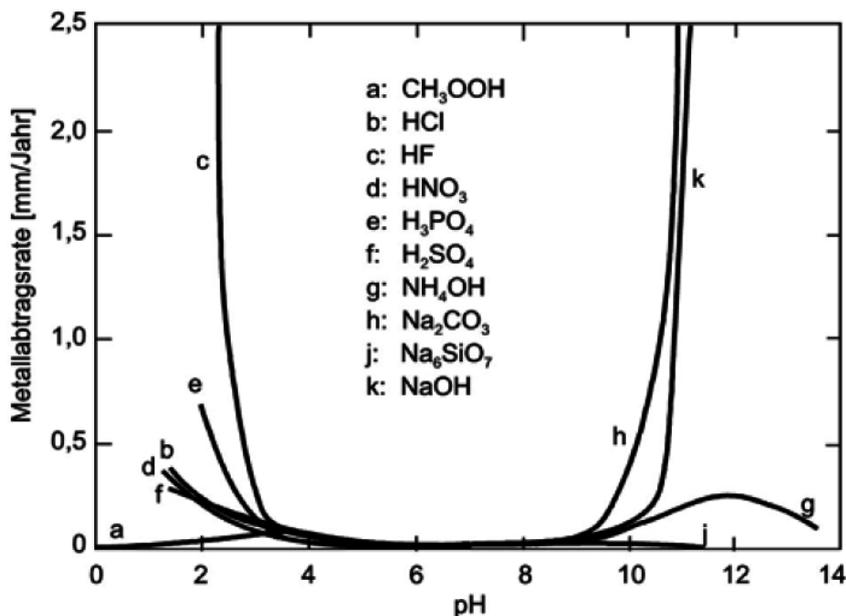


Abbildung 23: Beständigkeit von Aluminiumoxid gegenüber Säuren und Basen [28, 87].

Aufgrund ihrer weder zu hohen noch zu niedrigen Metallabtragsrate sind HCl , HNO_3 und H_2SO_4 geeignete Kandidaten zur Aluminiumvorbehandlung. HNO_3 wird zusätzlich zur Zinkatbeize in der Pickling Routine genutzt. HCl wurde für die Vorbehandlung durch chemisches Ätzen ausgewählt. Die hier verwendete HCl hat einen pH-Wert von ~ -1 . Durch Extrapolation von der Grafik in Abbildung 23 entspricht dies in etwa einer Metallabtragsrate von 1,5 mm/Jahr. Hierdurch ist es möglich, die Vorbehandlungszeit von 2 Minuten entsprechend anzupassen, ohne das Substrat völlig aufzulösen. Im Anschluss an die Vorbehandlung der Aluminiumsubstrate erfolgt die elektrochemische Abscheidung von porösem Zinkoxid. Alle Abscheidungen wurden für die gleiche Zeit von 30 Minuten und bei einem Potential von -1,060 V vs. Ag/AgCl durchgeführt, damit eine Vergleichbarkeit gewährleistet ist. Abbildung 24 zeigt die Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der porösen Zinkoxidfilme die auf den vorbehandelten Aluminiumsubstraten abgeschieden wurden.

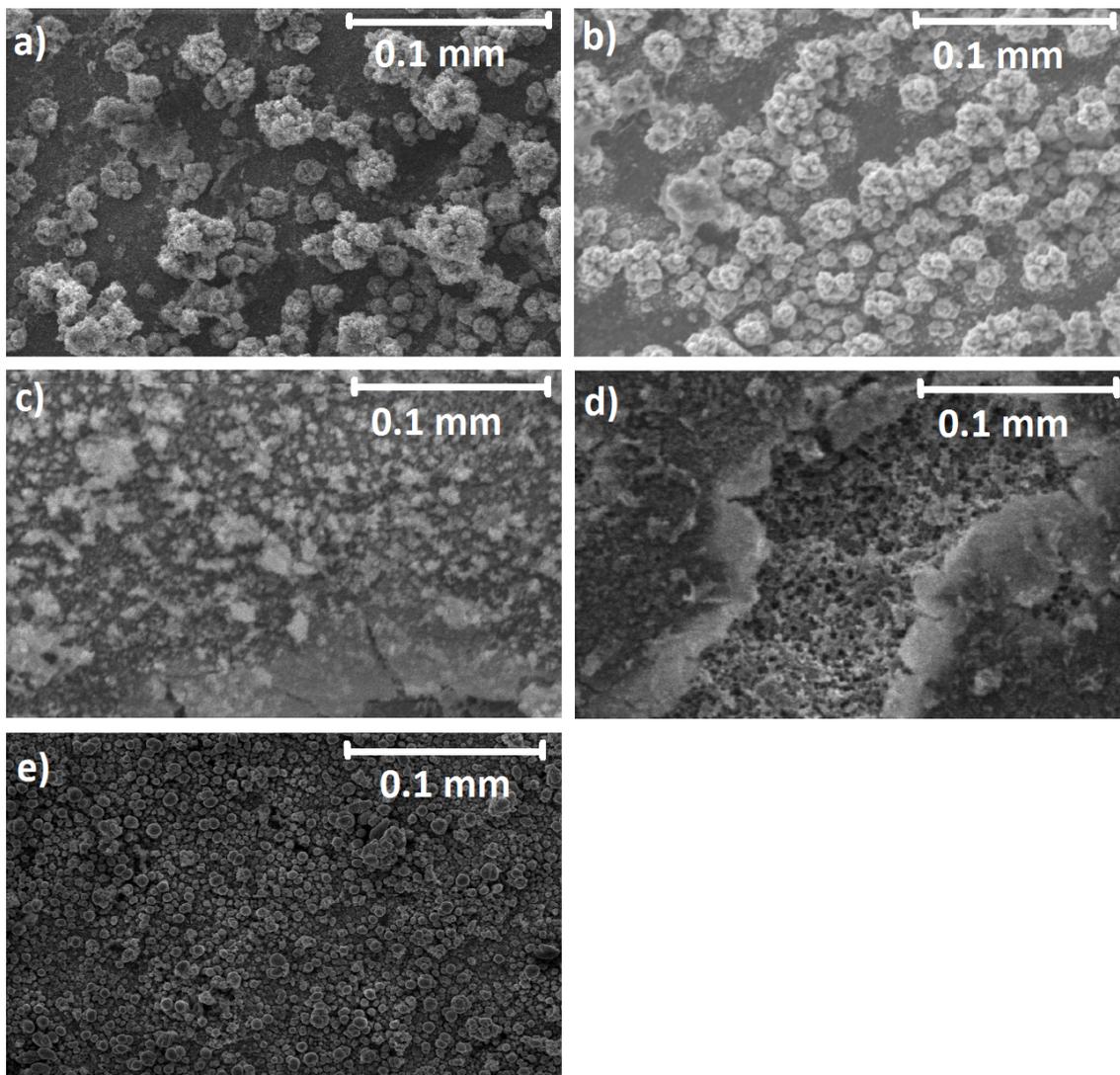


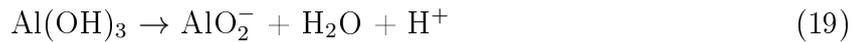
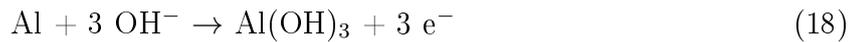
Abbildung 24: REM-Aufnahmen der porösen Zinkoxidfilme, die auf unterschiedlich vorbehandelten Aluminiumsubstraten abgeschieden wurden: a) Kathodische Polarisation, b) Ätzen in HCl, c) Pickling Routine mit Kupferbeize, d) Pickling Routine ohne Kupferbeize, e) Zinkatbeize. Die Abscheidung erfolgte elektrochemische bei einem Potential von $-1,060$ V vs. Ag/AgCl für eine Dauer von 30 Minuten.

Es ist deutlich erkennbar, dass die Proben, die durch Kathodische Polarisation oder Ätzen in HCl vorbehandelt wurden, dichter mit Zinkoxid überwachsen sind, als bei der unbehandelten Probe der Fall war. Jedoch ist noch immer viel freiliegendes Aluminium von dem unbeschichteten Substrat zu erkennen. Die Zinkoxid-Filme beider Proben weisen die typische blumenkohlartige Struktur auf, wie es bei der elektrochemischen Abscheidung von porösem Zinkoxid in Gegenwart von EosinY der Fall ist [20]. Eine Bestimmung der Filmdicke für die durch kathodische Polarisation vorbehandelte Probe resultiert in $(6,5 \pm 0,1)$ μm , die für Ätzen in HCl

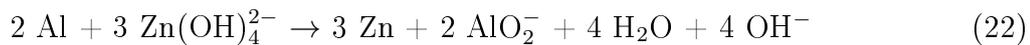
in $(5,8 \pm 0,2)$ μm . Die Substrate, die durch die Pickling Routine mit Kupferbeize (Abbildung 24 c) und ohne Kupferbeize (Abbildung 24 d) vorbehandelt wurden, weisen nach der Zinkoxidabscheidung deutliche Inhomogenitäten in der Morphologie auf, was schon direkt nach der Abscheidung vor allem für die Proben, die zusätzlich durch die Kupferbeize behandelt wurden, mit bloßem Auge zu beobachten war. Daher wurde bei der Vorbehandlung auf die Kupferbeize verzichtet, was, wie in der REM-Aufnahme zu erkennen ist, zu keiner sichtbaren Verbesserung führte. Bei beiden Proben sind zusätzlich Risse und Krater in der abgeschiedenen Zinkoxidschicht zu erkennen, was bei keiner anderen Vorbehandlung beobachtet werden konnte. Die auffallenden Inhomogenitäten in der Morphologie sind zum Teil durch starke Blasenbildung an der Arbeitselektrode, während der Abscheidung bedingt. Diese Gasentwicklung kann beispielsweise durch Wasserstoff, der bei der Zersetzung von H_2O entsteht erklärt werden, dies kann jedoch ohne eine chemische Analyse der Reaktionsprodukte nicht sicher gefolgert werden. Jedoch stellt die Gasentwicklung, unabhängig von der Reaktionsart, eine Störung des Abscheideprozesses dar. Positiv an der Behandlung mit der Pickling Routine ist, dass nach der Abscheidung kein freiliegendes Aluminium mehr erkennbar ist, was einen Fortschritt zu den vorher beschriebenen Vorbehandlungen darstellt. Abbildung 24 e zeigt eine Probe, welche durch die in Kapitel 3 beschriebene Kombination aus ätzen in HCl und anschließender Behandlung in Zinkatbeize, vorbehandelt wurde. Die vorherige Behandlung in HCl dient zum einen dazu einen Teil der Aluminiumoxidschicht zu entfernen und zum anderen die Aluminium- und Aluminiumoxidoberfläche anzurauen um so eine bessere Haftung der Zinkschicht, die durch die Zinkatbeize aufgebracht wird, zu gewährleisten. Das Aluminiumsubstrat ist nach der Abscheidung sehr gleichmäßig und homogen mit porösem Zinkoxid überwachsen. Die Filmdicke des Zinkoxids konnte auf $(5,8 \pm 0,4)$ μm bestimmt werden. Ausgehend von den Rasterelektronmikroskopaufnahmen aus Abbildung 24 kann zusammenfassend davon ausgegangen werden, dass von den hier untersuchten Methoden die Letzte, das Ätzen in HCl und die anschließende Behandlung in Zinkatbeize, die beste Methode ist, um homogene und festhaftende Zinkoxidfilme zu erhalten. Zudem ist es möglich, die Substrate nach der Vorbehandlung in Zinkatbeize reaktiv zu halten und eine Reoxidation der Aluminiumoberfläche zu verhindern, bis diese in das Abscheidebad eingebracht werden können. Dies wird durch die dünne, leitfähige Zinkschicht ermöglicht, die während der Zinkatbehandlung auf der Aluminiumoberfläche wächst [30]. Zusätzlich ermöglicht diese Schicht eine bessere Haftung zwischen Substratmaterial und Beschichtung. Das Wachstum des Zinks auf dem Aluminium wird durch Oxidation von Aluminium und Bildung von Aluminat sowie anschließender Reduktion von

Zink, die zur Zinkabscheidung führt, ermöglicht [30]. Als untergeordnete Nebenreaktion wird Wasserstoff gebildet, was durch Blasenbildung in der Zinkatlösung während der Vorbehandlung beobachtet werden kann. Die genauen Teilreaktionen dieser Redox-Reaktion können den folgenden Gleichungen entnommen werden [30]:

1. Oxidation von Aluminium:



2. Reduktion von Zink:



Damit ein optimales Überwachsen des Aluminiums mit Zink während der Vorbehandlung erreicht werden kann, wurde als nächstes die Vorbehandlungszeit in Zinkatbeize, im Folgenden als Zinkatzeit bezeichnet, variiert. Hierbei wurden Zeiten von 10 s, 30 s, 60 s, 120 s und 300 s untersucht. Die Untersuchung der Proben erfolgt mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops, zusätzlich wurde die Dicke des aufgetragenen Zinkfilms mit Hilfe von Profilometrie ermittelt. Die nachfolgende Abbildung 25 zeigt die Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der Proben direkt nach der Vorbehandlung. Es ist deutlich erkennbar, dass bei einer Zinkatzeit von nur 10 s (Abbildung 25 a), Zink nur an einigen vereinzelt Stellen gewachsen ist und der größte Teil des Aluminiumsubstrates frei liegt. Die Korngröße der Zinkkörner beträgt etwa 1-2 μm . Bei längeren Zinkatzeiten erreichen die Zinkkörner eine Größe von etwa 4 μm . Zusammenfassend ist eine Zinkatzeit von nur 10 s nicht genug um eine ausreichende Bedeckung der Substratoberfläche mit Zink zu erreichen, da zu diesem Zeitpunkt das Wachstum der Zinkkörner noch nicht abgeschlossen ist. Werden nun längere Zinkatzeiten betrachtet, so ist erkennbar, dass bei 30 s Zinkatzeit (Abbildung 25 b) die Zinkkörner schon vereinzelt die Größe von 4 μm erreicht haben, die Bedeckung der Substratoberfläche ist zu diesem Zeitpunkt allerdings noch nicht vollständig. Eine weitere Erhöhung der Zinkatzeit auf 60 s (Abbildung 25 c) führt zu einer vermehrten Bedeckung der Substratoberfläche und es ist nur noch wenig freiliegendes

Aluminium erkennbar. Hier sind sowohl Zinkkörner von 4 μm Größe erkennbar, als auch solche die erst 0,5 - 1 μm groß sind. Das bedeutet, dass es zu einem erneuten Wachstum von Zinkkörnern auf der Aluminiumoberfläche kommt, nachdem die zuvor abgeschiedenen Körner eine Größe von 4 μm erreicht haben.

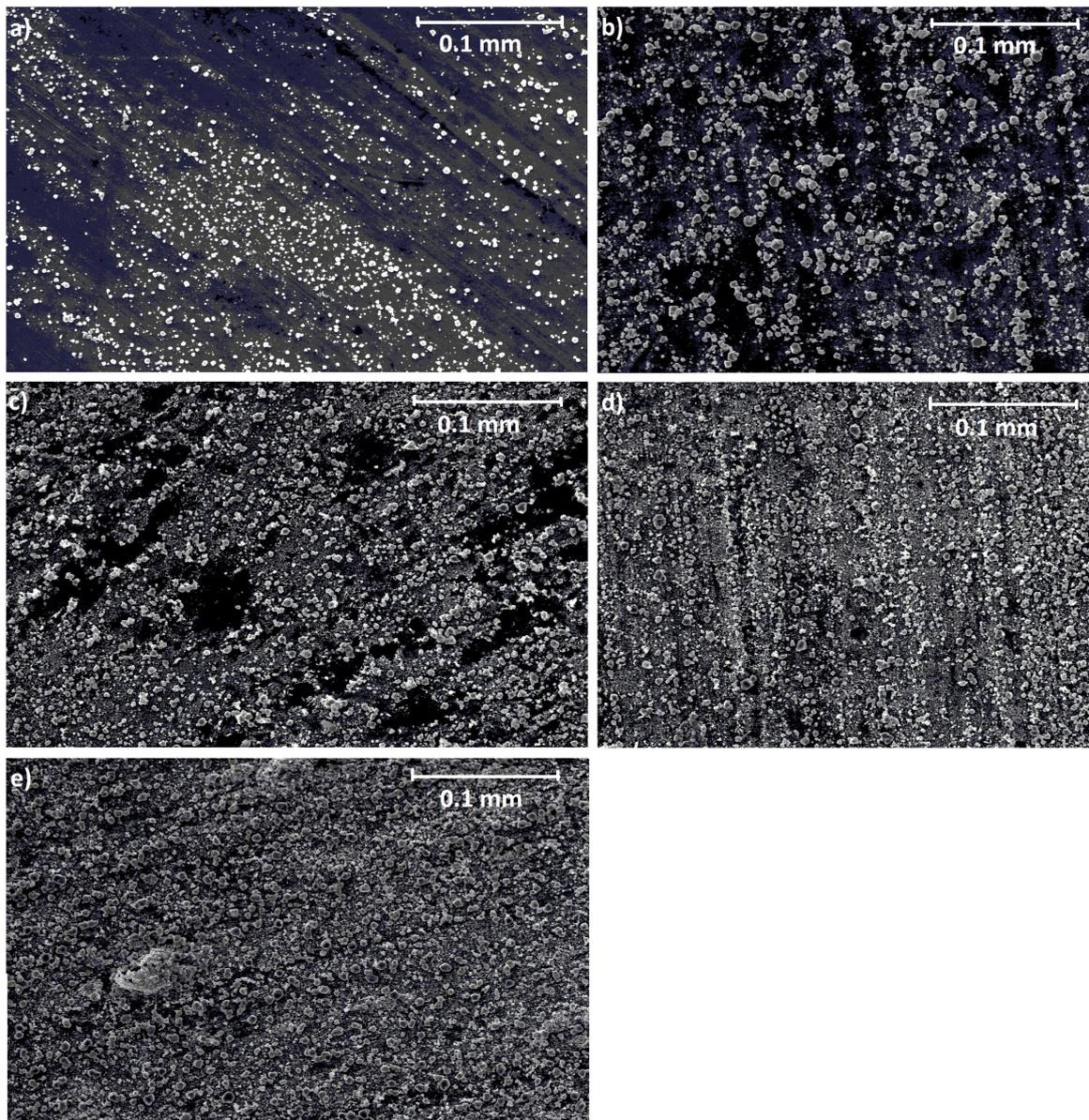


Abbildung 25: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von Aluminiumsubstraten die in Zinkatbeize vorbehandelt wurden: a) 10 s, b) 30 s, c) 60 s, d) 120 s, e) 300 s.

Ein Vergleich der Proben, die für 120 s (Abbildung 25 d) und für 300 s (Abbildung 25 e) vorbehandelt wurden, zeigt, dass die Substratoberfläche nach 120 s Zinkatzeit vollständig mit Zink bedeckt ist. Eine weitere Erhöhung dieser Zeit führt zu keiner verbesserten Beschichtung der Aluminiumoberfläche. Die weitere Steigerung

der Zinkzeit führt nur zu einer in ihrer Dicke gleichmäßigeren Ausprägung der Zinkkörner. Das heißt, um eine vollständige Bedeckung der Substratoberfläche mit Zink zu gewährleisten, sollte eine Zinkzeit von mindestens 120 s gewählt werden. Die Bestimmung der Zinkfilmdicke kann die vorherigen Beobachtungen bestätigen. In dem nachstehenden Graphen (Abbildung 26) ist die Dicke des durch die Vorbehandlung aufgewachsenen Zinkfilms als Funktion der Zinkzeit aufgetragen. Zu Beginn ist ein nahezu proportionaler Anstieg der Zinkfilmdicke erkennbar. Bei einer Vorbehandlungszeit von etwa 120 s erreicht die Filmdicke ihren Sättigungswert von $\sim 5 \mu\text{m}$, der auch durch eine Steigerung der Zinkzeit auf 300 s nicht überschritten werden kann. Jedoch ist bei 120 s der Fehler für den Messwert noch wesentlich höher, als bei 300 s, was die Beobachtung, dass es durch die gesteigerte Vorbehandlungszeit zu einer gleichmäßigeren Ausbildung der Zinkkörnerdicke kommt, stützt. Die genaue Abschätzung der Dicke des aufgewachsenen Films und die Bestimmung des zugehörigen Fehlers kann Kapitel 3 entnommen werden.

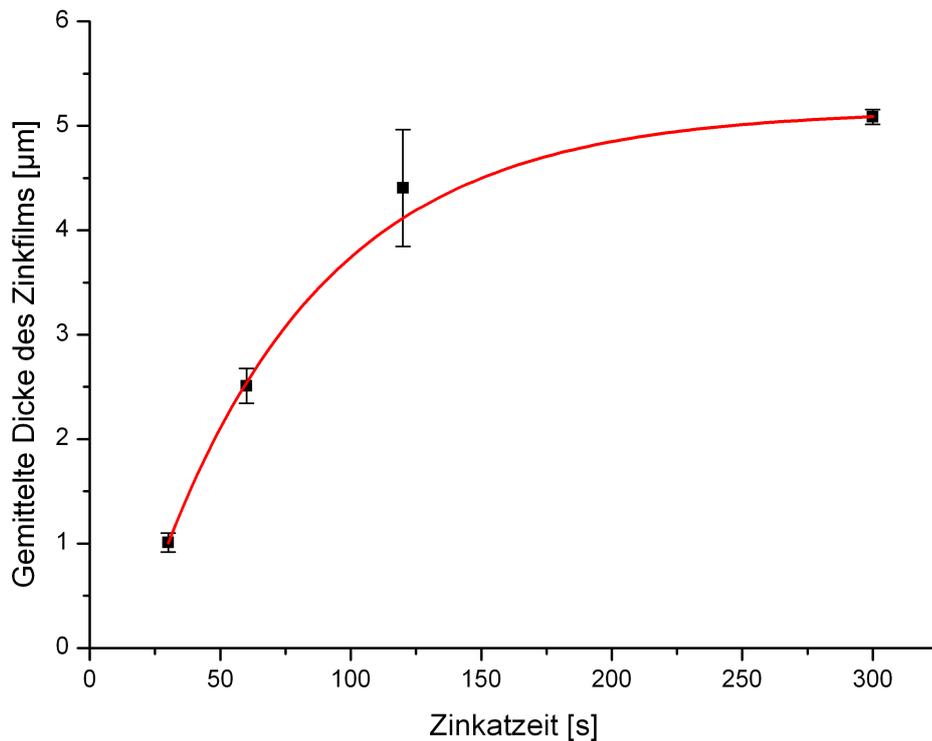


Abbildung 26: Entwicklung der Dicke des Zinkfilms als Funktion der Vorbehandlungszeit in Zinkatbeize.

Die Ausbildung eines Sättigungswertes für die Zinkfilmdicke kann anhand der Formeln (18)-(22) verstanden werden. Demnach stoppt das Zinkwachstum, sobald die Aluminiumoberfläche vollständig mit Zink bedeckt ist und somit kein weiteres Aluminium mehr zur Verfügung steht, welches oxidiert werden kann und somit Elektroden für das Wachstum von Zink zur Verfügung stellt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Vorbehandlung der Substrate durch die Pickling Routine nicht geeignet ist um gleichmäßige und homogene Zinkoxidfilme abzuscheiden, da es hier vermehrt zur Ausbildung von Rissen und Kratern kommt. Zusätzlich ist eine starke Blasenbildung an der Arbeitselektrode während der Zinkoxidabscheidung erkennbar, welche die Inhomogenitäten in den Morphologien bedingt. Während der Durchführung der Pickling Routine werden die Aluminiumsubstrate mehrfach in Zinkatbeize behandelt, daher erscheint es zunächst unverständlich, warum eine Vorbehandlung mittels Pickling Routine wesentlich schlechtere Ergebnisse liefert als die einfache Behandlung in Zinkatbeize. Dies kann dadurch erklärt werden, dass während der Durchführung der Routine nur für 1 Minute in Zinkatbeize behandelt werden. Bei einer genauen Untersuchung der Zinkatbehandlung konnte jedoch gezeigt werden, dass Vorbehandlungszeiten von mindestens 120 s nötig sind um homogene Zinkfilme zu erhalten, die die Substratoberfläche vollständig bedecken. Würden die Zinkatzeiten entsprechend angepasst werden, würden sich die Ergebnisse für eine Vorbehandlung mittels Pickling Routine deutlich verbessern. Die Vorbehandlungen mittels kathodischer Polarisation und Ätzen in HCl haben recht gute Ergebnisse geliefert, wobei bei beiden Vorbehandlungsmethoden nach der Zinkoxidabscheidung noch freiliegendes Aluminium vom Substrat erkennbar ist. Die so abgeschiedenen Zinkoxidfilme könnten sich jedoch als Verwendung in Verbindung mit Lochleitern anbieten, was in dieser Arbeit allerdings nicht weiter untersucht werden soll. Als beste Vorbehandlungsmethode hat sich die Kombination aus vorherigem Ätzen in HCl und anschließender Behandlung in Zinkatbeize herausgestellt. Hierbei sollte beachtet werden, dass mindestens eine Vorbehandlungszeit von 120 s gewählt werden sollte, um eine vollständige Bedeckung der Substratoberfläche mit Zink zu gewährleisten.

Im nachfolgenden Abschnitt sollen die Bedingungen der elektrochemischen Abscheidung optimiert werden. Hierbei wird das Potential variiert. Zusätzlich werden hier auch die Abhängigkeit der Stromdichte von der Zeit während der Abscheidung für die Vorbehandlungen durch kathodische Polarisation, Ätzen in HCl und Zinkatbeize untersucht.

4.1.2 Variation der Abscheideparameter zur Optimierung der elektrochemischen Abscheidung

Nachdem im vorangegangenen Abschnitt die Vorbehandlung für die Abscheidung auf Aluminiumsubstraten optimiert wurde, befasst sich dieser Abschnitt mit der Variation des Potentials, um die elektrochemische Abscheidung von porösem Zinkoxid auf Aluminium weiter zu optimieren. Zunächst werden die Stromdichte-Zeit-Verläufe für die aus dem vorherigen Abschnitt untersuchten Vorbehandlungen näher betrachtet. Die nachfolgende Abbildung 27 zeigt die zugehörigen Chronoamperogramme.

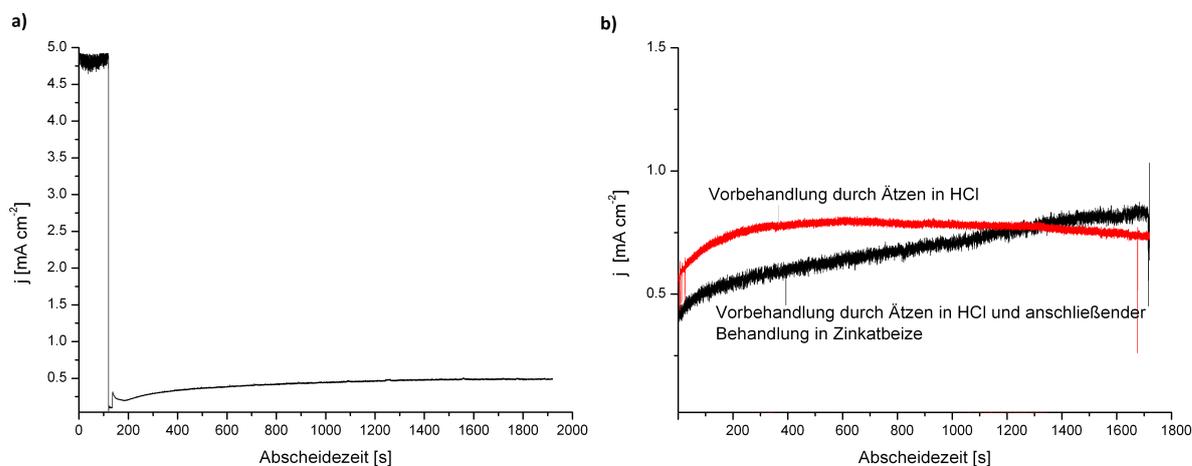


Abbildung 27: Chronoamperogramme der elektrochemischen Abscheidungen für verschiedene Vorbehandlungen: a) Vorbehandlung durch kathodische Polarisation, b) Ätzen in HCl und Kombination aus Ätzen in HCl und Zinkatbeize in einem Graphen. Die Abscheidungen erfolgten bei einem Potential von $-1060 \text{ mV vs. Ag/AgCl}$ für 30 Minuten.

Abbildung 27 a zeigt ein Chronoamperogramm einer potentiostatischen Abscheidung bei $-1060 \text{ mV vs. Ag/AgCl}$ auf einem Aluminiumsubstrat was zuvor bei -2 V vs. Ag/AgCl polarisiert wurde um die Aluminiumoxidschicht zu entfernen und das Substrat so auf die nachfolgende Abscheidung vorzubereiten. Die Zinkoxidabscheidung startet erst nach 120 s. Zuvor ist in der oben stehenden Graphik die Polarisation bei -2 V für 120 s zu sehen. Während der Vorbehandlung liegt die Stromdichte relativ konstant bei $\sim 5,8 \text{ mA/cm}^2$. Nach Ende der Vorbehandlung fällt die Stromdichte erst auf 0 mA/cm^2 ab, bevor sie wieder ansteigt. Zu Beginn der Abscheidung ist ein kleiner Peak zu erkennen. Dieser kann bei allen Abscheidungen, bei denen zuvor durch kathodische Polarisation vorbehandelt wurde, beobachtet werden. Während der Abscheidung steigt die Stromdichte langsam an und sätigt schließlich in einem Wert von etwa $0,5 \text{ mA/cm}^2$. Wird die Abscheidung auf in HCl vorbehandelten Substraten hiermit verglichen, so ist deutlich erkennbar, dass die Stromdichte sofort bei

0,6 mA/cm² startet und sehr schnell auf einen Wert von 0,75 mA/cm² ansteigt und dort sättigt. Dahingegen ist bei der Probe, die in HCl und Zinkatbeize vorbehandelt wurde zu beobachten, dass die Stromdichte im Gegensatz zu den beiden anderen Abscheidungen nicht sättigt, sondern im Laufe der ganzen Abscheidung langsam ansteigt. Bereits nach 1200 s erreicht die Stromdichte bei dieser Abscheidung den Wert von 0,75 mA/cm² bei dem die Probe ohne Zinkatbehandlung gesättigt hat. Am Ende der Abscheidung hat die Stromdichte einen Wert von 0,8 mA/cm² erreicht. Das Ausbleiben eines Sättigungswertes könnte darauf hin deuten, dass die Wachstumsrate auf dem bereits abgeschiedenen Zinkoxid größer ist, als die auf dem darunter liegenden Zink, was vor allem durch eine sich kontinuierlich vergrößernde Elektrodenfläche begründet ist. Eine weitere Möglichkeit ist, dass ein anderer Prozess die Zinkoxidabscheidung überlagern könnte. Für alle drei Abscheidungen wurde eine Abscheidezeit von 30 Minuten gewählt.

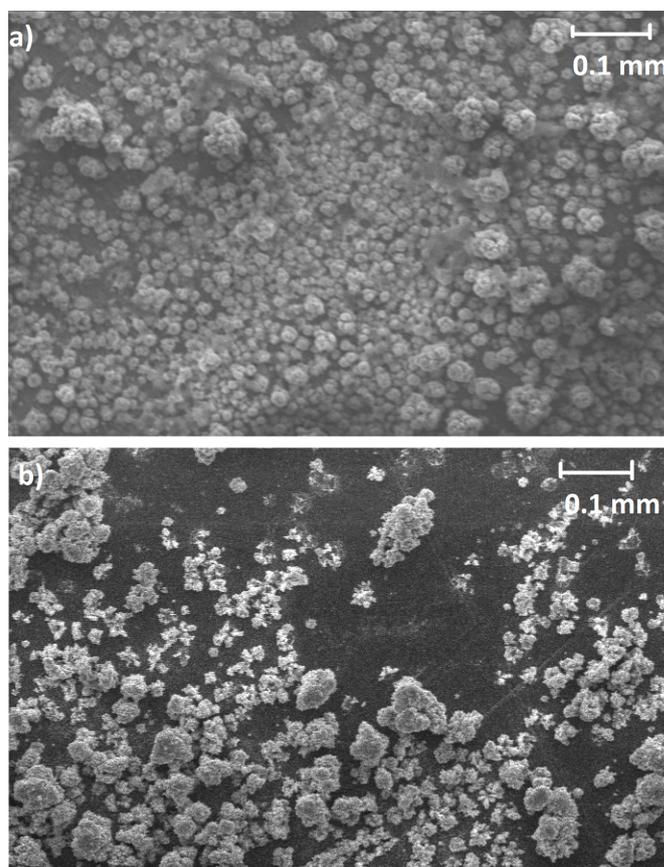


Abbildung 28: REM-Aufnahmen von Zinkoxidfilmen, die bei -960 mV (a) und bei -1260 mV (b) vs. Ag/AgCl für 30 Minuten abgeschieden wurden. In beiden Fällen erfolgte die Vorbehandlung mittels kathodischer Polarisation.

Obwohl die Vorbehandlung durch die Zinkatbeize die vielversprechendste Methode war, wurden für die Vorbehandlung durch kathodische Polarisation die Abscheidepotentiale variiert um eine homogenere Zinkoxidabscheidung zu erhalten. Dafür wurden, zusätzlich zu dem vorher verwendeten Abscheidepotential von -1060 mV vs. Ag/AgCl, Potentiale von -960 mV und -1260 mV vs. Ag/AgCl gewählt.

Abbildung 28 zeigt die zugehörigen Rasterelektronenmikroskopaufnahmen zu zwei, bei verschiedenen Potentialen abgeschiedenen, Zinkoxidfilmen. Es ist deutlich erkennbar, dass die Abscheidung bei -960 mV einen dichteren Zinkoxidfilm liefert als es zuvor der Fall war (Vergleich Abbildung 24a). Jedoch ist weiterhin freiliegendes Aluminium erkennbar und die Beschichtung des Aluminiumsubstrates ist bei weitem nicht so homogen und gleichmäßig in der Morphologie, wie es für die mit Zinkatbeize behandelten Substrate der Fall war. Für die Abscheidungen bei höheren Potentialen, von -1260 mV, haben sich die Ergebnisse sogar noch verschlechtert. Es sind zwar von ihrer Struktur her gleichmäßige Zinkoxidinseln gewachsen, die die für Zinkoxid typische blumenkohlartige Struktur aufweisen, aber der größte Teil des Aluminiumsubstrates lag nach der Abscheidung frei. Da diese Variation der Abscheidepotentiale für die Vorbehandlung durch kathodische Polarisation zu keiner signifikanten Verbesserung geführt hat, wurden im Folgenden nur noch Abscheidungen auf Aluminiumsubstraten durchgeführt, die in Zinkatbeize vorbehandelt wurden.

Als nächstes wurden die Potentiale für die Abscheidung auf mit Zinkatbeize vorbehandelten Substraten variiert. Hierbei wurde, da dies auch für die Abscheidung auf Substraten, die mit kathodischer Polarisation vorbehandelt wurden zu einer Verbesserung führte, ein Abscheidepotential von -960 mV gewählt.

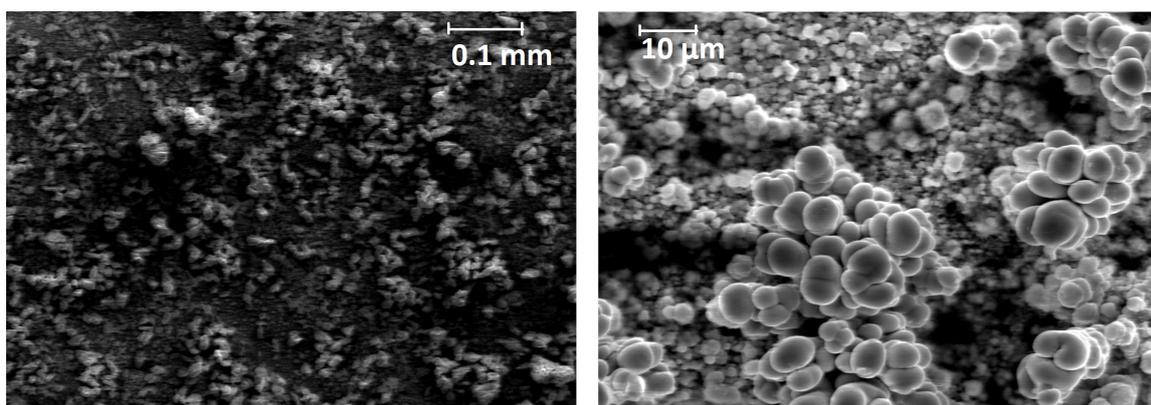


Abbildung 29: REM-Aufnahme eines Zinkoxidfilms, der bei -960 mV vs Ag/AgCl abgeschieden wurde. Abscheidung erfolgte für 30 Minuten auf einem in Zinkatbeize vorbehandelten Aluminiumsubstrat.

Abbildung 29 zeigt die Rasterelektronenmikroskopaufnahmen eines Zinkoxidfilms, der bei -960 mV abgeschieden wurde in zwei verschiedenen Vergrößerungen. Es ist deutlich erkennbar, dass das abgeschiedene Zinkoxid in seiner Morphologie und der Bedeckung des Substrates nicht die gleiche Homogenität aufweist, wie dies bei der Abscheidung bei -1060 mV der Fall war (Vergleich Abbildung 24e). Einige Zinkoxidinseln sind in ihrer Größe wesentlich ausgeprägter als andere. Der so abgeschiedene Zinkoxidfilm ist daher signifikant inhomogener gewachsen. Betrachtet man die Vergrößerung (Abbildung 29 rechts) so kann dieser Eindruck bestätigt werden. Die größeren Zinkoxidinseln weisen die gewünschte blumenkohlartige Struktur auf. Werden in dieser Vergrößerung die Bereiche zwischen den großen Zinkoxidinseln betrachtet, so kann der Eindruck entstehen, dass in diesen Bereichen kein Zinkoxid abgeschieden wurde und hier nur das Zink aus der Vorbehandlung zu sehen ist. Diese Inhomogenitäten könnten auf eine ungleichmäßige Verteilung der Stromdichte über die Substratoberfläche deuten, was zu einem unregelmäßigem Wachstum führt. Wie auch nach der Vorbehandlung haben die Körner etwa eine Größe von 4 μm , was die Vermutung, dass es sich hier um Zink handelt noch stützt. Dazu passt auch die Beobachtung, dass der abgeschiedene Zinkoxidfilm direkt nach der Abscheidung fleckig wirkte. Das heißt, an einigen Stellen war der, durch das EosinY gefärbte Zinkoxidfilm, intensiver rot als an anderen.

Die Ergebnisse dieses Abschnitts können so zusammengefasst werden, dass es möglich ist durch eine Variation des Abscheidepotentials die Zinkoxidabscheidung auf durch kathodische Polarisation vorbehandelten Aluminiumsubstraten zu verbessern. Die so abgeschiedenen Zinkoxidfilme sind allerdings nicht so homogen und gleichmäßig in ihrer Morphologie und Beschichtung wie die Filme auf mit Zink beschichteten Substraten. Die Variation des Abscheidepotentials bei letzteren Aluminiumsubstraten konnte zu keiner signifikanten Verbesserung führen. Die beste Möglichkeit elektrochemisch Zinkoxid auf Aluminiumsubstraten abzuscheiden ist, die Substrate zuvor durch eine Kombination aus Ätzen in HCl und anschließender Zinkatbeize für mindestens 120 s vorzubehandeln und anschließend bei einem Potential von -1060 mV oder -960 mV vs. Ag/AgCl die Abscheidung von porösem Zinkoxid durchzuführen. Eine Studie der Chronoamperogramme der Abscheidungen auf verschiedenen vorbehandelten Aluminiumsubstraten hat gezeigt, dass die Stromdichten für die durch Polarisation und die durch Ätzen in HCl vorbehandelten Proben nach einiger Zeit sättigen. Wohingegen die Stromdichte für die Abscheidung auf mit Zinkatbeize vorbehandelten Substraten während der ganzen Abscheidung weiter ansteigt, was als Indikator für einen überlagernden Prozess verstanden werden kann.

4.1.3 Nitratbasierte Abscheidung

Die zuvor gesammelten Erfahrungen werden auf ein nitratbasiertes System übertragen um festzustellen, ob es hier zu Unterschieden in Morphologie und Beschichtung kommt. Der Versuchsaufbau kann Kapitel 3 entnommen werden. Neben einer anderen Abscheidelösung und einem anderen Gas, kommt bei dieser Abscheidung auch keine rotierende Scheibenelektrode mehr zum Einsatz, da nitratbasierte Abscheidungen aus ruhenden Lösungen zu besseren Ergebnissen führten [14, 42]. Hierzu wurden sowohl Abscheidungen bei einem Potential von -1060 mV, was sich schon bei der sauerstoffbasierten Abscheidung bewährt hat, als auch gepulste Abscheidungen durchgeführt. Zusätzlich wurde auch hier ein Potential von -960 mV gewählt. Als Vorbehandlung wurde, analog zu den Abscheidungen aus einem sauerstoffbasierten System, die Kombination aus 2-minütigem Ätzen in HCl mit anschließender Zinkatbehandlung für 2 Minuten gewählt. Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der nitratbasiert abgeschiedenen Zinkoxidfilme sind in Abbildung 30 zu finden.

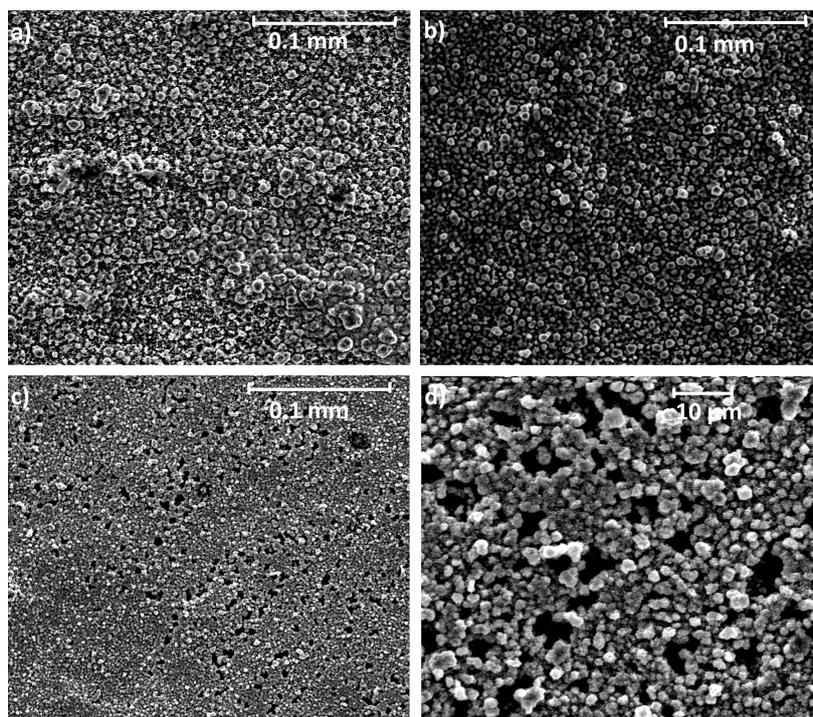


Abbildung 30: REM-Aufnahmen von nitratbasiert abgeschiedenen Zinkoxidfilmen bei -1060 mV (a), -960 mV (b), gepulst zwischen -1060 mV und -860 mV (c), sowie eine Vergrößerung des gepulst abgeschiedenen Zinkoxidfilms (d). Die Substrate wurden durch die Kombination aus zwei-minütigen Ätzen in HCl mit anschließender Zinkatbehandlung für 2 Minuten vorbehandelt.

Auf den ersten Blick wirken die Filme, die bei -1060 mV und -960 mV vs Ag/AgCl abgeschieden wurden, von der Homogenität der Bedeckung genauso gut, wie die Filme die aus einem sauerstoffbasierten Abscheidesystem abgeschieden wurden. Werden die Formen der Zinkoxidkörner jedoch genauer betrachtet, so ist erkennbar, dass diese nicht, vor allem für den bei -1060 mV abgeschiedenen Zinkoxidfilm, so gleichmäßig sind wie die, die sauerstoffbasiert abgeschieden wurden. Es sieht aus als hätte sich eine Vernetzung der einzelnen Zinkoxidkörner gebildet, da zwischen diesen Vernetzungen vereinzelt freiliegendes Aluminium zu erkennen ist. Dieser Effekt ist für den Zinkoxidfilm der bei -960 mV abgeschieden wurde nicht so deutlich erkennbar. Allerdings sind auch hier zwischen den Zinkoxidkörnern dunkle Stellen zu erkennen, an denen keine Bedeckung der Aluminiumoberfläche mit Zinkoxid statt gefunden hat. Auch die Größe der abgeschiedenen Zinkoxidkörner entspricht in etwa der Größe derer, die sich bei der sauerstoffbasierten Abscheidung ausbilden.

Oft kann die Verwendung von gepulsten Abscheidungen bei der Deposition von porösem Zinkoxid zu verbesserten Ergebnissen in Bezug auf die Morphologie der abgeschiedenen Substanz, ihres Verunreinigungsgehalts oder der Haftung am Substrat führen als potentiostatische Abscheidungen [100]. Daher wurden zusätzlich noch potentiodynamische Abscheidungen durchgeführt. Hierbei wurde zwischen einem Potential von -1060 mV und -860 mV gepulst. Die Dauer der einzelnen Impulse betrug 0,5 s. Werden nun die REM-Aufnahmen der so hergestellten porösen Zinkoxidfilme (Abbildung 30 c und d) mit denen verglichen, die potentiostatisch hergestellt wurden, so fällt auf, dass sich hier ein relativ gleichmäßiger Zinkoxidfilm ausgebildet hat, der an einigen Stellen jedoch durch Löcher unterbrochen wird, an denen das Substratmaterial frei liegt. Zusätzlich sind die Zinkoxidkörner nur etwa halb so groß wie die, die durch eine potentiostatische Abscheidung entstanden sind. Die so abgeschiedenen Zinkoxidfilme wirken in ihrer Morphologie homogener als die, die bei einem festen Potential abgeschieden wurden.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass es mit Hilfe der nitratbasierten Abscheidung möglich ist, homogene und gleichmäßige Zinkoxidfilme herzustellen. Die potentiostatisch hergestellten Filme unterscheiden sich nur durch eine ein wenig inhomogenere Morphologie zu denen, die sauerstoffbasiert hergestellt wurden. Durch die Durchführung gepulster Abscheidungen, kann die Morphologie der Filme verbessert werden. Zusätzlich wird hierdurch die Größe der Zinkoxidkörner, gegenüber den potentiostatisch hergestellten, in etwa halbiert.

Die Herstellung poröser Zinkoxidfilme aus einem nitratbasierten System führte zu keinen signifikanten Verbesserungen gegenüber denen, die sauerstoffbasiert abgeschieden wurden. Daher wird an der sauerstoffbasierten Abscheidung festgehalten.

4.2 Außenstromlose Abscheidungen auf Aluminium

Bedingt durch einen apparativen Wechsel wurden bei der Variation des Abscheidopotentials statt geplante $-1,160\text{ V}$ in einem Experiment nur $-1,160\text{ mV}$ angelegt. Die so abgeschiedenen Zinkoxidfilme wirkten nach der Abscheidung sehr gleichmäßig und homogen. Auch die Färbung durch den Xanthen-Farbstoff EosinY ist sehr gleichmäßig (siehe Abbildung 31).



Abbildung 31: Poröser Zinkoxid/EosinY-Film auf in Zinkatbeize vorbehandelten Aluminiumsubstrat. Die Abscheidung erfolgte bei einem Potential von $-1,160\text{ mV}$ vs. Ag/AgCl für 30 Minuten.

Da eine Abscheidung von Zinkoxid bei einem Potential von nur -1 mV vs. Ag/AgCl möglich war, führte dies zu dem Schluss, dass poröses Zinkoxid auch abgeschieden werden sollte, wenn kein zusätzliches Potential von außen angelegt wird. Dazu wurde die Arbeitselektrode mit der Gegenelektrode entsprechend der Beschreibung in Kapitel 3 kurzgeschlossen. Die Kontrolle der Abscheidedauer erfolgt mit Hilfe einer Stoppuhr.

Die Durchführung der außenstromlosen Abscheidungen erfolgte auf zwei unterschiedliche Arten: Zum einen wurden die Aluminiumsubstrate nur durch Ätzen in HCl vorbehandelt und anschließend mit der Zinkgegenelektrode kurzgeschlossen, zum anderen erfolgte eine Vorbehandlung der Substrate durch die Kombination aus Ätzen in HCl mit anschließender Behandlung in Zinkatbeize. Durch eine Bestimmung des Potentials bei offenen Klemmen, für Abscheidungen auf nur in HCl vorbehandelten Aluminiumsubstraten, konnte festgestellt werden, dass sich durch die Verbindung zwischen Arbeitselektrode und Gegenelektrode eine Potentialdifferenz von $\sim -960\text{ mV}$ einstellt, was genau dem bestgeeigneten Abscheidopotential entspricht. Die Untersuchung mit dem Rasterelektronenmikroskop ergab, dass sich die so abgeschiedenen Zinkoxidfilme in der Güte ihrer Morphologie und Bedeckung der Substratoberfläche nicht von jenen unterscheiden, die bei einem Potential von -960 mV vs. Ag/AgCl und einer vorangegangenen Vorbehandlung in Zinkatbeize abgeschieden wur-

den. Vergleiche dieser Proben mit elektrochemisch hergestellten Filmen, die auf eine identische Weise vorbehandelt wurden, ergaben, dass es durch die außenstromlose Abscheidung möglich ist homogenere Filme herzustellen, als dies bei der elektrochemischen Abscheidung auf Proben, die nicht mittels Zinkatbeize vorbehandelt wurde, möglich war. Versuche, bei denen statt einer Zink- eine Platin-Gegenelektrode verwendet wurde zeigten, dass hier nur ganz wenig Zinkoxid abgeschieden wurde. Dies lässt den Schluss zu, dass neben der Potentialdifferenz zwischen Arbeits- und Gegenelektrode die Verwendung von Zink als Gegenelektrodenmaterial notwendig ist, um auf nicht in Zinkatbeize vorbehandelten Aluminiumsubstraten gleichmäßige und homogene Filme zu erhalten. Der hier ablaufende Prozess beruht im Wesentlichen auf der Auflösung von Zink, wobei Zink als Elektronenquelle für die Hydroxidbildung mit anschließender Zinkoxidausfällung dient. Die Reaktionsgleichungen und die genaue Beschreibung dieses Prozesses können Kapitel 4.3 entnommen werden. Neben den oben beschriebenen außenstromlosen Abscheidungen auf in HCl vorbehandelten Aluminiumsubstraten, wurden Abscheidungen auf Aluminiumsubstraten durchgeführt, die durch eine Kombination aus Ätzen in HCl mit anschließender Zinkatbeize vorbehandelt wurde, durchführt. Die nachfolgende Abbildung 32 zeigt die zugehörigen REM-Bilder dies Proben, die in Kurzschluss-Schaltung abgeschieden wurden, in zwei verschiedenen Vergrößerungen. In der Übersichtsaufnahme ist erkennbar, dass das poröse Zinkoxid gleichmäßig das Aluminiumsubstrat bedeckt und keine Risse oder Unebenheiten in der Morphologie erkennbar sind. Die Größe der Zinkoxidkörner entspricht ebenfalls derer, die durch die elektrochemische Abscheidung entstanden sind. Dies lässt den Schluss zu, dass die Potentialdifferenz, die sich zwischen Arbeits- und Gegenelektrode einstellt, gut geeignet ist, um die Abscheidung von porösem Zinkoxid zu ermöglichen.

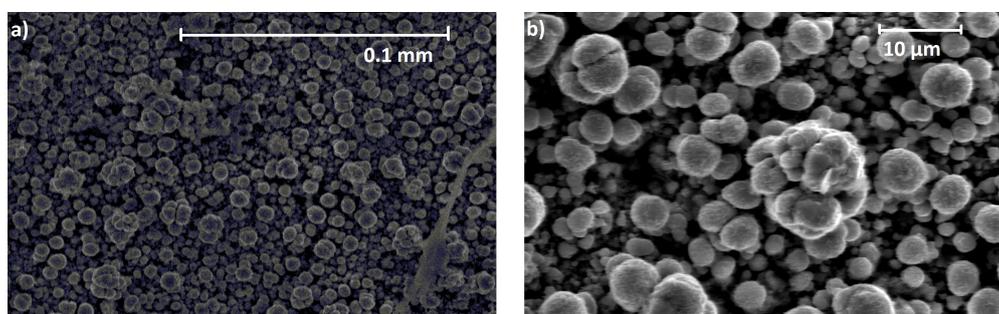


Abbildung 32: REM-Aufnahmen eines außenstromlos abgeschiedenen porösen Zinkoxidfilms, als Übersicht (a) und in größerer Vergrößerung (b). Die Vorbehandlung erfolgte durch die Kombination aus Ätzen in HCl und anschließender Zinkatbeize.

4.3 Stromlose Abscheidungen auf Aluminium

Im vorangegangenen Abschnitt wurde erläutert, dass es möglich ist poröses Zinkoxid außenstromlos auf in Zinkatbeize vorbehandelten Aluminiumsubstraten oder auf in HCl geätzten Aluminiumplättchen abzuscheiden. Um die Abscheidung auf Aluminiumsubstraten, die nur in HCl vorbehandelt wurden, zu ermöglichen, ist der Einsatz einer Zink-Gegenelektrode zwingend notwendig. Dies führt zu dem Schluss, dass es bei dieser Reaktion zu einer Auflösung von Zink an der Zink-Gegenelektrode kommen muss und durch die Reduktion von Sauerstoff Zinkoxid an der Aluminium-Arbeitslektrode abgeschieden wird [101]:



Als Konsequenz aus (23)-(26) sollte es möglich sein stromlose Abscheidungen auf Aluminiumsubstraten durchzuführen, die zuvor in Zinkatbeize behandelt wurden, um eine Zinkschicht aufzubringen. Eine Gegenelektrode oder elektrische Kontaktierung wird in diesem Fall nicht mehr benötigt.

4.3.1 Einfluss der Vorbehandlung/ Zinkatzeit

Die stromlose Abscheidung von porösem Zinkoxid wird auf mit Zink beschichteten Aluminiumsubstraten durchgeführt. Um eine optimale Bedeckung der Aluminiumoberfläche mit Zink zu erreichen ist es notwendig, diese für eine bestimmte Zeit in Zinkatbeize zu behandeln. Kapitel 4.1.1 hat sich intensiv mit der Vorbehandlung der Aluminiumsubstrate durch die Zinkatbeize befasst. Daher ist auch bekannt, dass für eine optimale Beschichtung der Aluminiumoberfläche Zinkatzeiten von mindestens 120 s gewählt werden sollten, wobei eine weitere Erhöhung der Zinkatzeit zu keiner besseren Abdeckung der Oberfläche mit Zink führt, lediglich die Größe der Zinkkörper wird gleichmäßiger. Um den Einfluss der aus der Vorbehandlung abgeschiedenen Zinkschicht auf die Abscheidung von porösem Zinkoxid zu testen, wurden stromlose Abscheidungen auf unterschiedlich lange vorbehandelten Substraten durchgeführt. Abbildung 33 zeigt die Rasterelektronenmikroskopaufnahmen dieser Proben.

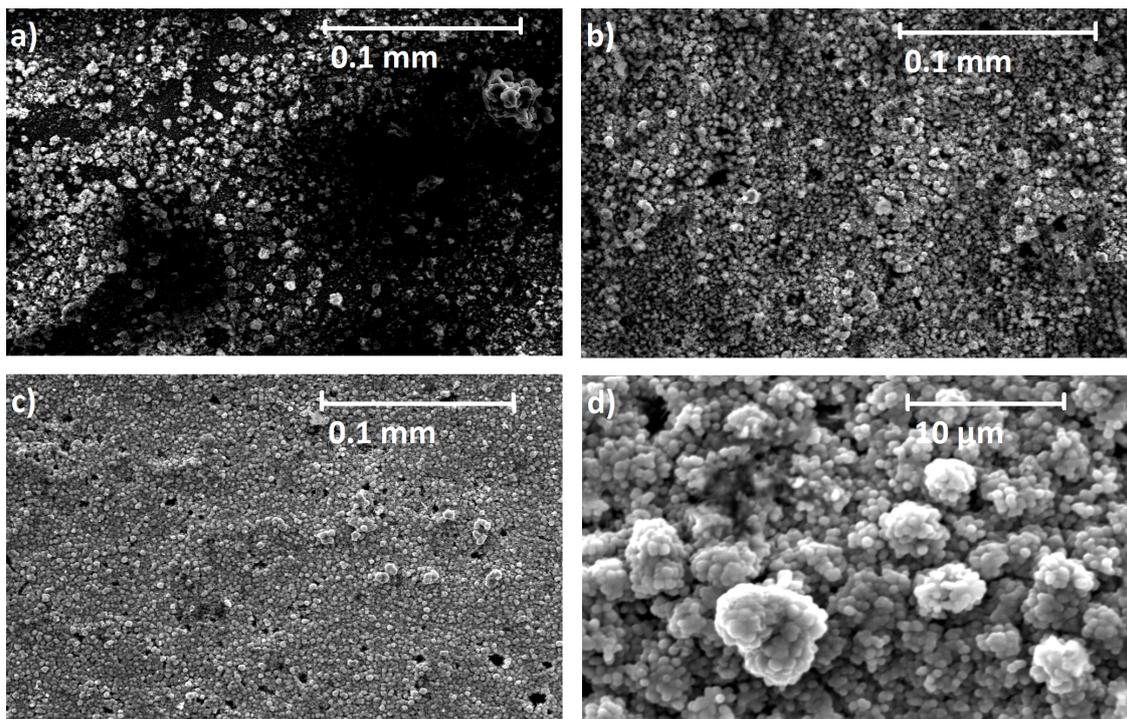


Abbildung 33: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von stromlos gewachsenen Zinkoxidfilmen auf Aluminiumsubstraten, die zuerst in HCl geätzt wurden und dann in Zinkatbeize vorbehandelt für 10 s (a), 60 s (b), 300 s ((c) und (d)).

Anhand der REM-Aufnahmen ist deutlich erkennbar, dass der Zinkoxidfilm auf der Probe, die für 10 s in Zinkatbeize vorbehandelt wurde (Abbildung 33 a), nicht gleichmäßig und homogen gewachsen ist. Es ist an vielen Stellen freiliegendes Aluminium erkennbar. Eine Behandlung der Probe für 60 s (Abbildung 33 b) in Zinkatbeize führt immer noch zu einem recht inhomogenen Wachstum des Zinkoxidfilms, wobei deutlich zu erkennen ist, dass die Substratoberfläche nahezu vollständig bedeckt ist. Anhand der Abbildungen c) und d) für Filme, die für 300 s in Zinkatbeize vorbehandelt wurden, wird deutlich, dass es mit Hilfe der stromlosen Abscheidung möglich ist, homogene und gleichmäßig gewachsene Zinkoxidfilme herzustellen. Um eine möglichst gleichmäßige und homogene Bedeckung der Substratoberfläche zu erhalten ist es also weiterhin notwendig, eine möglichst homogene Zinkschicht aus der Vorbehandlung aufzubringen. Daher sind Zinkatzeiten von mindestens 120 s zu wählen. Abbildung 33 d zeigt eine Vergrößerung der abgeschiedenen Zinkoxidkörner. Hier kann wieder die typische blumenkohlartige Struktur erkannt werden, die poröses Zinkoxid bei der Abscheidung in Gegenwart von EosinY einnimmt [20]. Das bedeutet, dass dieses Wachstum in Gegenwart des Strukturdirigenten nicht nur für elektrochemische, son-

dern auch für die stromlosen Abscheidungen gültig ist. Desweiteren fällt auf, dass die einzelnen Zinkoxidkörner, die die größere Struktur bilden, in etwa eine Größe von 1 μm haben. Damit besitzen die stromlos abgeschiedenen Zinkoxidkörner nur etwa ein Viertel der Größe derer, die elektrochemisch abgeschieden wurden. Ein identisches Verhalten konnte für die elektrochemische Abscheidung auf FTO beobachtet werden. Hier wurden von der Gruppe um Yoshida et al. [102] Vorbehandlungen für die elektrochemische Abscheidung von Zinkoxid auf FTO Substraten untersucht. Neben der Untersuchung der Aktivierung der FTO Substrate (Vergleich Kapitel 3) erfolgte eine elektrochemische Abscheidung von Zink auf der Substratoberfläche. Bei einem Vergleich der Vorbehandlungsmethoden für die Zinkoxidabscheidung kristallisierte sich heraus, dass eine vorangegangene Zinkabscheidung eine geeignete Alternative zu Aktivierung der FTO Oberfläche ist und ebenfalls in Morphologie und Textur homogene Zinkoxidfilme lieferte. Jedoch konnte auch hier beobachtet werden, dass die Größe der Zinkoxidpartikel, die auf Substraten abgeschieden wurden, bei denen zuvor eine Bekeimung mit Zink erfolgte, wesentlich kleiner ist als die, die für ZnO gefunden wurde, was auf aktivierten Substraten abgeschieden wurde. Abbildung 34 zeigt die Abhängigkeit der gemittelten stromlos aufgewachsenen Zinkoxidfilmdicke von der durch die Vorbehandlung aufgewachsenen gemittelten Zinkdicke.

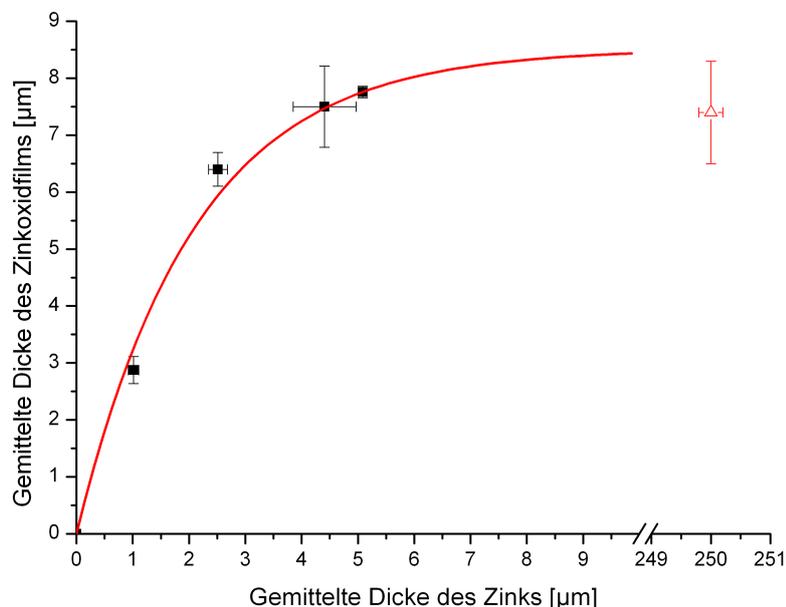


Abbildung 34: Abhängigkeit der gemittelten porösen Zinkoxidfilmdicke nach einem stromlosen Wachstum für 1 h von der gemittelten Dicke der Zinkschicht aus der Zinkatvorbehandlung.

In der Grafik ist erkennbar, dass zu Beginn die Dicke des Zinkoxidfilms nahezu proportional zur Dicke der Zinkschicht wächst. Dieses Wachstum endet allerdings in der Ausbildung eines Sättigungswertes der Zinkoxidfilmdicke von 8 μm . Eine weitere Erhöhung der Vorbehandlungszeit und damit der Dicke der Zinkschicht, resultiert in keiner dickeren Zinkoxidschicht. Da durch die Vorbehandlung nur etwa 5 μm Zinkfilm aufgebracht werden können, konnten hier keine weiteren Messwerte bestimmt werden. Um eine nahezu unendliche Zinkschicht zu simulieren, wurden stromlose Abscheidungen auf reinem Zinkblech durchgeführt. Eine Vorbehandlung dieser Zinkbleche ist nicht notwendig, jedoch kann die Homogenität des abgeschiedenen Zinkoxidfilms durch die Vorbehandlung der Zinkbleche für 2 Minuten in 1:1 verdünnter HCl positiv beeinflusst werden. Die Bestimmung der Filmdicke des stromlos auf Zinkblechen abgeschiedenen Zinkoxids resultierte in einem Wert von ebenfalls etwa 8 μm (Dreieck in Abbildung 34). Das bedeutet, dass eine nahezu unendliche Menge an zu Verfügung stehendem Zink zu der Ausbildung der identischen Schichtdicke führt, wie eine durch die Zinkatbeize verfügbare Menge von Zink von etwa 5 μm . Für stromlose Abscheidungen von 1 Stunde stellt sich daher ein Sättigungswert von 8 μm ein, der auch nicht durch eine größere Menge von verfügbarem Zink überschritten werden kann. Damit sicher gestellt ist, dass wirklich Zinkoxid abgeschieden wurde, wurde eine Identifizierung der abgeschiedenen Spezies mittels XRD durchgeführt (Abbildung 35). Es ist deutlich erkennbar, dass nur Aluminium und Zinkoxid detektiert werden konnten. Dies hat zwei grundlegende Bedeutungen:

1. Durch die stromlose Abscheidung ist es möglich poröses Zinkoxid herzustellen, ohne dass sich hierbei unerwünschte Nebenprodukte bilden. Dadurch ist die stromlose Abscheidung genauso gut und verlässlich steuerbar wie die elektrochemische Abscheidung von porösem Zinkoxid.
2. Mittels der XRD Messung konnten nur Aluminium und Zinkoxid identifiziert werden. Dies bedeutet, dass das Zink, welches zuvor in der Vorbehandlung auf der Aluminiumoberfläche aufgebracht wurde, im Laufe der stromlosen Zinkoxidausscheidung vollständig aufgebraucht und umgesetzt wurde, sodass sich nur noch Zinkoxid auf dem Aluminium befindet. Würde sich ein Zinkfilm zwischen Aluminium und Zinkoxid befinden, so wäre dieser in der Messung detektiert worden.

Zusätzlich fällt auf, dass das stromlos abgeschiedene Zinkoxid vorzugsweise in Richtung der c -Achse wächst, dies ist durch die Dominanz des (002)-Peaks in Abbildung 35 erkennbar. Diese Orientierung des porösen Zinkoxids ist typisch für eine

elektrochemische Abscheidung in Gegenwart von EosinY [20]. Das bedeutet, dass das stromlos hergestellte poröse Zinkoxid, sowohl in Struktur als auch in Ausrichtung, dem sehr ähnlich ist, welches elektrochemisch hergestellt wurde. Durch eine Betrachtung der zugehörigen Reaktionsgleichungen für die elektrochemische Abscheidung und die stromlose Abscheidung, wird deutlich, dass die Ausfällung von Zinkoxid (Vergleich (3) und (25)), welche zu einer Abscheidung auf der Aluminiumoberfläche führt, für beide Reaktionstypen identisch ist. Lediglich eine etwas stärkere Ausprägung der (100) und (101) Peaks lässt einen leichten Unterschied in der Orientierung der abgeschiedenen Zinkoxidfilme erahnen. Diese Unterschiede können dadurch erklärt werden, dass es bei der stromlosen Abscheidung durch die Auflösung von Zink aus der Vorbehandlung zu einer Veränderung der Zn^{2+} -Konzentration kommt, was eine Veränderung der Orientierung des Zinkoxidwachstums bewirkt. Dieser Effekt konnte bereits in elektrochemischen Abscheidungen beobachtet werden [103, 43]. Hierbei wurden die Zinkionenkonzentrationen kontinuierlich verändert und die Auswirkungen auf den abgeschiedenen Zinkoxidfilm dokumentiert.

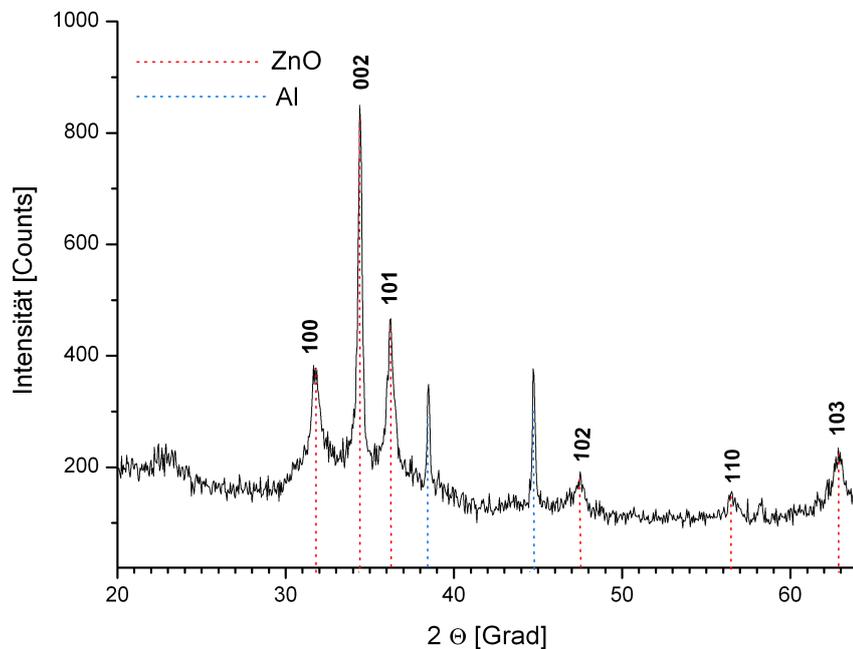


Abbildung 35: XRD-Spektrum einer stromlos für eine Stunde hergestellten Zinkoxidschicht auf in Zinkatbeize für 300 s vorbehandeltem Aluminium.

4.3.2 Variation der Abscheidezeit

Im vorangegangenen Abschnitt wurde die Abhängigkeit der Zinkoxidfilmdicke von der Menge von verfügbarem Zink betrachtet. Da eine nahezu unendliche Zinkmenge nicht zur Ausbildung von dickeren Zinkoxidfilmen als $8\ \mu\text{m}$ führte, soll in dem nun folgenden Abschnitt die Abhängigkeit der Zinkoxidfilmdicke von der Abscheidezeit untersucht werden. Hierbei ist besonders von Interesse, ob längere Abscheidezeiten zu dickeren Zinkoxidfilmen führen. Hierzu wurden alle Proben für 300 s in Zinkatbeize vorbehandelt. So kann sicher gegangen werden, dass der Sättigungswert von $5\ \mu\text{m}$ für die Zinkschicht vorhanden ist. Anschließend erfolgte die stromlose Abscheidung von porösem Zinkoxid in der Gegenwart von EosinY für verschiedene Zeiten. Abbildung 36 zeigt die Entwicklung der Zinkoxidfilmdicke mit der Zeit.

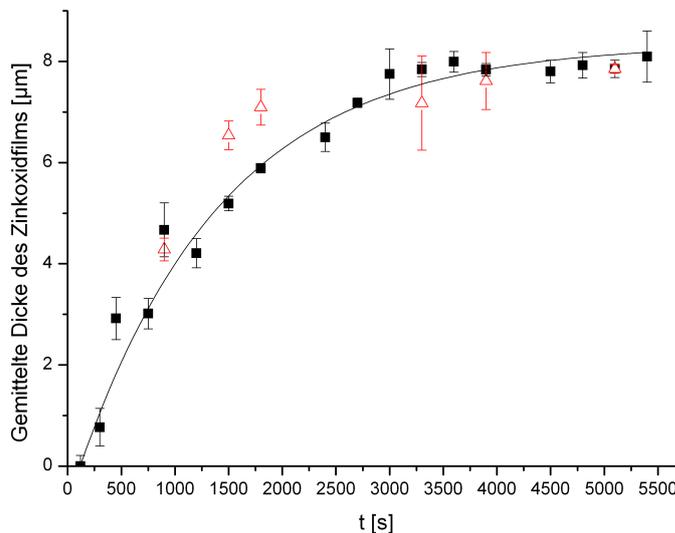


Abbildung 36: Abhängigkeit der Zinkoxidfilmdicke von der Abscheidezeit für die stromlose Abscheidung auf Aluminium (Quadrate) und Zink (Dreiecke). Alle verwendeten Proben wurden erst in HCl geätzt und anschließend für 300 s in Zinkatbeize vorbehandelt.

Zu Beginn ist erkennbar, dass die Dicke des Zinkoxidfilms proportional mit ansteigender Abscheidezeit zunimmt. Ab einer Abscheidezeit von etwa einer Stunde geht die Dicke der Zinkoxidschicht in einen Sättigungswert von $8\ \mu\text{m}$ über. Auch längere Abscheidezeiten können nicht zu einer Überschreitung dieses Wertes führen. Um auszuschließen, dass bei mehr zur Verfügung stehendem Zink aus der Vorbehandlung und längeren Abscheidezeiten die Zinkoxidschicht dicker als $8\ \mu\text{m}$ wird, wurden zusätzlich Abscheidungen auf Zinkblechen durchgeführt, auch hier wurden

die Abscheidezeiten variiert. Die resultierenden Werte für die Zinkoxidfilmdicken auf Zinksubstraten sind als Dreiecke in Abbildung 36 dargestellt. Es ist deutlich erkennbar, dass die Entwicklung der Kurve für beide Substratmaterialien im Rahmen der Messwertgenauigkeit identisch ist. Die Abscheidungen auf Zinksubstraten für längere Abscheidezeiten resultieren ebenfalls in einem Sättigungswert von 8 μm . Das bedeutet, dass weder eine größere Menge an zur Verfügung stehendem Zink, noch verlängerte Abscheidezeiten zu einer dickeren Zinkoxidschicht als 8 μm führen. Werden vor allem sehr niedrige Abscheidezeiten betrachtet, so fällt auf, dass die Abscheidung von porösem Zinkoxid erst nach etwa 2 Minuten startet. In der Zeit davor wird auf den vorbehandelten Aluminiumsubstraten kein Zinkoxid abgeschieden. Diese Verzögerung kann dadurch erklärt werden, dass einige Zeit benötigt wird, bevor die Elektrolytlösung mit Zn^{2+} und $(\text{OH})^-$ Ionen übersättigt ist. Die Konzentration von Zn^{2+} in der Lösung, wird durch die Auflösung von Zink an der Substratoberfläche leicht erhöht. Die Erhöhung der $(\text{OH})^-$ Konzentration wird durch die Reduktion von Sauerstoff an der Substratoberfläche ausgelöst, übersteigt den Konzentrationsanstieg von Zn^{2+} um mehrere Größenordnungen und ist somit der ausschlaggebende Faktor. Zusätzlich führt eine Diffusion der Ionen weg von der Substratoberfläche dazu, dass sich erst eine Übersättigung der Elektrolytlösung mit den benötigten Ionen ausbilden muss, bevor die Zinkoxidabscheidung startet, zusätzlich wird die Übersättigung benötigt, um eine akzeptable Keimbildungswahrscheinlichkeit zu erreichen. Dies führt in dem vorliegenden Fall zu einer verzögerten Startzeit der stromlosen Abscheidung. Die Untersuchung der Morphologien der Filme ergab, dass auch das auf reinem Zink abgeschiedene poröse Zinkoxid sich nicht von dem unterscheidet, welches stromlos auf vorbehandelten Aluminiumsubstraten abgeschieden wurde (Vergleich Abbildung 37).

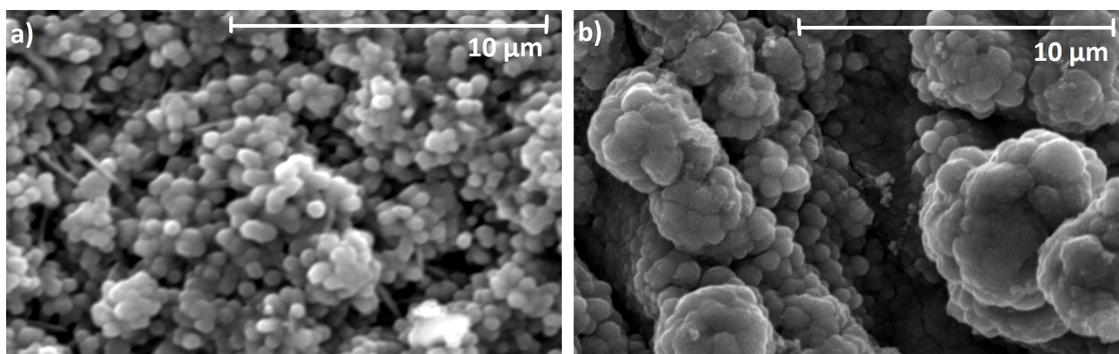


Abbildung 37: REM-Aufnahmen von porösen Zinkoxidfilmen auf Aluminium (a) und auf Zink (b). Die stromlose Abscheidung erfolgte jeweils für 60 Minuten.

Anhand der Rasterelektronenmikroskopaufnahme der Zinkoxidschicht, die auf reinem Zink abgeschieden wurde, ist ersichtlich, dass sich Risse in der porösen Zinkoxidschicht befinden, was bei Aluminium nicht beobachtet werden konnte. Dies ist dadurch bedingt, dass die Abscheidungen auf 0,25 mm dicken Zinkblechen durchgeführt wurden, die aufgrund ihrer relativ geringen Dicke recht flexibel sind und sich teilweise bei dem Abziehen der Klebmaske verbiegen. Dies konnte bei Aluminiumsubstraten nicht beobachtet werden, da diese aus 1 mm dickem Blech bestehen. Zusätzlich ist erkennbar, dass sich die Größe der Zinkoxidkörner, die stromlos auf Zink abgeschieden wurde, von denen unterscheidet, die stromlos auf in Zinkatbeize vorbehandeltem Aluminium hergestellt wurden. Um eine bessere Haftung auf der Zinkoberfläche zu gewährleisten, wurden die Zinkbleche zuvor in 1:1 mit bideionisiertem Wasser verdünnten HCl für 2 Minuten vorbehandelt. Die Größe der Zinkoxidkörner auf Zinksubstraten entspricht der Größe derer, die elektrochemisch auf Aluminium abgeschieden wurden und sind somit viermal so groß wie die stromlos auf Aluminiumsubstraten erzeugten ZnO-Körner. Dies kann dadurch begründet werden, dass durch die Zinkatbeize feiner kristalliner Zink auf der Aluminiumoberfläche abgeschieden wurde, als es durch die Erzeugung von Zinkblechen möglich ist. Wird zusätzlich eine Übersichtsaufnahme des ZnO-Films auf Zink erstellt (Abbildung 38 a), so ist ersichtlich, dass sich bei der Zinkoxidabscheidung auf Zinksubstraten an einigen Stellen eine völlig andere Struktur des Zinkoxidfilmes ergibt, als dies bei Aluminium beobachtet werden konnte. Das poröse Zinkoxid ist hier entlang von Rillen im Zink gewachsen, die durch einen Walzprozess bei der Herstellung des Zinkbleches entstanden sind (Abbildung 38 b).

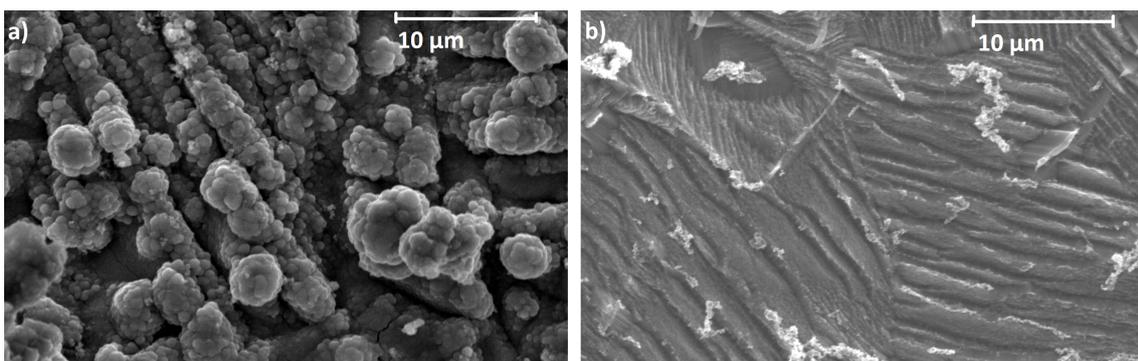


Abbildung 38: REM-Übersichtsaufnahmen von stromlos für 60 Minuten abgeschiedenen porösem Zinkoxid auf Zink (a) und von einem reinem Zinkblech mit durch einen Walzprozess entstandenen Rillen (b).

Dabei beginnt das Wachstum des porösen Zinkoxids hauptsächlich auf den höchsten Punkten der Rillen und wächst an diesen entlang [104, 105]. Dadurch entsteht

der Eindruck einer stäbchenförmigen Struktur des ZnO. Der tieferliegende Bereich dazwischen wird nicht überwachsen, wodurch es aussieht, als würden sich Gräben zwischen den einzelnen Zinkoxidstäbchen befinden. Trotz dieser außergewöhnlichen Wachstumsstruktur kann in Abbildung 38 a wieder die typische blumenkohlförmige Struktur des porösen ZnO/EosinY-Films beobachtet werden.

4.3.3 Temperaturvariation

Nachdem im vorherigen Abschnitt durch eine Variation der Abscheidedauer oder eine höhere Menge an zur Verfügung gestelltem Zink versucht wurde, die Grenze von $8\ \mu\text{m}$ für die Dicke des abgeschiedenen Zinkoxidfilms zu überschreiten, befasst sich dieser Abschnitt mit einer Variation der Temperatur um zu testen, ob es hierdurch möglich ist, dickere Zinkoxidfilme abzuscheiden. Hierfür wurden, zusätzlich zu den zuvor bei 70°C untersuchten Abscheidungen, stromlose Abscheidungen bei Temperaturen von 80°C und 90°C betrachtet. Die Temperatur der Elektrolytlösung könnte zusätzlich einen großen Einfluss auf die Löslichkeit des molekularen Sauerstoffes haben. Bei einer Variation der Temperatur sollte daher sicher gestellt sein, dass die gleiche Menge Sauerstoff in der Elektrolytlösung gelöst wurde, um nicht noch einen zusätzlichen Parameter zu verändern. Abbildung 39 zeigt die Konzentration von gelöstem Sauerstoff in Wasser als Funktion der Temperatur.

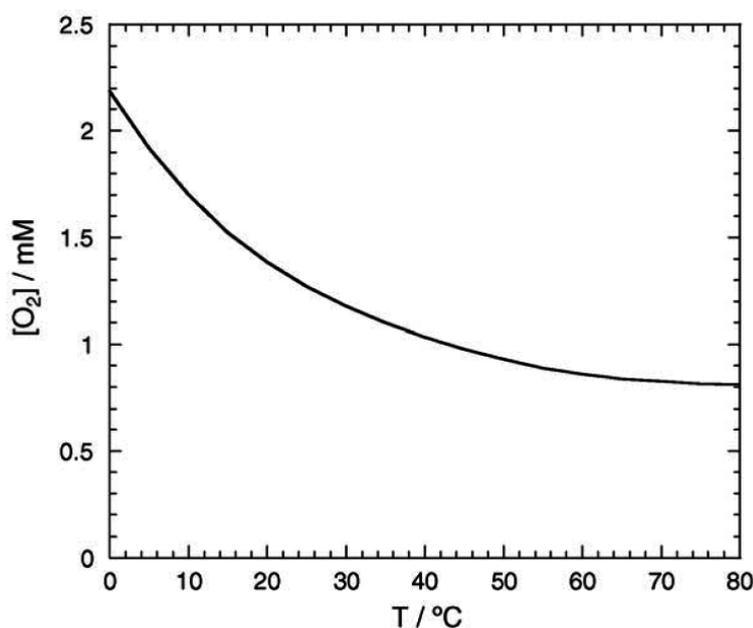


Abbildung 39: Einfluss der Temperatur auf die Löslichkeit von Sauerstoff in Wasser [48].

Anhand der obenstehenden Abbildung ist deutlich erkennbar, dass die Menge von in Wasser gelöstem Sauerstoff ab einer Temperatur von etwa 60 °C in einen Sättigungswert übergeht. Das bedeutet, dass auch für höhere Temperaturen nicht mehr Sauerstoff in der gleichen Menge Wasser gelöst werden kann, was bedeutet, dass sich bei einer Temperaturerhöhung die Gleiche Menge Sauerstoff im Gleichgewicht löst. Zuerst wurden die Abscheidungen bei einer Temperatur von 80°C untersucht und mit denen, die bei Standardbedingungen (70°C) durchgeführt wurden, verglichen. Dabei wurden mit Hilfe von Profilometrie die Filmdicken der abgeschiedenen Zinkoxidfilme bestimmt. Um eine Vergleichbarkeit zu den zuvor hergestellten Proben zu gewährleisten und eventuelle Unterschiede festzustellen, wurden alle stromlosen Abscheidungen auf Aluminiumsubstraten durchgeführt, die zuerst in HCl geätzt und anschließend für 300 s in Zinkatbeize vorbehandelt wurden. Bei den danach folgenden stromlosen Abscheidungen wurden zusätzlich die Abscheidezeiten variiert um beobachten zu können, ob sich Unterschiede in der Entwicklung der Zinkoxidfilmdicken herausbilden. Abbildung 40 zeigt den direkten Vergleich der Entwicklung der Zinkoxidfilmdicken in Abhängigkeit der Abscheidezeit für die 70°C (schwarze Quadrate) und 80°C (rote Dreiecke).

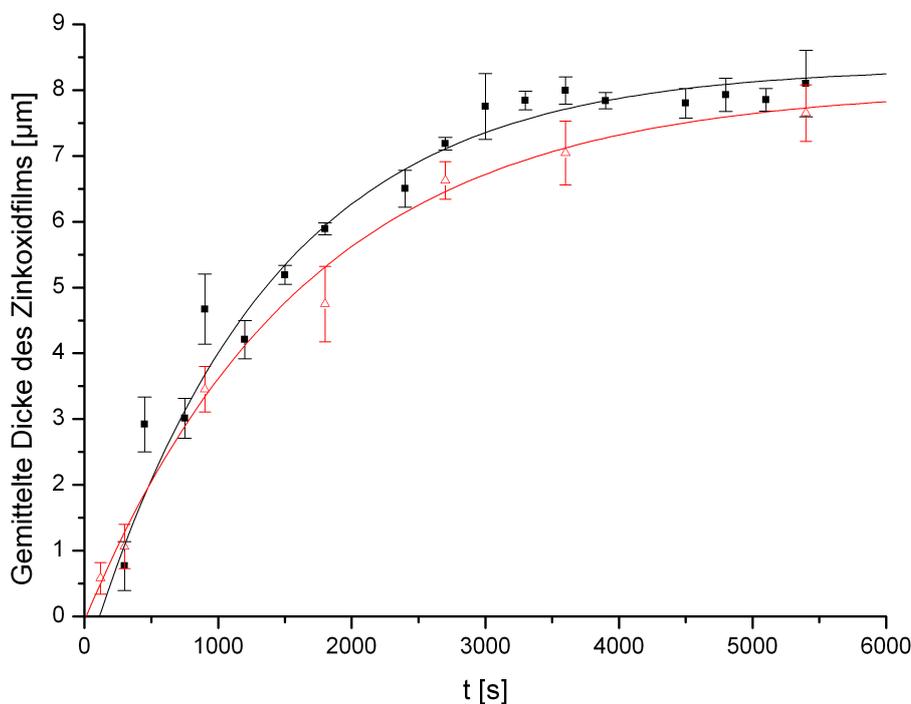


Abbildung 40: Abhängigkeit der Filmdicke des porösen Zinkoxids in Abhängigkeit der Abscheidezeit für 70°C (Daten wie in Abbildung 36, schwarze Quadrate) und 80°C (rote Dreiecke).

Werden die Entwicklungen der Zinkoxidfilmdicken für die Abscheidetemperaturen von 70°C und 80°C verglichen, so fällt auf, dass die Abscheidungen bei 80°C direkt starten, wohingegen die Abscheidungen bei 70°C erst nach einer Verzögerung von etwa 2 Minuten beginnen, wobei diese Abschätzungen vorsichtig zu betrachten sind, da beide Kurven im Rahmen der Messwertungenauigkeit weitgehend übereinstimmen. Bei 80°C bildet sich, bedingt durch die höhere Temperatur die Übersättigung direkt aus. Desweiteren fällt auf, dass die Kurve für Abscheidungen bei 80°C nur zu Beginn oberhalb der für 70°C liegt. Bei etwa 600 s schneiden sich die beiden Kurven und bei längeren Abscheidezeiten verläuft die Kurve sogar unterhalb derer für 70°C. Somit kann durch eine erhöhte Abscheidetemperatur auch keine dickere Zinkoxidfilmdicke als 8 µm erreicht werden. Der Kurvenverlauf unterscheidet sich, wenn überhaupt, nur durch die verzögerte Startzeit der Abscheidung bei 70°C. Wobei beide Kurven im Rahmen der Messwertungenauigkeiten sowohl in ihrem Verlauf als auch in der Ausbildung der Selbstlimitierung bei 8 µm übereinstimmen.

Da durch die Erhöhung der Abscheidetemperatur in der Entwicklung der Zinkoxidfilmdicken keine Unterschiede festgestellt werden konnten, wurden in einem nächsten Schritt Rasterelektronenmikroskopaufnahmen angefertigt, um eventuelle Unterschiede in der Morphologie zu detektieren. Abbildung 41 zeigt die REM-Aufnahmen der porösen Zinkoxidfilme, die bei 80°C abgeschieden wurden.

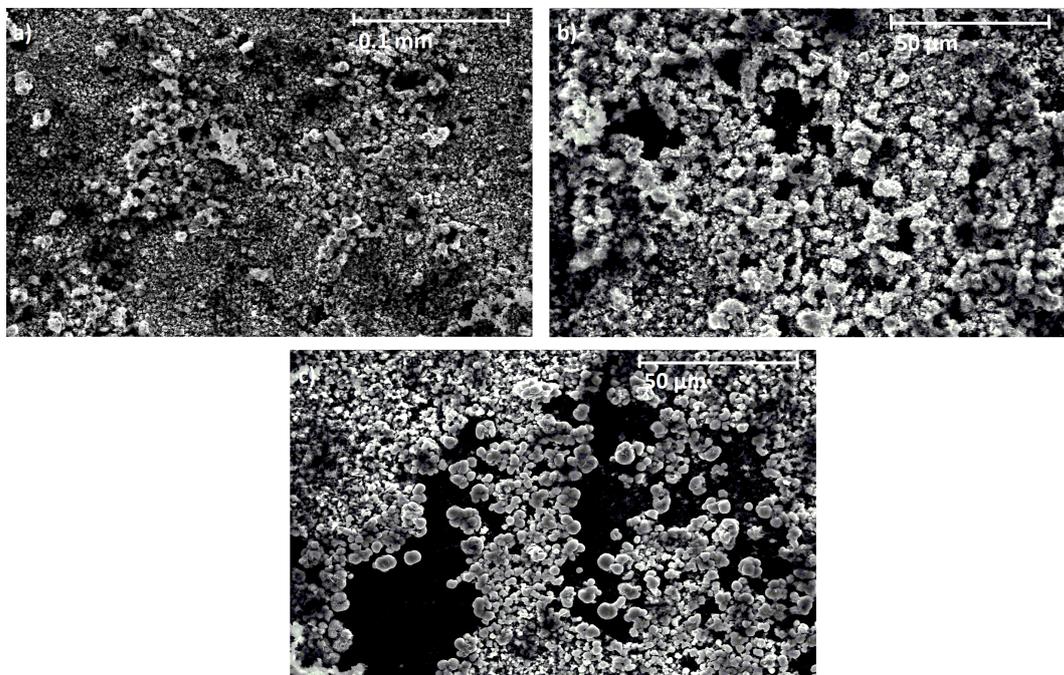


Abbildung 41: REM-Aufnahmen von porösem Zinkoxid in verschiedenen Vergrößerungen, Abscheidetemperatur 80°C. Die Abscheidungen erfolgten stromlos, nach vorangegangener Zinkatbehandlung.

Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopaufnahmen lässt sich leicht verstehen, warum die resultierende Sättigungsfilmstärke des porösen Zinkoxids, das bei 80°C hergestellt wurde, leicht unterhalb dessen liegt, welches bei 70°C abgeschieden wurde: Bereits in der Übersichtsaufnahme (Abbildung 41 a) ist erkennbar, dass leichte Inhomogenitäten in der Morphologie erkennbar sind. Die Bedeckung der Substratoberfläche wirkt ebenfalls ungleichmäßig. Dieser Eindruck kann mit Hilfe der Vergrößerungen (Abbildung 41 b und c) bestätigt werden. Im Gegensatz zu den Filmen die bei 70°C hergestellt wurden, ist hier freiliegendes Aluminium erkennbar. Zudem wirkt die Struktur des abgeschiedenen Zinkoxids nicht so gleichmäßig wie dies bei 70°C der Fall war. In Abbildung 41 b können zusätzlich zu der typischen körnerartigen Struktur des Zinkoxids längliche Kristalle beobachtet werden, was auf ein verändertes Wachstum des Zinkoxids bedingt durch die höhere Abscheidetemperatur hindeutet. Zur Absicherung des detektierten Trends, wurde zusätzlich eine weitere Erhöhung der Abscheidetemperatur auf 90°C durchgeführt. Bereits mit bloßem Auge war erkennbar, dass poröses Zinkoxid nur sehr inhomogen auf der Substratoberfläche abgeschieden werden konnte.

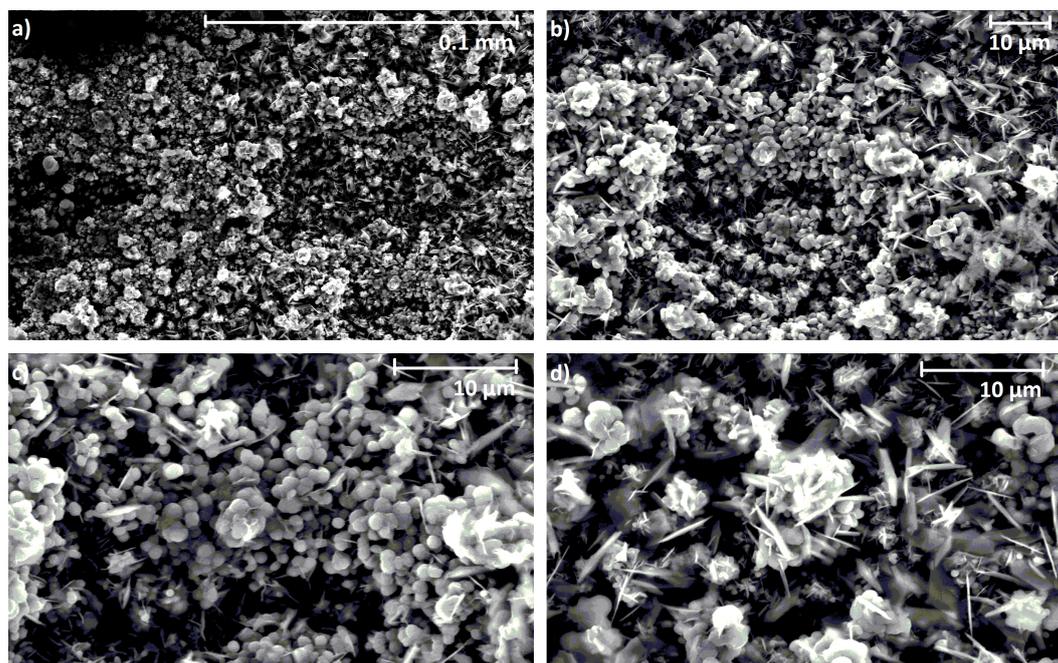


Abbildung 42: REM-Aufnahmen in unterschiedlichen Vergrößerungen von porösem Zinkoxid, stromlos abgeschieden bei 90°C.

Rasterelektronenmikroskopaufnahmen des bei 90°C abgeschiedenen porösen Zinkoxids in unterschiedlichen Vergrößerungen sind in Abbildung 42 zu finden. Bereits

anhand der Übersichtsaufnahme (Abbildung 42 a) ist erkennbar, dass durch eine Erhöhung der Abscheidetemperatur auf 90°C die Struktur des porösen Zinkoxids beeinflusst wird. Bei Abscheidungen bei 80°C waren nur vereinzelt längliche Kristalle erkennbar. Bei 90°C kann die Ausbildung dieser Kristallform vermehrt beobachtet werden. Diese Unterschiede in der Struktur bedingen ein inhomogenes Wachstum des Zinkoxids. Zusätzlich ist hier ebenfalls freiliegendes Aluminium vom Substratmaterial erkennbar. In den Vergrößerungen wird das inhomogene ZnO Wachstum noch verdeutlicht. Abbildung 42 d zeigt zusätzlich eine Vergrößerung der sich ausbildenden Kristalle. Mit Hilfe dieser Abbildung kann festgestellt werden, dass es sich nicht um stäbchenförmige Kristalle handelt, wie zuvor vermutet, sondern sich vielmehr eine sechseckige Kristallstruktur ausbildet. Eine Veränderung der Morphologie des abgeschiedenen Zinkoxids durch eine Erhöhung der Abscheidetemperatur konnte ebenfalls durch Goux et al. [48] für die elektrochemische Abscheidung von porösem Zinkoxid schon früher beobachtet werden. Dies stellt eine zusätzliche Parallele zwischen der elektrochemischen Abscheidung von porösem Zinkoxid zu der hier beschriebenen stromlosen Abscheidung dar.

Eine genauere Betrachtung von Abbildung 42 c zeigt, dass die Größe der Zinkoxidkörner auf etwa 1 µm abgeschätzt werden kann. Dies entspricht den Größen der Zinkoxidkörner, die stromlos bei 70°C abgeschieden wurden. Durch eine Erhöhung der Abscheidetemperatur konnte demnach weder der Sättigungswert von 8 µm für die Dicke des porösen Zinkoxids überschritten werden, noch war es möglich die Größe der stromlos hergestellten Zinkoxidkörner zu beeinflussen. Eine Erhöhung der Abscheidetemperatur hat eine sich ausbildende Inhomogenität der abgeschiedenen Zinkoxidschicht und deren Morphologie zur Folge, die freiliegendes Aluminium bedingt.

4.3.4 Einfluss der Zinkchlorid-Konzentration auf die stromlose Abscheidung

Zur Untersuchung des Einflusses der Zinkchloridkonzentration auf die stromlose Abscheidung von porösem Zinkoxid auf vorbehandelten Aluminiumsubstraten wurden, zusätzlich zu der als Standard verwendeten ZnCl₂-Konzentration von 5 mM, drei weitere Zinkchloridkonzentrationen gewählt: 10 mM, 25 mM und 50 mM. Jeweils 1 ml der Lösung wurden vor Start der Abscheidung dem auf 70°C erwärmten Elektrolyten hinzugefügt. Die Vorbehandlung der Substrate erfolgte analog wie zuvor für 2 Minuten in HCl und anschließend für 120 s in Zinkatbeize.

Die nachfolgende Abbildung zeigt zunächst Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der Proben bei ZnCl₂-Konzentrationen von 10 mM und 25 mM.

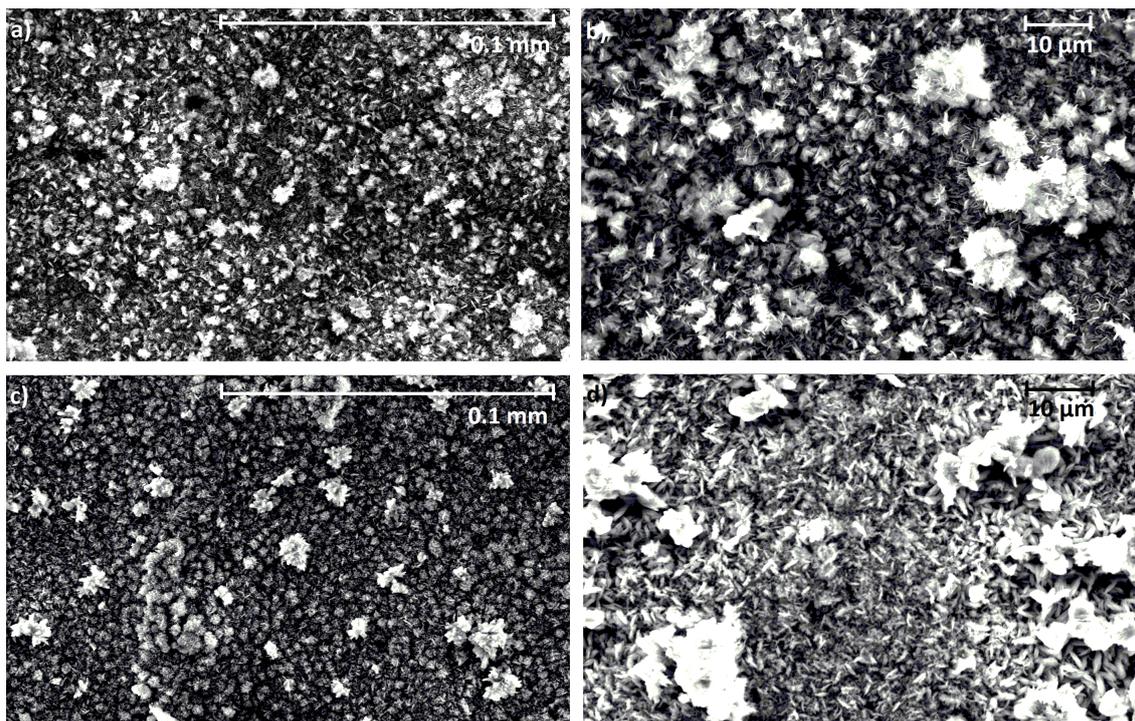


Abbildung 43: Abscheidungen bei variierten Zinkchloridkonzentrationen: 10 mM (a und b) und 25 mM (c und d). Die Durchführung der Abscheidungen erfolgte stromlos, nach vorangegangener Behandlung in Zinkatbeize.

Mit Hilfe der REM-Aufnahmen in Abbildung 43 ist deutlich erkennbar, dass sich die Struktur des abgeschiedenen Zinkoxids durch die Erhöhung der Zinkchloridkonzentration verändert hat. Aus der zuvor körnigen Struktur bilden sich plättchenförmige Kristalle aus (Abbildungen 43 b und d). Bei einer Erhöhung der ZnCl_2 -Konzentration auf 10 mM ist erkennbar, dass hier sowohl kornförmige, als auch plättchenförmige Kristalle beobachtet werden können (Abbildungen 43 a und b). Die Morphologie wirkt durch die Mischung der beiden Strukturen sehr inhomogen. Eine weitere Erhöhung der Zinkchloridkonzentration (Abbildungen 43 c und d) führt dazu, dass sich die plättchenförmigen Kristalle klarer ausbilden und die Oberfläche des abgeschiedenen Films somit wieder geordneter wirkt. Hier ist nur noch vereinzelt die für poröses Zinkoxid typische kornartige Struktur erkennbar. Der hauptsächliche Anteil des abgeschiedenen Films hat eine Plättchenstruktur. Bei beiden Filmen fällt auf, dass eine Erhöhung der ZnCl_2 Konzentration nichts an der Bedeckung der Oberfläche verändert. Die Substrate sind alle recht gleichmäßig bedeckt und freiliegendes Aluminium ist nur ganz vereinzelt zu erkennen.

Nachfolgend sind die Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen (Abbildung 44) der Filme zu finden, die bei hohen Zinkchloridkonzentrationen, 50 mM, abgeschieden wurden.



Abbildung 44: REM-Aufnahmen der stromlos abgeschiedenen Filme bei einer hohen Zinkchloridkonzentration von 50 mM. Die Vorbehandlung der Substrate erfolgte in Zinkatbeize.

Hier kommt es nur noch zur Ausbildung von sechseckigen Kristallen. Im Vergleich zu den stromlosen Abscheidungen die bei niedrigeren ZnCl_2 -Konzentrationen (Abbildung 43) durchgeführt wurden, sind hier keine körnerförmigen Kristalle mehr erkennbar, die die typische Struktur des porösen Zinkoxids aufweisen. Der abgeschiedene Film weist im Gegensatz zu den beiden anderen Filmen keine Inhomogenitäten in der Morphologie auf. Die Substratoberfläche ist homogen von hexagonalen Kristallen bedeckt und es ist kein freiliegendes Aluminium erkennbar. Wird die Vergrößerung näher betrachtet, so kann die Größe der Kristalle in etwa auf 1-2 µm im Durchmesser und 0,25 µm Dicke abgeschätzt werden. Für die elektrochemische Abscheidung von porösem Zinkoxid wurden in 1998 von Sophie Peulon und Daniel Lincot [43] bereits Variationen der Zinkchloridkonzentrationen während der Abscheidung durchgeführt. Für Filme, die bei hohen ZnCl_2 -Konzentrationen abgeschieden wurden, ergeben sich hier, in Textur und Morphologie, identische Struktu-

ren. Diese hexagonalen Kristalle konnten als Zinkhydroxychlorid identifiziert werden und entsprechen, in Textur, Morphologie und Dicke genau den hier abgeschiedenen Kristallen. Durch die stufenweise Erhöhung der Zinkchloridkonzentration konnte die Ausbildung von Zinkhydroxychlorid Kristallen beobachtet werden. Bei einer mittleren Zinkchloridkonzentration ist sowohl ZnO als auch Zinkhydroxychlorid zu finden, die Menge des ZnO nimmt mit steigender ZnCl₂ Konzentration jedoch immer weiter ab, bis sich schließlich eine homogene Morphologie und Textur bestehend aus Zinkhydroxychlorid-Kristallen ausbildet.

Da durch eine Erhöhung der Zinkchloridkonzentration kein reiner Zinkoxidfilm hergestellt werden konnte, bleibt der zuvor bestimmte Sättigungswert von 8 µm für die maximale Dicke eines stromlos abgeschiedenen Zinkoxidfilmes bestehen.

In einem nächsten Schritt wurde untersucht, ob eine Zugabe von Zinkchlorid für die stromlose Abscheidung von porösem ZnO überhaupt nötig ist. Dazu wurden die vorbehandelten Aluminiumsubstrate ohne Zugabe von ZnCl₂ in das Abscheidesystem überführt. Eine stromlose Abscheidung auch ohne die Zugabe von Zinkchlorid sollte möglich sein, da das durch die Vorbehandlung auf das Aluminium aufgewachsene Zink nach (18)-(21) aufgelöst und anschließend als Zinkoxid wieder abgeschieden werden kann.

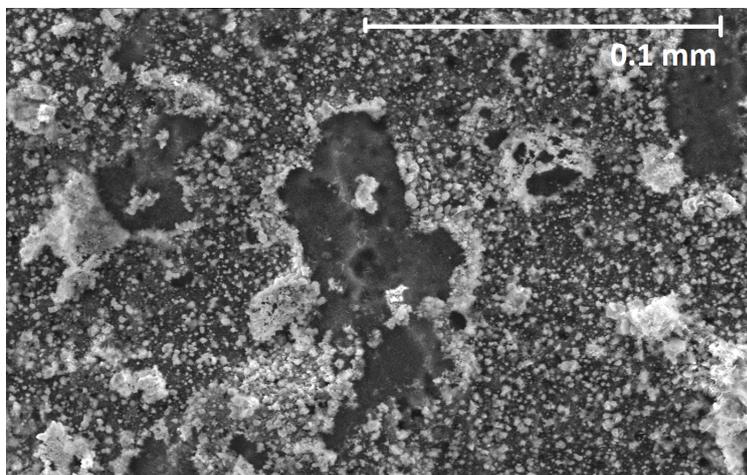


Abbildung 45: REM-Aufnahme eines stromlos abgeschiedenen Zinkoxidfilms auf Aluminium, ohne Zugabe von Zinkchlorid.

Abbildung 45 zeigt eine REM-Aufnahmen von einer Probe, die ohne Zugabe von ZnCl₂ hergestellt wurde. Bereits nach der Abscheidung war deutlich, dass poröses Zinkoxid abgeschieden wurde, die Abscheidung aber sehr fleckig und inhomogen wirkte. Dies konnte mittels der Rasterelektronenmikroskopaufnahmen bestätigt wer-

den. Anhand dieser Aufnahmen ist deutlich erkennbar, dass zwar poröses Zinkoxid abgeschieden wurde, aber sich keine homogene Schicht ausgebildet hat und viel freiliegendes Aluminium erkennbar ist. Diese Ausbildung einer sehr inhomogenen Schicht ist der Indikator dafür, dass das Zink aus der Vorbehandlung allein nicht ausreicht um eine Übersättigung der Lösung mit Zn^{2+} Ionen zu erreichen und somit Zinkoxid homogen verteilt über die Substratoberfläche abzuscheiden. Somit ist die Ausbildung einer Übersättigung an $(\text{OH})^-$ Ionen im Elektrolyten nicht der einzige notwendige Schritt um Inhomogenitäten in der stromlos abgeschiedenen Zinkoxidschicht zu vermeiden. Die Zugabe von Zinkchlorid ist damit unerlässlich um eine homogene und gleichmäßige Bedeckung der Aluminiumoberfläche mit Zinkoxid zu erreichen. Jedoch konnte gezeigt werden, dass auch ohne die Zugabe von Zn^{2+} -Ionen Zinkoxid abgeschieden werden kann. Dies bedeutet, dass die Ausbildung der $(\text{OH})^-$ -Übersättigung der hauptsächliche Einfluss für die stromlose Zinkoxidabscheidung ist. Dies kann mit Hilfe des Löslichkeitsprodukts verstanden werden, da dieses direkt von der Stöchiometrie des Salzes abhängt, geht der $(\text{OH})^-$ -Term hier quadratisch ein und ist somit der dominierende Faktor.

4.3.5 Einfluss des Xanthen Farbstoffes EosinY auf die stromlose Abscheidung

Nachdem in den vorangegangenen Kapiteln die stromlose Abscheidung unter dem Hintergrund untersucht wurde, ob es möglich ist die Abscheidung soweit zu manipulieren, dass der Sättigungswert von $8 \mu\text{m}$ überschritten werden kann, soll in diesem Abschnitt der Einfluss des Xanthen Farbstoffes EosinY auf die stromlose Abscheidung untersucht werden. Das bedeutet, dass stromlose Abscheidungen ohne die Zugabe von EosinY durchgeführt wurden. Im Falle einer elektrochemischen Abscheidung ist es so möglich kompaktes Zinkoxid herzustellen. Nun soll getestet werden, ob sich die stromlose Abscheidung in diesem Punkt wieder ähnlich der elektrochemischen Abscheidung verhält.

Nach der Abscheidung hatten die Filme eine weiße Färbung, so wie es auch bei der elektrochemischen Abscheidung beobachtet werden kann und es für kompaktes Zinkoxid bekannt ist. In einem nächsten Schritt wurden Rasterelektronenmikroskop-aufnahmen angefertigt (Abbildung 46). Anhand der REM-Bilder ist erkennbar, dass der abgeschiedene Film nicht die typische körnige Struktur von porösem Zinkoxid aufweist. Da die stromlose Abscheidung hier ohne die Zugabe von EosinY durchgeführt wurde, war zu erwarten, dass sich die Morphologie des Filmes ändert. Eine Ausbildung von Kristallen, die in Größe und Form denen ähneln, die bei hohen Zinkchloridkonzentrationen abgeschieden wurden, war jedoch nicht zu erwarten. Ty-

pischerweise bildet Zinkoxid, das als kompakter Film abgeschiedenen wird, die Form von hexagonalen Kristallen, mit gleichmäßigen Oberflächen.

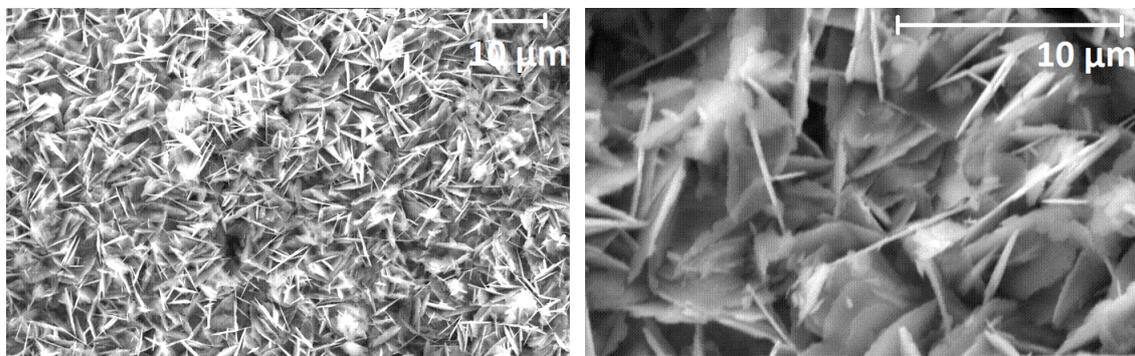


Abbildung 46: REM-Aufnahmen eines Films, der nicht in Gegenwart des Strukturdirigenten EosinY stromlos abgeschieden wurde. Die Vorbehandlung erfolgte durch Zinkatbeize.

Der ohne EosinY abgeschiedene Film weist weder die oben beschriebene typische Struktur für kompaktes Zinkoxid, noch die körnige Struktur von porösem ZnO auf. Es haben sich dünne plättchenförmige Kristalle mit unregelmäßigen Kanten ausgebildet. Da anhand dieser Morphologie keine Aussagen über die Art der abgeschiedenen Spezies gemacht werden kann, wurde zusätzlich eine XRD - Messung (Abbildung 47) durchgeführt. Mittels dieser Messungen konnte festgestellt werden, dass hier nur in geringen Mengen Zinkoxid entstanden ist. Der Hauptanteil der stromlos hergestellten Spezies konnte als Zinkhydroxychlorid ($Zn_5(OH)_8Cl_2$) identifiziert werden [43]. Dies zeigt den starken Einfluss, den die Verwendung des Xanthen Farbstoffes EosinY auf die Struktur und Morphologie der stromlos hergestellten Filme hat. Hier kann zum ersten Mal ein großer Unterschied zu der elektrochemischen Abscheidung von Zinkoxid beobachtet werden, da bei der elektrochemischen Zinkoxidabscheidung die Deposition ohne die Zugabe von einem Strukturdirigenten ein etablierter Prozess ist, um kompakte Zinkoxidfilme herzustellen. Dahingegen wird bei der stromlosen Abscheidung eine Deposition ohne Zugabe von EosinY kein kompaktes Zinkoxid gebildet, sondern eine Mischung aus Zinkoxid und Zinkhydroxychlorid. Eine Bestimmung der Dicke der hergestellten Filme ergab, dass sich für die Abscheidung ohne Strukturdirigenten eine Sättigungsfilmstärke von $6,5 \mu m$ einstellt, diese liegt damit leicht unterhalb der Dicke, die sich für eine Abscheidung mit EosinY ergibt. Die Verwendung von EosinY als Strukturdirigent hat demnach nicht nur starken Einfluss auf die Struktur und Morphologie des abgeschiedenen Films, sondern es bewirkt auch unterschiedliche Sättigungswerte.

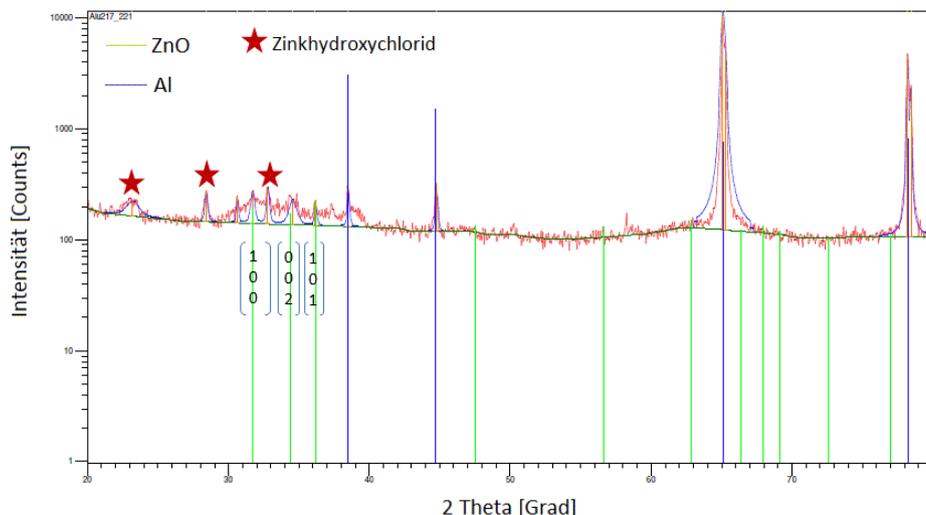


Abbildung 47: XRD - Messung des stromlos ohne EosinY abgeschiedenen Films. Vor der stromlosen Abscheidung wurde die Vorbehandlung in Zinkatbeize durchgeführt.

4.3.6 Übertragung der stromlosen Abscheidung von planaren Substraten auf Drähte

In den vorangegangenen Abschnitten wurde die stromlose Abscheidung von Zinkoxid auf planaren Aluminiumsubstraten untersucht. Dieser Abschnitt beschäftigt sich damit, ob sich die stromlose Abscheidung auf Drähte übertragen lässt, oder ob sich hier aufgrund der veränderten Oberfläche des Substrates Unterschiede erkennen lassen. Hierfür wurde in einem ersten Schritt untersucht, ob sich die für planare Substrate verwendete Vorbehandlung auf die Aluminiumdrähte übertragen lässt. Ein erster Versuch des Ätzens der Drähte in HCl zeigte, dass dies keine geeignete Vorbehandlung für 0,25 mm dicke Aluminiumdrähte ist, da sich diese während der Vorbehandlung oft gänzlich aufgelöst haben. Daher wurde auf diesen Vorbehandlungsschritt verzichtet und statt dessen nur eine Vorbehandlung in Zinkatbeize gewählt. Hier konnte ebenfalls beobachtet werden, dass längere Zinkatzeiten einen gleichmäßigeren Zinkfilm liefern. Des Weiteren wurden auch für die stromlose Abscheidung auf Aluminiumdrähten eine Variation der Vorbehandlungszeiten durchgeführt. Hierbei konnte, analog zu der Abscheidung auf Aluminiumdrähten beobachtet werden, dass sich nach einer Vorbehandlungszeit von 120 s ein Zink-Sättigungswert von $\sim 5 \mu\text{m}$ einstellt und dieser kann, analog zur Vorbehandlung der planaren Aluminiumsubstrate, durch längere Vorbehandlungszeiten nicht überschritten werden. Es konnte zudem festgestellt werden, dass die Vorbehandlung von Aluminiumdrähten in Zin-

katbeize ein anfälligerer Prozess ist als die Vorbehandlung von planaren Substraten. Werden die Aluminiumdrähte in der Zinkatbeize bewegt, so bilden sich am Draht Zink-Wucherungen [106], die sich durch die stromlose Abscheidung von ZnO noch weiter verstärken, da das poröse Zinkoxid bevorzugt an den herausstehenden Stellen wächst, analog zu dem stromlosen Wachstum auf Zinksubstraten, bei denen das poröse Zinkoxid in den Rillen wächst. Diese entstehen zum Beispiel durch ein Knicken des Aluminiumdrahtes, wodurch weiterhin Aluminium frei liegt, welches oxidiert wird und somit Elektronen für das Zinkwachstum liefert. Abbildung 48 zeigt Lasermikroskopaufnahmen einer solchen Zink-Wucherung am Draht (Abbildung 48 a) und wie sich dies auf die stromlose Abscheidung von porösem Zinkoxid auswirkt (Abbildung 48 b). Durch die Bewegung können sich die Zink-Körner ablösen und so Aluminium freigeben, welches erneut als Elektronenlieferant für das Zinkwachstum dient. Die Zink-Wucherungen können die zuvor bestimmte Sättigungsdicke von 5 μm überschreiten, bilden aber keinen gleichmäßigen Film. Werden die Drähte jedoch unter Berücksichtigung der oben erwähnten Phänomene vorbehandelt, so kann ein identischer Trend für das Wachstum von Zink auf Aluminiumdrähten, wie auf planaren Substraten, beobachtet werden.

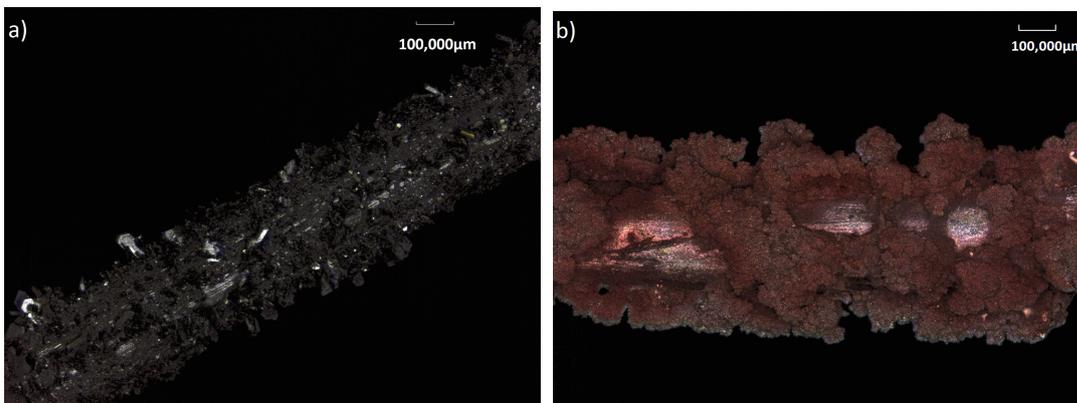


Abbildung 48: Lasermikroskopaufnahmen von Zink-Wucherungen am Aluminiumdraht nach der Vorbehandlung (a) und die Auswirkung der Wucherungen auf den stromlos abgeschiedenen Zinkoxidfilm (b) [106].

Die stromlose Abscheidung von porösem Zinkoxid wird anschließend an die Vorbehandlung, genau analog zu der stromlosen Abscheidung auf planaren Substraten, durchgeführt. Abscheidezeiten von 60 Minuten und 90 Minuten zeigten, dass auch die Abscheidung auf Aluminiumdrähten einen Sättigungswert für die Zinkoxidfilme von 8 μm ausbildet, wobei bei der Bestimmung der Filmdicke Wucherungen analog zu denen in Abbildung 48 nicht berücksichtigt wurden. Abbildung 49 zeigt die Lasermikroskopaufnahmen von Proben die für 60 und 90 Minuten abgeschieden wurden.

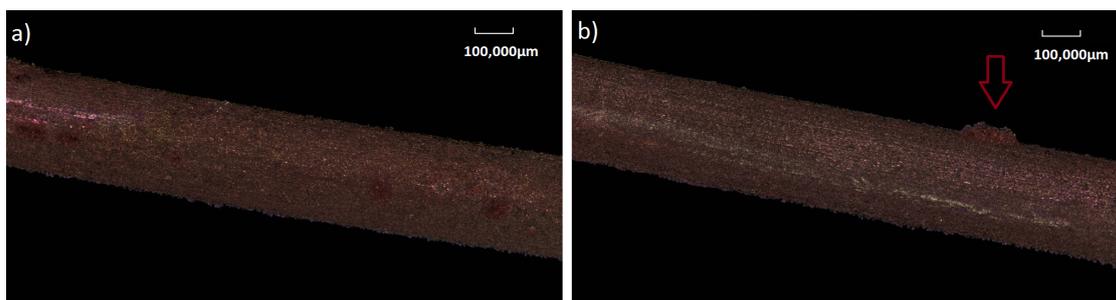


Abbildung 49: Lasermikroskopaufnahmen von vorbehandelten Aluminiumdrähten auf denen für 60 Minuten (a) und für 90 Minuten (b) poröses Zinkoxid abgeschieden wurden. Der Pfeil deutet auf eine Zinkoxidwucherung am Draht hin.

Mit Hilfe der Lasermikroskopaufnahmen aus Abbildung 49 ist leicht erkennbar, dass es mit der stromlosen Abscheidung möglich ist, poröses Zinkoxid in Morphologie und Oberflächenbedeckung homogen und gleichmäßig auf Aluminiumdrähten herzustellen. Dies stellt eine Verbesserung zu zuvor bekannten Abscheidungen auf Drähten dar, bei denen oft mit Inhomogenitäten in der Morphologie und Struktur zu rechnen war [106]. Eine stromlose Abscheidung von porösem Zinkoxid auf in Zinkatbeize vorbehandelten Drähten ist daher eine gute Alternative zur elektrochemischen Abscheidung, da so nicht nur einfacher, sondern auch qualitativ besser Zinkoxid auf Drähte aufgebracht werden kann. Die in der obenstehenden Abbildung hergestellten Zinkoxidfilme unterscheiden sich in der Güte und Morphologie nicht voneinander, obwohl ein Film 60 Minuten (a) und der andere 90 Minuten (b) abgeschieden wurden. Dies bedeutet, dass sich auch hier ein Sättigungswert für den stromlos hergestellten Zinkoxidfilm ausbildet. Eine Bestimmung dieses Wertes lieferte ein Ergebnis von 8 μm . Das heißt, dass sowohl für eine stromlose Abscheidung auf planaren Substraten als auch auf Aluminiumdrähten eine Selbstlimitierung des Zinkoxidfilms besteht. Vereinzelt kann es bei der Abscheidung von porösem Zinkoxid auf Aluminiumdrähten dazu kommen, dass an einigen wenigen Stellen Zinkoxidwucherungen entstehen (roter Pfeil in Abbildung 49 b). Dies konnte bei planaren Substraten nur sehr selten beobachtet werden und stellt den einzigen Unterschied zu den Abscheidungen auf Drähten dar.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass es möglich ist mittels stromloser Abscheidung poröses Zinkoxid auf Zinksubstraten oder auf in einer Zinkatbeize vorbehandelte Aluminiumsubstraten abzuscheiden. Um eine ausreichende Bedeckung der Aluminiumoberfläche mit Zink aus der Zinkatbeize zu erhalten, sollte eine Vor-

behandlungszeit von mindestens 120 s gewählt werden. Eine Verlängerung der Zinkzeit führt zu keiner gleichmäßigeren Bedeckung der Aluminiumoberfläche, aber bewirkt eine gleichmäßigere Ausbildung der Größe der Zinkkörner. Zusätzlich konnte festgestellt werden, dass für die stromlose Abscheidung auf Aluminiumsubstraten, die Zinkoxid-Deposition selbstlimitierend ist und einen Wert von 8 μm mittlerer Schichtdicke nicht überschreiten kann. Eine Variation verschiedener Parameter, wie der Zinkchloridkonzentration, der Temperatur, der Menge an verfügbarem Zink oder der Abscheidezeit, konnte nicht zu einer Überschreitung des Sättigungswertes führen. Es konnte beobachtet werden, dass die Anwesenheit von EosinY während der stromlosen Abscheidung dringend erforderlich ist um reines Zinkoxid abzuscheiden, da es bei stromlosen Abscheidungen ohne EosinY zu einer Ausbildung von Zinkhydroxychlorid-Kristallen kommt. Zusätzlich ist es möglich die stromlose Abscheidung von planaren Substraten auf Aluminiumdrähte zu übertragen. Auch hier kann die Ausbildung des identischen Sättigungswertes beobachtet werden. In allen Fällen konnten in Oberflächenbedeckung und Morphologie gleichmäßige und homogene Zinkoxidfilme hergestellt werden. Die stromlose Abscheidung von porösem Zinkoxid auf vorbehandelten Aluminiumoberflächen empfiehlt sich daher als eine geeignete Alternative zur elektrochemischen Abscheidung.

4.4 Vergleich der elektrochemische Abscheidungen mit den stromlosen

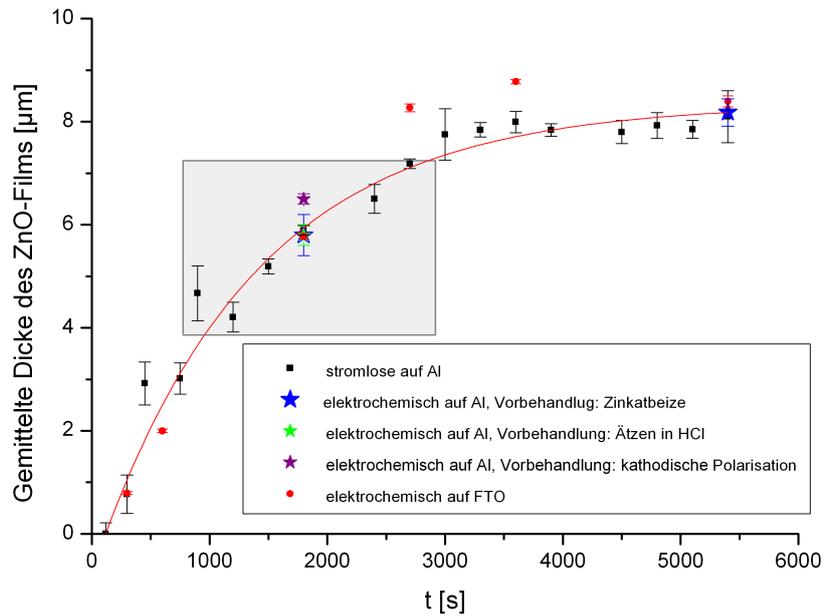
Um zu testen, ob die beobachtete Sättigung der mittleren ZnO Schichtdicke von 8 μm ein spezieller Effekt der stromlosen Abscheidung auf Aluminium- oder Zinkoberflächen ist, wurden zusätzlich elektrochemische Abscheidungen auf FTO Substraten und auf vorbehandelten Aluminium Substraten durchgeführt. Dies kann zusätzlich das Verständnis des Zinkoxidwachstums vertiefen.

Die sich ergebenden Filmdicken des porösen Zinkoxids, das elektrochemisch auf Aluminium abgeschieden wurde (Vergleich 4.1.2), wurden in einer Grafik mit denen der stromlosen Abscheidung aufgetragen (Abbildung 50 a). Abbildung 50 b zeigt eine Vergrößerung des in Abbildung 50 a markierten Bereiches. Anhand dieser Abbildungen ist deutlich erkennbar, dass die aus den elektrochemischen Abscheidungen ermittelten Filmdicken genau zu dem Kurvenverlauf der stromlosen Abscheidung passen. Dies bedeutet, dass die Entwicklung des Filmwachstums, sowie die Ausbildung eines Sättigungswertes von 8 μm , für die poröse Zinkoxidfilmdicke kein besonderer Effekt der stromlosen Abscheidung ist, sondern auch für die elektrochemische Abscheidung auf Aluminiumsubstraten Gültigkeit hat, unabhängig von der Art der Vorbehandlung. Auch ein Vergleich der Morphologie und Struktur des abgeschiede-

nen Zinkoxids aus elektrochemischer Abscheidung (Kapitel 4.1) und aus stromlosen Abscheidungen hat gezeigt, dass sich keine größeren Unterschiede für die Substrate, die in beiden Fällen in Zinkatbeize vorbehandelt wurden, feststellen lassen. Somit kann die stromlose Abscheidung als gleichwertiger Ersatz für die elektrochemische Abscheidung auf Aluminiumsubstraten angesehen werden, wobei die stromlose Abscheidung aufgrund ihrer einfacheren Durchführung zu bevorzugen ist.

Desweiteren wurden elektrochemische Abscheidungen auf FTO durchgeführt, um die Entwicklung des Filmwachstums mit den Ergebnissen der stromlosen Abscheidung zu vergleichen. Wie in Kapitel 3 beschrieben, wurden FTO Substrate für 30 Minuten aktiviert, bevor die elektrochemische Abscheidung von porösem Zinkoxid für variierte Abscheidezeiten durchgeführt wurde. Eine Bestimmung der Filmdickenentwicklung der resultierenden Zinkoxidfilme lieferte die Grafik in Abbildung 50. Um die Gemeinsamkeiten im Verlauf der Entwicklung der Dicken des Zinkoxids zu verdeutlichen, wurden die Messwerte der stromlosen Abscheidung auf Aluminiumsubstraten zu dieser Grafik hinzugefügt. Hierbei wurde darauf geachtet, dass bei dem Anpassen einer Funktion an die Messwerte der Schnittpunkt mit der x-Achse bei 120 s nicht berücksichtigt wurde, da die Abscheidung von porösem Zinkoxid auf FTO Substraten unmittelbar startet und keine Verzögerung, wie bei der stromlosen Abscheidung beobachtet werden kann. Dieser Effekt ist dadurch zu erklären, dass durch die Aktivierung der FTO Substrate eine Übersättigung der Lösung mit OH^- Ionen bereits besteht, bevor die eigentliche Abscheidung gestartet wird. Dies führt dazu, dass die Zinkoxid-Abscheidung beginnen kann, ohne dass eine Zeitverzögerung, wie bei der stromlosen Abscheidung, nötig ist [107]. Bei elektrochemischen Abscheidungen auf Gold-Mikrostrukturen konnte beobachtet werden, dass sogar nach wenigen Sekunden ein gleichmäßiger und deckender Zinkoxidfilm gewachsen ist [108]. Dies stellt den einzigen Unterschied zwischen der stromlosen Abscheidung auf Aluminium und der elektrochemischen Abscheidung dar. Anhand der Grafiken in Abbildung 50 ist deutlich erkennbar, dass die Entwicklung der Zinkoxidfilmdicke für beide Abscheidearten identisch ist. Das bedeutet, dass zu Beginn ein nahezu proportionaler Verlauf zu sehen ist, der nach etwa 3000 s in einem Sättigungswert von 8 μm endet. Die Ausbildung einer Selbstlimitierung ist somit kein spezieller Effekt der stromlosen Abscheidung oder der elektrochemischen Abscheidung auf Aluminium, sondern ein Filmwachstum von porösem Zinkoxid über die Grenze von 8 μm ist nicht möglich und ist somit eine charakteristische Eigenschaft der Abscheidung von porösem Zinkoxid.

a)



b)

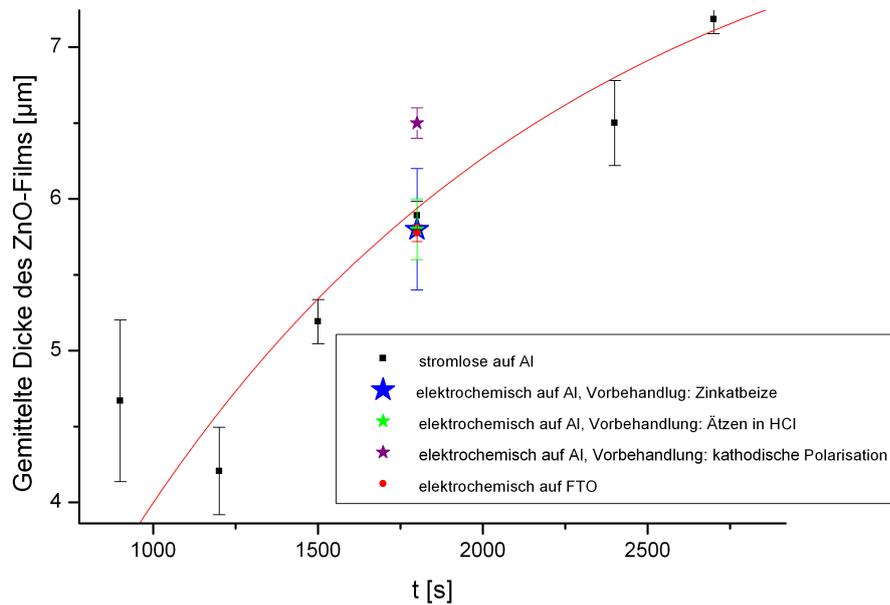


Abbildung 50: Gemittelte Dicke des porösen Zinkoxidfilms als Funktion der Abscheidungszeit für die stromlose Abscheidung (Daten aus Abb. 35, schwarze Quadrate), die elektrochemische Abscheidung auf in Zinkatze vorbehandelten Aluminiumsubstraten (blaue Sterne) oder auf in HCl geätzten Substraten (grüner Stern) oder auf durch kathodische Polarisation vorbehandelten Substraten (violetter Sterne) (a). Abbildung 49 b zeigt eine Vergrößerung des in Abbildung 50 a markierten Bereiches.

Nach der Untersuchung der Filmdickenentwicklung des porösen Zinkoxids wurden zusätzlich Rasterelektronenmikroskopaufnahmen angefertigt um festzustellen, inwieweit die Morphologien der elektrochemisch abgeschiedenen Filme auf FTO und die der stromlos hergestellten auf Aluminium sich unterscheiden. Eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme eines solchen Filmes ist in Abbildung 51 zu finden. Der hier gezeigte Film wurde für 45 Minuten bei einem Potential von $-960\text{ mV vs. Ag/AgCl}$ hergestellt.

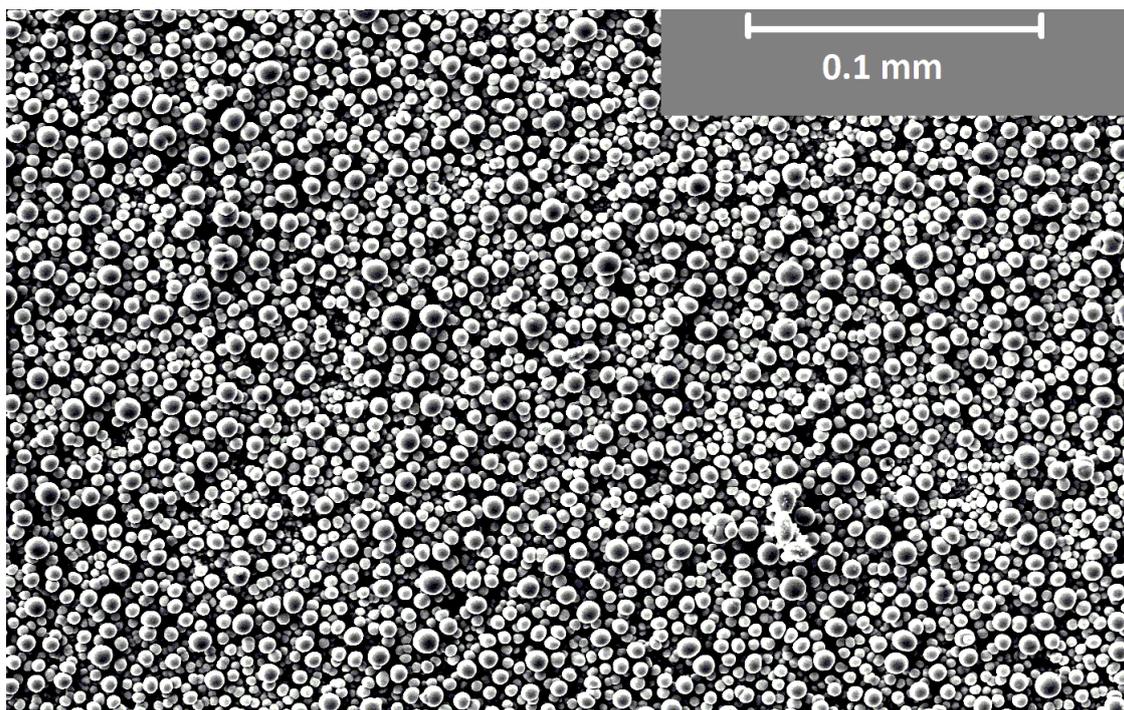


Abbildung 51: REM-Aufnahme eines elektrochemisch abgeschiedenen Zinkoxidfilms auf FTO. Die Abscheidung erfolgte bei einem Potential von $-960\text{ mV vs. Ag/AgCl}$ für 45 Minuten.

Wird die oben stehende Rasterelektronenmikroskopaufnahme mit denen verglichen, die von stromlos abgeschiedenen ZnO auf Aluminium gemacht wurden (Vergleich Kapitel 4.3), so fällt auf, dass bei der Homogenität der Substratbedeckung und der Morphologie keine Unterschiede erkennbar sind. Die Größe der entstandenen ZnO-Körner weicht jedoch wieder von denen, die durch die stromlose Abscheidung entstanden sind, ab. Die elektrochemisch auf FTO hergestellten ZnO-Körner haben eine Größe von etwa $4\text{ }\mu\text{m}$, wohingegen die stromlos hergestellten Zinkoxidkörner eine Größe von nur $1\text{ }\mu\text{m}$ aufweisen. Dieser Größenunterschied konnte schon bei der elektrochemischen Abscheidung auf Aluminium beobachtet werden, mit Ausnahme

der elektrochemischen Abscheidung auf in Zinkatbeize vorbehandelten Aluminiumsubstraten. Die Vorbehandlung der Substrate in der Zinkatbeize bewirkt also einen Größenunterschied in der Ausbildung der porösen ZnO-Körner. Dieser Effekt konnte ebenfalls auf mit Zink bekeimten FTO Substraten beobachtet werden [102]: Bei einer absolut identischen Durchführung der elektrochemischen Abscheidung auf mit Zink bekeimten FTO Substraten und auf aktivierten Substraten konnten unterschiedliche Größen der Zinkoxidpartikel festgestellt werden. Dabei sind beide Filme in gleichmäßig und dicht mit Zinkoxid überwachsen (Vergleiche ebenso Kapitel 4.3.1). In den Untersuchungen von Yoshida et al. [102] wurde vermutet, dass das Zinkoxid auf dem Zink abgeschieden wurde und dieses überwachsen hat. Nach den Untersuchungen dieser Arbeit kann davon ausgegangen werden, dass neben der elektrochemischen Zinkoxidabscheidung eine stromlose Abscheidung von ZnO läuft, wodurch zumindest ein Teil des Zink aufgebraucht worden sein sollte.

In diesem Kapitel konnte festgestellt werden, dass die Ausbildung eines Sättigungswertes von $8\mu\text{m}$ für die Zinkoxidfilmdicke ein Charakteristikum des ZnO Wachstums aus wässrigen Lösungen im Allgemeinen ist. Ein zusätzlicher Vergleich der Morphologien der Filme die elektrochemisch auf FTO und stromlos auf Aluminium präpariert wurden, hat gezeigt, dass beide Abscheidearten gleichmäßig gute Ergebnisse liefern.

4.5 Stromlose Umwandlung von Zink in Zinkoxid

Um eine genauere Untersuchung der stromlos hergestellten Zinkoxidfilme zu erreichen, sollten diese auch auf FTO hergestellt werden. Dies ermöglicht einen direkten Vergleich der Filme mit den elektrochemisch auf FTO präparierten. In einem späteren Schritt kann es so sogar möglich sein, einen direkten Vergleich der Filme zur Eignung als Elektrode in DSCs mit denen elektrochemisch auf FTO präparierten Filmen anzustreben. Hierzu ist allerdings erst eine Herstellung und Charakterisierung dieser Schichten von Nöten, bevor diese auf ihre Tauglichkeit in DSCs geprüft werden können.

Um stromlos hergestelltes ZnO auf FTO zu erhalten, wird zunächst elektrochemisch Zink abgeschieden und anschließend in einer stromlosen Abscheidung in Zinkoxid umgewandelt. Die genaue Vorgehensweise kann Kapitel 3.2.5 entnommen werden. Abbildung 52 zeigt Fotografien einer Probe nach der elektrochemischen Zinkabscheidung (Abbildung 52 a) und nach der Umwandlung in poröses Zinkoxid (Abbildung 52 b).

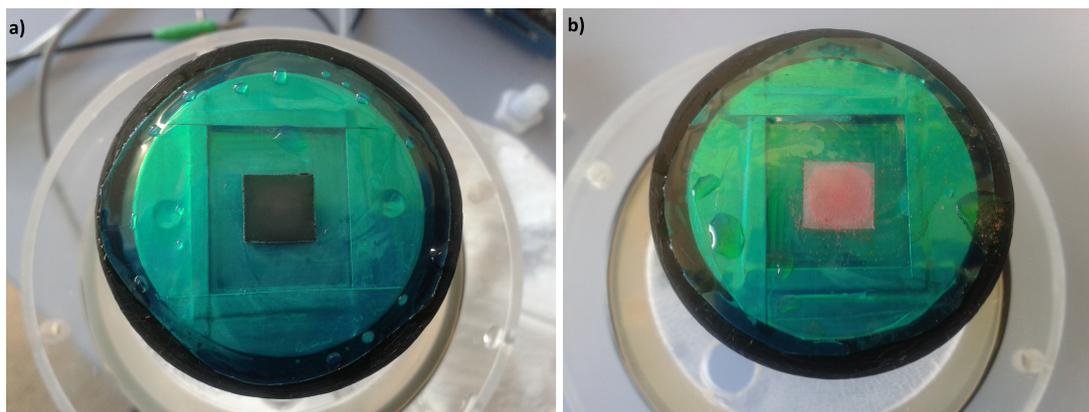


Abbildung 52: Fotografien von elektrochemisch hergestelltem Zink auf FTO (a) und anschließend stromlos abgeschiedener Zinkoxidfilm (b).

Bereits nach der Zinkabscheidung war erkennbar, dass der elektrochemisch abgeschiedene Zinkfilm nicht so gut auf dem FTO-Substrat haftet, wie bei der Herstellung der Zinkschicht auf Aluminiumsubstraten durch die Zinkatbeize beobachtet werden konnte. Diese schlechtere Haftung an der Substratoberfläche hatte zur Folge, dass auch nach der stromlosen Abscheidung von Zinkoxid, dieses nicht sehr gut an der Substratoberfläche anhaftete und deshalb bei dem Abspülen mit bideionisiertem Wasser teilweise abfiel. Zusätzlich weist das so hergestellte poröse Zinkoxid eine pulverartige Struktur auf, welche das Abspülen des Filmes noch begünstigt. Die Bestimmung der Zinkfilmdicke für einen bei $-1,3$ V vs. Ag/AgCl abgeschie-

denen Zinkfilm lieferte einen Wert von $(3,027 \pm 0,303)$ μm . Nach der stromlosen Abscheidung von porösem Zinkoxid konnte eine Filmdicke von $(1,541 \pm 0,372)$ μm gemessen werden. Das heißt, dass der stromlos abgeschiedene Zinkoxidfilm nur etwa halb so dick ist, wie der durch die elektrochemische Zinkabscheidung aufgebrauchte Zinkfilm. Würde die Abscheidung völlig analog zu der stromlosen Abscheidung auf Aluminiumsubstraten ablaufen, müsste die Dicke des ZnOs nach der Abscheidung etwa 6 μm entsprechen (siehe Abbildung 34). Analog dazu wurde elektrochemisch für 30 Minuten bei -1,3 V vs. Ag/AgCl Zink abgeschieden. Nach der stromlosen Zinkoxidabscheidung war durch die Substratrückseite noch immer Zink erkennbar, was bedeutet, dass das Zink nicht vollständig umgesetzt werden konnte. Nach Abbildung 34 und 36 sollte demnach der Sättigungswert von 8 μm für den resultierenden Zinkoxidfilm gemessen werden können, die Bestimmung der Filmdicke mittels Profilometrie resultierte allerdings nur in einer Filmdicke von $(4,195 \pm 0,164)$ μm . Diese Abweichung der ZnO Filmdicken von der zuvor beobachteten Entwicklung des Zinkoxidwachstums in Abhängigkeit der Zinkdicke (Kapitel 4.3.1) kann durch die pulverartige Struktur des hier hergestellten Zinkoxids begründet werden, da so ein Teil des Films abfällt oder abgewaschen werden kann. Eine genaue Bestimmung der Dicke ist nicht möglich, nicht zuletzt, da durch die pulverartige Struktur die Zinkoxidkörner bei der Durchführung der Profilometrie von der Substratoberfläche geschoben werden können.

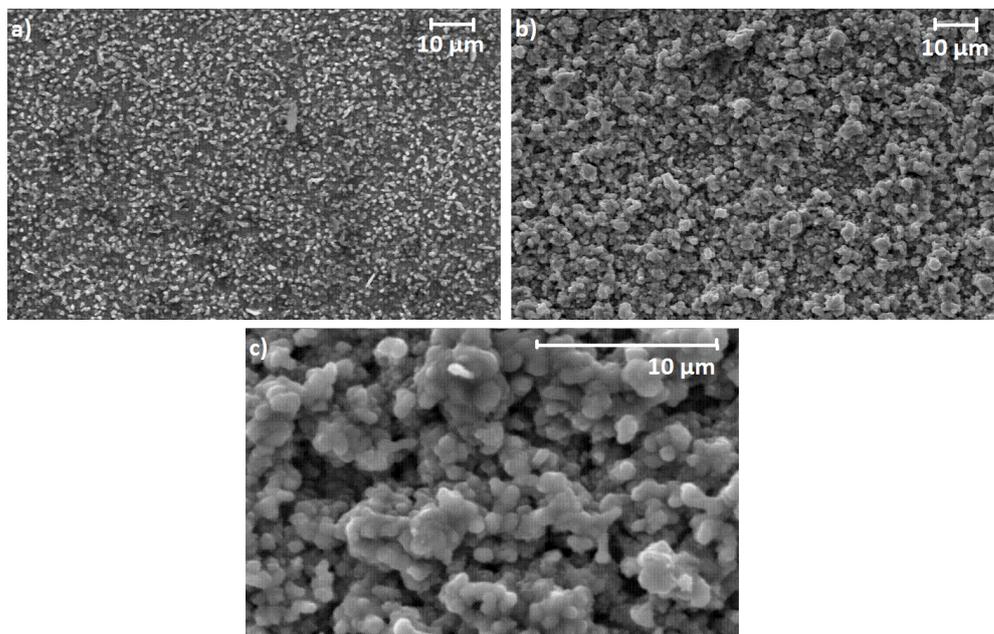


Abbildung 53: REM-Aufnahmen von elektrochemisch abgeschiedenem Zink (a) und anschließend stromlos abgeschiedenem porösem Zinkoxid (b und c).

Werden die auf FTO stromlos hergestellten Zinkoxidfilme mit den elektrochemisch auf FTO abgeschiedenen Filmen verglichen, so fällt auf, dass nach der EosinY Desorption, die stromlos hergestellten Filme stärker streuend wirken, als die elektrochemisch abgeschiedenen. Um einen Vergleich der Morphologie und Oberflächenbedeckung der auf FTO stromlos hergestellten ZnO Filme zu denen auf Aluminium zu erhalten, wurden Rasterelektronenmikroskopaufnahmen angefertigt. Diese sind in Abbildung 53 zu sehen. Abbildung 53 a zeigt die REM-Aufnahme des elektrochemisch für 5 Minuten abgeschiedenen Zinkfilms. Hier ist deutlich erkennbar, dass die Bedeckung der Substratoberfläche nicht so homogen und gleichmäßig ist, wie es durch die Behandlung der Aluminiumsubstrate mit Zinkatbeize beobachtet werden konnte (Vergleich Kapitel 4.3.1, Abbildung 33). Die Größe der elektrochemisch abgeschiedenen Zinkkörner ist mit $1\ \mu\text{m}$ deutlich kleiner als die Körner, die durch die Zinkatbeize aufgebracht werden können. Bereits nach der Abscheidung konnte beobachtet werden, dass es auch für die stromlose Abscheidung von porösem Zinkoxid auf elektrochemisch hergestelltem Zink notwendig ist, eine optimale Dicke des Zinks zu finden, sodass weder das FTO Substrat frei liegt, noch dass ein Rest des Zinks nach der stromlosen Zinkoxidabscheidung übrig bleibt. Hierfür ist eine elektrochemische Zinkabscheidung von 30 Minuten zuviel. 5 Minuten allerdings war zu wenig um zu verhindern, dass zu viel freiliegendes Substrat nach der elektrochemischen Zinkabscheidung zu erkennen ist (siehe Abbildung 53 a). Eine optimale Einstellung der Zinkdicke, analog zu der Zinkzeit in der stromlosen Abscheidung auf Aluminium, ist allerdings nicht möglich, da die mangelnde Haftung des Zinkfilms und des ZnO-Films an der FTO-Substratoberfläche eine reproduzierbare Präparation verhindert. Abbildung 53 b und c zeigen die REM-Aufnahmen eines stromlos hergestellten porösen ZnO Films auf elektrochemisch für 30 Minuten abgeschiedenem Zink auf FTO. Das elektrochemisch abgeschiedene Zink konnte hier durch die stromlose ZnO Abscheidung nicht vollständig aufgebraucht werden. Jedoch ist gut zu erkennen, dass das stromlos abgeschiedene Zinkoxid die Substratoberfläche völlig bedeckt und homogen wirkt. Die blumenkohlartige Struktur, die für poröses ZnO, welches in Gegenwart von EosinY abgeschieden wurde typisch ist, ist auch hier wieder erkennbar. Für alle hier betrachteten stromlosen Zinkoxidabscheidungen konnte eine Größe von $1\ \mu\text{m}$ bestimmt werden. In diesem Verhalten kann eine Analogie zu den vorangegangenen Betrachtungen der stromlosen Abscheidungen auf Aluminium und auf Zinkblechen festgehalten werden. Ein analoges Verhalten in der Entwicklung der Zinkoxidfilmdicken in Abhängigkeit der Abscheidezeit oder der Zinkdicke konnte nicht beobachtet werden, da die Anhaftung an die Substratoberfläche in den hier untersuchten Experimenten nicht ausreichend genug gegeben war, um eine ver-

lässliche Durchführung einer Profilometriemessung zu ermöglichen.

Die stromlose Abscheidung auf zuvor elektrochemisch abgeschiedenem Zink auf FTO hat gezeigt, dass eine stromlose Zinkoxidabscheidung nicht nur auf Aluminiumoberflächen möglich ist, sondern durchaus auch Glassubstrate verwendet werden können. Die relativ schlechte Haftfestigkeit an der Substratoberfläche ist hier noch problematisch, allerdings wäre eine Vorbehandlung des FTO Substrates in Säure denkbar, um eine höhere Rauigkeit der Oberfläche und damit eine bessere Anhaftung zu erreichen. Eine weitere Alternative wäre das Aufbringen eines Zinkfilms auf das FTO Substrat, beispielsweise mittels Sputtern. Im Anschluss daran kann das Zink mit Hilfe der stromlosen Abscheidung zu porösem Zinkoxid umgesetzt werden. Die hier beobachtete Abscheidung von Zink, mit anschließender Umwandlung in Zinkoxid ist kein neues Phänomen und kann in elektrochemischen Abscheidungen auch beobachtet werden [109, 110]. In diesem Fall wurde eine nitratbasierte Abscheidung von Zinkoxid bei einer konstanten Stromdichte auf unterschiedlichen Metalloberflächen durchgeführt. Hierbei pulsiert das angelegte Potential zu Beginn der Abscheidung zwischen einem Wert von $\sim -1,3$ V und $\sim -0,95$ V. Dabei wurde bei einem Potential von $-1,3$ V zuerst Zink oder Zinkhydroxid auf der Substratoberfläche abgeschieden, das dann in einem anschließenden Schritt zu Zinkoxid umgewandelt wird. Hierbei war zu beobachten, dass die Abscheidung von Zink bzw. Zinkhydroxid auf der Substratoberfläche nur so lange stattfindet, bis diese völlig bedeckt ist. Danach ist ein Sprung im Potentialbereich erkennbar und das angelegte Potential pulsiert zwischen zwei weniger negativen Werten [109, 110]. Demnach dient auch hier die Abscheidung von Zinkhydroxid bzw. Zink dazu, die Substratoberfläche reaktiver zu gestalten und möglichst gute Bedingungen für die nachfolgende Abscheidung von Zinkoxid zu schaffen. Ebenso stellen dies Untersuchungen eine interessante Ergänzung der Ergebnisse von Yoshida et al. dar, die die Bekeimung des FTO Substrates mit Zink dazu nutzen um schließend elektrochemisch Zinkoxid abzuscheiden [102] (Vergleiche ebenso Kapitel 4.3.1 und 4.4). Es konnte in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden, dass durch eine Bekeimung der Substratoberfläche stromlos Zinkoxid abgeschieden werden kann. Bei den Untersuchungen von Yoshida et al. wurde anschließend an die Bekeimung elektrochemisch Zinkoxid abgeschieden, wohingegen die Abscheidungen hier durch die Auflösung von Zink realisiert werden konnten, trotzdem ist eine gute Analogie zwischen den beiden Abscheideprozessen erkennbar, da bei beiden eine Aktivierung der Substratoberfläche durch die Bekeimung mit Zink für die anschließende Zinkoxidabscheidung erforderlich ist. Das zeigt, dass die hier gezeigte stromlose Abscheidung von Zinkoxid einen verwandten Prozess zur elektrochemischen Zinkoxidabscheidung darstellt.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass eine stromlose Abscheidung von porösem Zinkoxid auf FTO Substraten ebenfalls möglich ist, wenn zuvor elektrochemisch Zink auf der Substratoberfläche abgeschieden wurde. Die so hergestellten Filme weisen allerdings keine so gute Anhaftung an der Substratoberfläche auf, wie es bei den zuvor durchgeführten stromlosen Abscheidungen beobachtet werden konnte. Dafür ist es so möglich stärker streuende Zinkoxidfilme herzustellen, als durch die elektrochemische Abscheidung. Zusätzlich konnte festgestellt werden, dass die Größe der stromlos abgeschiedenen Zinkoxidkörner genau der Größe derer entspricht, die stromlos auf Aluminiumsubstraten abgeschieden wurden. Dies zeigt, dass die Größe der stromlos abgeschiedenen Zinkoxidkörner nicht durch die Zinkatbeize bestimmt wird, sondern ein Effekt der stromlosen Abscheidung ist. Die hier beschriebene stromlose Umwandlung von Zink in Zinkoxid steht zusätzlich in guter Analogie zu einem in elektrochemischen Abscheidungen beobachteten Prozess, bei dem zuerst Zink abgeschieden wird, bis die Substratoberfläche vollständig bedeckt ist und erst anschließend die Abscheidung von Zinkoxid startet.

4.6 Stromlose Abscheidung als Nebenreaktion in elektrochemischen Abscheidungen

Nachdem in den vorangegangenen Kapiteln die Filmpräparation mittels stromlose Abscheidung untersucht wurde, soll sich dieses Kapitel mit der stromlosen Abscheidung als untergeordnete Nebenreaktion in der elektrochemischen Abscheidung befassen.

4.6.1 Elektrochemische Abscheidung auf Aluminium

Da die stromlose Abscheidung von porösem Zinkoxid nur auf der Auflösung von Zink, zum Beispiel aus der Vorbehandlung, und anschließender Abscheidung von Zinkoxid beruht, ist es durchaus denkbar, dass dieser Prozess auch neben der elektrochemischen Abscheidung ablaufen kann, vorausgesetzt, es steht Zink zur Verfügung, welches aufgelöst werden kann. Die elektrochemische Abscheidung von porösem Zinkoxid auf in Zinkatbeize vorbehandelten Aluminiumsubstraten ist somit ein geeigneter Kandidat für eine solche Untersuchung. Bereits in Kapitel 4.1.2 wurden Chronoamperogramme der elektrochemischen Abscheidungen auf unterschiedlich vorbehandelten Aluminiumsubstraten betrachtet. Hierbei ist aufgefallen, dass das Chronoamperogramm für das in Zinkatbeize vorbehandelte Substrat nicht wie die der anderen Substrate in eine Sättigung übergeht (Vergleich Abbildung 27 b). An dieser Stelle wurde bereits vermutet, dass das Ausbleiben einer Sättigung entweder auf eine erhöhte Wachstumsrate von Zinkoxid auf bereits abgeschiedenem Zinkoxid hindeuten kann, oder dass hier eine Nebenreaktion den weiteren Anstieg der Stromdichte bedingt. Nach der Untersuchung der stromlosen Abscheidung scheint die zweite Erklärung richtig zu sein. Parallel zu der elektrochemischen Abscheidung von porösem Zinkoxid kommt es in diesem Fall dazu, dass sich das Zink aus der Vorbehandlung von der Aluminiumoberfläche auflöst und zusammen mit den durch die elektrochemische Abscheidung gebildeten OH^- Ionen als Zinkoxid auf der Oberfläche abscheidet. Das heißt, dass gleichzeitig zwei verschiedene Abscheideprozesse an der Substratoberfläche stattfinden. Zu Beginn ist zu beobachten, dass die Stromdichte für die Abscheidung, die auf einem mit zinkbeschichteten Aluminiumsubstrat durchgeführt wurde, niedriger ist als die Stromdichte für die Abscheidung auf einem nur in HCl geätzten Substrat. Das bedeutet, dass zu Beginn neben der elektrochemischen ZnO-Abscheidung die Auflösung von Zink mit anschließender stromloser Zinkoxidabscheidung beobachtet werden kann. Dieser Prozess bewirkt eine Erniedrigung der Stromdichte gegenüber der Abscheidung auf Substraten, die nicht in Zinkatbeize vorbehandelt wurde. Mit fortschreitender Abscheidezeit, ist die Substratoberfläche

gleichmäßiger mit ZnO überwachsen, sodass weniger Zink aufgelöst werden kann um die stromlose Abscheidung von Zinkoxid einzuleiten. Die stromlose Abscheidung kann so die elektrochemische Abscheidung weniger beeinflussen. Jedoch genügt der Anteil der stromlosen Abscheidung um die Einstellung eines Sättigungswertes zu verhindern. Die in Abbildung 26 b gezeigte Abscheidung wurde nur für einen Zeitraum von 30 Minuten durchgeführt. Das bedeutet, dass hier der Sättigungswert von 8 μm noch nicht erreicht wurde (sondern erst $\sim 5 \mu\text{m}$), und so weiterhin stromlos und elektrochemisch Zinkoxid auf der Aluminiumoberfläche abgeschieden werden kann.

4.6.2 Stromlose Abscheidungen an der Zink-Gegenelektrode in elektrochemischer Zinkoxid-Abscheidung auf FTO

Nach den elektrochemischen Abscheidungen, bei denen eine Zink-Gegenelektrode verwendet wurde, fiel auf, dass diese durch den Xanthen-Farbstoff EosinY rot gefärbt war. So muss vor jeder neuen Abscheidung die Zink-Gegenelektrode in 1:1 verdünnter HCl behandelt werden, um dies abzuätzen. Nach der Untersuchung der stromlosen Abscheidungen auf Zinkoberflächen wird klar, dass neben der elektrochemischen Zinkoxidabscheidung an der Arbeitselektrode, eine stromlose Abscheidung von Zinkoxid an der Zink-Gegenelektrode stattfinden kann. Bei einer identischen Durchführung der Abscheidung mit einer Platin-Gegenelektrode konnte nach Ende der Deposition nur vereinzelt eine Rotfärbung der Gegenelektrode beobachtet werden. Diese Beobachtung stützt die These, dass bei Verwendung einer Zink-Gegenelektrode eine stromlose Abscheidung von porösem Zinkoxid an dieser stattfindet, wohingegen eine stromlose Abscheidung an einer Platin-Gegenelektrode nicht möglich ist. Um festzustellen, wie sich dies auf die Stromdichten auswirkt, zeigt Abbildung 54 die zugehörigen Chronoamperogramme für die Abscheidungen mit einer Zink- und einer Platin-Gegenelektrode. Um auszuschließen, dass die stromlose Abscheidung von Zinkoxid an der Substratoberfläche die Ergebnisse verfälscht, wurden hier elektrochemische Abscheidungen auf FTO-Substraten durchgeführt. Die Parameter für die Aktivierung, sowie die Durchführung der Abscheidung können Kapitel 3 entnommen werden.

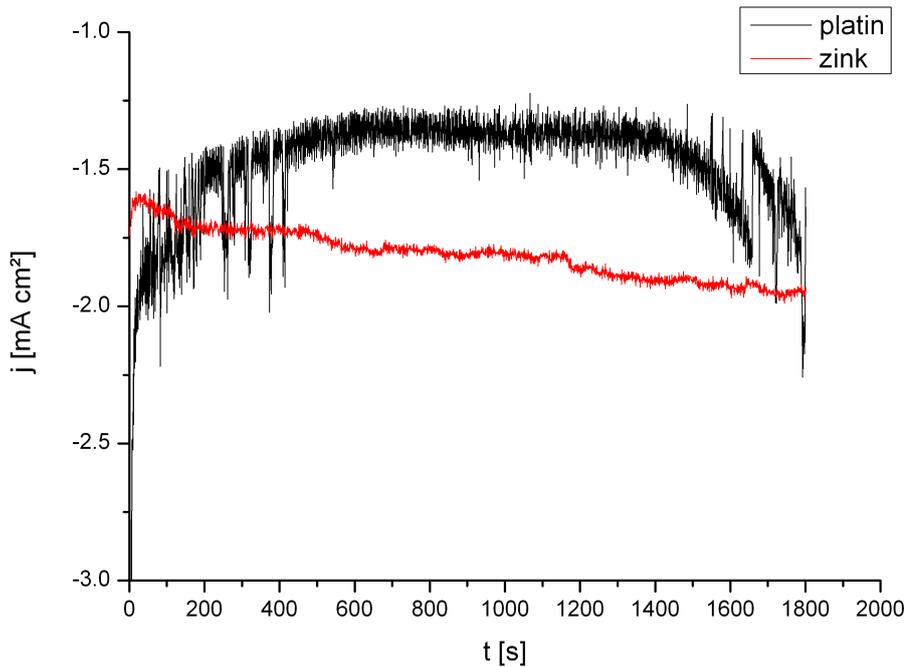


Abbildung 54: Chronoamperogramme für elektrochemische Abscheidungen mit einer Zink- Gegenelektrode (rote Kurve) oder einer Platin-Gegenelektrode (schwarze Kurve). Beide Abscheidungen wurden bei $-960 \text{ mV vs. Ag/AgCl}$ durchgeführt. Als Substrat wurde FTO- Glas verwendet, das vor der Abscheidung für 30 Minuten bei $-1160 \text{ mV vs. Ag/AgCl}$ aktiviert wurde.

Anhand der Chronoamperogramme in Abbildung 54 fällt auf, dass die Stromdichte der Abscheidung mit einer Zink-Gegenelektrode zu Beginn leicht niedriger ist als die der Platin-Gegenelektrode. Nach $\sim 200 \text{ s}$ schneiden sich beide Kurven und danach ist die Stromdichte der Abscheidung mit der Zink-Gegenelektrode im Verlauf der gesamten Abscheidung höher als die mit der Platin-Gegenelektrode. Letztere sättigt nach $\sim 300 \text{ s}$, wohingegen die Stromdichte für die Zink-Elektrode im Verlauf der gesamten Abscheidung leicht ansteigt. Dies wiederum spricht für einen zusätzlich ablaufenden Prozess, parallel zur elektrochemischen Abscheidung von ZnO . Die niedrigere Stromdichte zu Beginn der Abscheidung passt in den zeitlich identischen Rahmen, die die stromlose Abscheidung benötigt, um eine Übersättigung der Lösung zu erhalten. Nach diesen 120 s startet dann die stromlose Abscheidung (Vergleich Kapitel 4.3.2). Genau an diesem Punkt ist ein Beginn der Steigung der Stromdichte für die Abscheidung mit einer Zink-Gegenelektrode zu erkennen (Abbildung 54, rote Kurve). Das Ausbleiben eines Sättigungswertes, kann in Analogie zu 4.6.1 als Über-

lagerung der elektrochemischen und stromlosen Abscheidung gewertet werden. Die stromlose Abscheidung, als Konkurrenzprozess zur elektrochemischen Abscheidung, bewirkt eine Beeinflussung der Stromdichte, wodurch das Einstellen einer Sättigung verhindert wird.

Abbildung 55 zeigt REM-Aufnahmen von den Zink-Gegenelektroden nach einer Abscheidung in unterschiedlichen Vergrößerungen. Hier wurden ein Zink-Stab und ein Zink-Draht verwendet. Abbildungen 55 a und c zeigen die REM-Aufnahmen von einem Zink-Stab, Abbildung 55 b und d die von einem Zink-Draht.

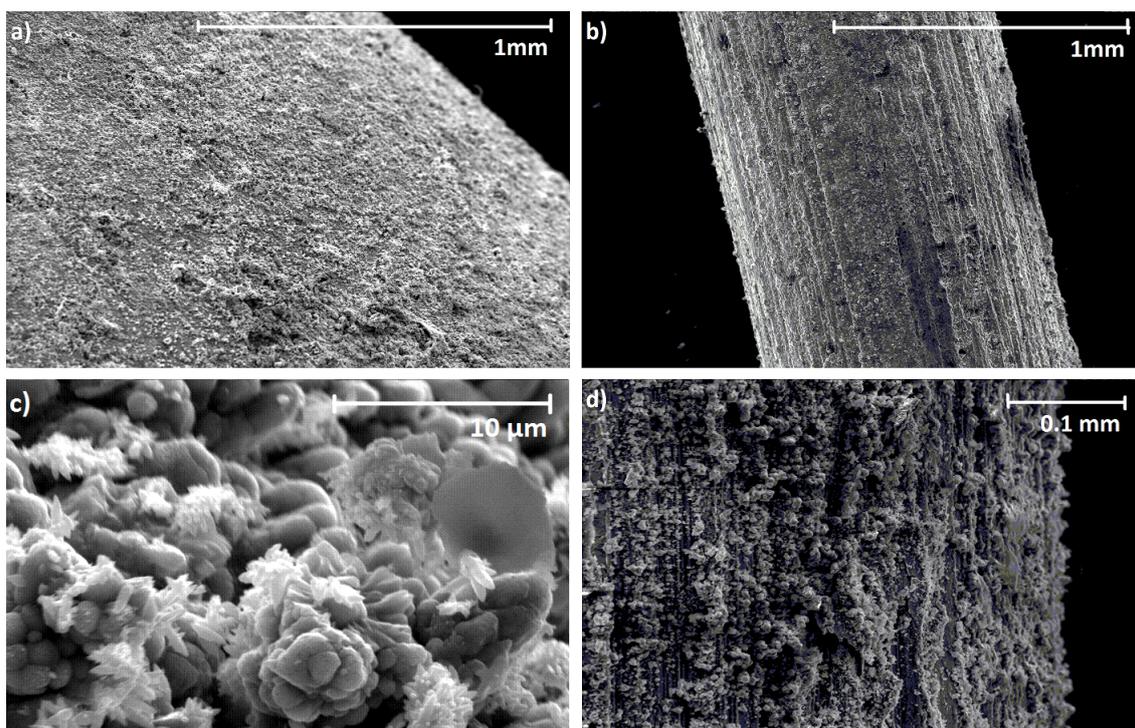


Abbildung 55: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen des Zinkstabs (links) und des Zinkdrahtes (rechts), die während der Abscheidung als Gegenelektrode genutzt wurden.

Anhand der Übersichtsaufnahmen des Zink-Stabs (Abbildung 55 a) und des Zink-Drahtes (Abbildung 55 b) wird deutlich, dass an der Substratoberfläche Zinkoxid abgeschieden wurde. Die Struktur und Morphologie entspricht der, die aus elektrochemischen Abscheidungen bekannt ist. Zusätzlich ist gut erkennbar, dass das Zinkoxid homogen die Oberfläche der Gegenelektrode bedeckt. Bei Betrachtung der Vergrößerungen (Abbildung 55 c und d) wird deutlich, dass die Oberfläche der Gegenelektrode nicht völlig homogen mit Zinkoxid überwachsen (Abbildung 55 d). Dies ist dadurch zu erklären, dass die stromlose Abscheidung hier als Konkurrenzprozess

zur elektrochemischen Abscheidung stattfindet. Die stromlose und die elektrochemische Abscheidung finden hier an zwei räumlich getrennten Substraten statt, das bedeutet, dass beide Prozesse direkt um OH^- und Zn^{2+} Ionen konkurrieren müssen. Da schon in 4.6.1 gezeigt wurde, dass die elektrochemische Abscheidung gegenüber der stromlosen Abscheidung dominiert, kann auch hier davon ausgegangen werden, dass bevorzugt elektrochemisch Zinkoxid abgeschieden wird. Jedoch reicht der Anteil der stromlosen Abscheidung aus um eine Überwachung der Gegenelektrode mit ZnO zu bewirken. Bei weiterer Vergrößerung (Abbildung 55 c) ist zu sehen, dass nicht nur die typische blumenkohlartige Zinkoxidstruktur hergestellt wurde, sondern dass hier zusätzlich längliche Kristalle, in dieser Aufnahme weißlich, gebildet wurden. Oft kann bei elektrochemischen Abscheidungen, bei denen ein Zink-Stab als Gegenelektrode verwendet wurde, eine Trübung des Elektrolyten durch weißliche Flocken in der Lösung beobachtet werden [111]. Bereits hier wurde vermutet, dass es sich um ausfallendes ZnO handelt. Als Lösung des Problems wurde um die Gegenelektrode ein fusselfreies Tuch gewickelt, welches einen Niederschlag von $\text{Zn}(\text{OH})_2$ an der Gegenelektrode und eine Trübung des Elektrolyten verhindert [111].

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die stromlose Abscheidung von porösem Zinkoxid nicht nur als eigenständiger Prozess auftritt, analog zu in Kapitel 4.3 beschrieben, sondern dass dieser auch parallel zur elektrochemischen Abscheidung von porösem Zinkoxid auftreten oder diesen stören kann. Hinweise auf ein Auftreten der stromlosen Abscheidung parallel zur elektrochemischen Abscheidung können die Chronoamperogramme der Abscheidungen liefern. Eine stromlose Abscheidung von porösem ZnO tritt immer dann auf, wenn Zink zur Verfügung steht. Hierbei spielt es keine Rolle, ob das verfügbare Zink auf der Arbeitselektrode aufgebracht wurde, oder ob es durch die Wahl einer Zink-Gegenelektrode zur Verfügung steht. An der entsprechenden Zinkoberfläche findet, parallel zu den elektrochemisch ablaufenden Prozessen, eine Auflösung von Zink mit anschließendem stromlosen Zinkoxidwachstum statt.

4.7 Bestimmung der EosinY Konzentration

Für eine Verwendung der in den vorangegangenen Kapiteln präparierten Schichten als Elektrodenmaterial in farbstoffsensibilisierten Solarzellen ist es notwendig, den Xanthenfarbstoff EosinY, der während der Abscheidung als Strukturdirigent fungierte, aus dem porösen Zinkoxidfilm zu desorbieren. Diese Desorption kann zusätzlich, über die Bestimmung der EosinY-Konzentration in der Desorptionslösung, Informationen über die Porosität der Filme liefern. Außerdem kann so untersucht werden, ob das Auftreten eines Sättigungswertes für den porösen Zinkoxidfilm, mit einer Sättigung in der EosinY-Menge im Film einhergeht.

4.7.1 Bestimmung der EosinY Konzentration in elektrochemisch abgeschiedenem ZnO

Bevor die stromlos hergestellten Filme auf ihre EosinY-Menge untersucht werden, ist es sinnvoll eine Bestimmung der EosinY Konzentration an elektrochemisch auf FTO abgeschiedenen Zinkoxidfilmen durchzuführen, da diese Reaktion gut verstanden und untersucht ist und somit als Anhalts- und Vergleichswert für die Untersuchung der stromlos abgeschiedenen ZnO Filme dienen kann. Die Desorption des EosinYs wurde, wie in Kapitel 3.3.4 beschrieben, durchgeführt. Die Proben wurden hier ebenfalls zur Desorption zur einer Leuchtstoffröhre gelagert. Eine Entnahme von jeweils 3 ml der Desorptionslösung, nach 1 Stunde, $1\frac{1}{2}$ Stunden, 2 Stunden, 3 Stunden, 4 Stunden und 24 Stunden mit sofortiger Bestimmung des EosinY-Gehaltes in der Lösung, kann zusätzlich Informationen über die Dauer der Desorption, sowie die Zersetzung des Xanthenfarbstoffes in KOH liefern. Abbildung 56 zeigt die Absorptionsspektren der KOH-Desorptionslösungen. Neben der Variation der Desorptionsdauer wurden für die Bestimmung der EosinY Konzentration ZnO Filme ausgewählt, die für unterschiedliche Zeiten elektrochemisch abgeschieden wurden. Dazu wurden Abscheideweiten von 15 Minuten (a), 30 Minuten (b), 45 Minuten (c), 60 Minuten (d) und 90 Minuten (e) gewählt. Die Farbstoff-Desorption wurde an Filmen durchgeführt, die direkt nach Ende der Abscheidung in auf 70°C erwärmtes bideionisiertes Wasser überführt und nach Abkühlung direkt in die Desorptionslösung gegeben wurden. Dieser Abkühlvorgang in bideionisiertem Wasser ist notwendig um zu verhindern, dass der Farbstoff eintrocknet, da sonst ein Herauslösen nicht mehr möglich ist.

Anhand der gezeigten Absorptionsspektren wird deutlich, dass die Desorption des Farbstoffes EosinY für jede Probe eine andere Zeit benötigt, sodass keine definitive Aussage darüber getroffen werden kann, dass nach einer vorgegebenen Zeit der Hauptanteil des Farbstoffes aus dem Film herausgelöst wurde. Des Weiteren ist zu beobachten, dass nach 24 Stunden Desorption in KOH der Farbstoff zu großen Tei-

len zersetzt wurde, die Absorption für diese Desorptionszeit beträgt nur noch etwa ein Drittel derer, die für die maximale Absorption bestimmt werden kann. Dieser Effekt ist bei allen Filmen zu beobachten.

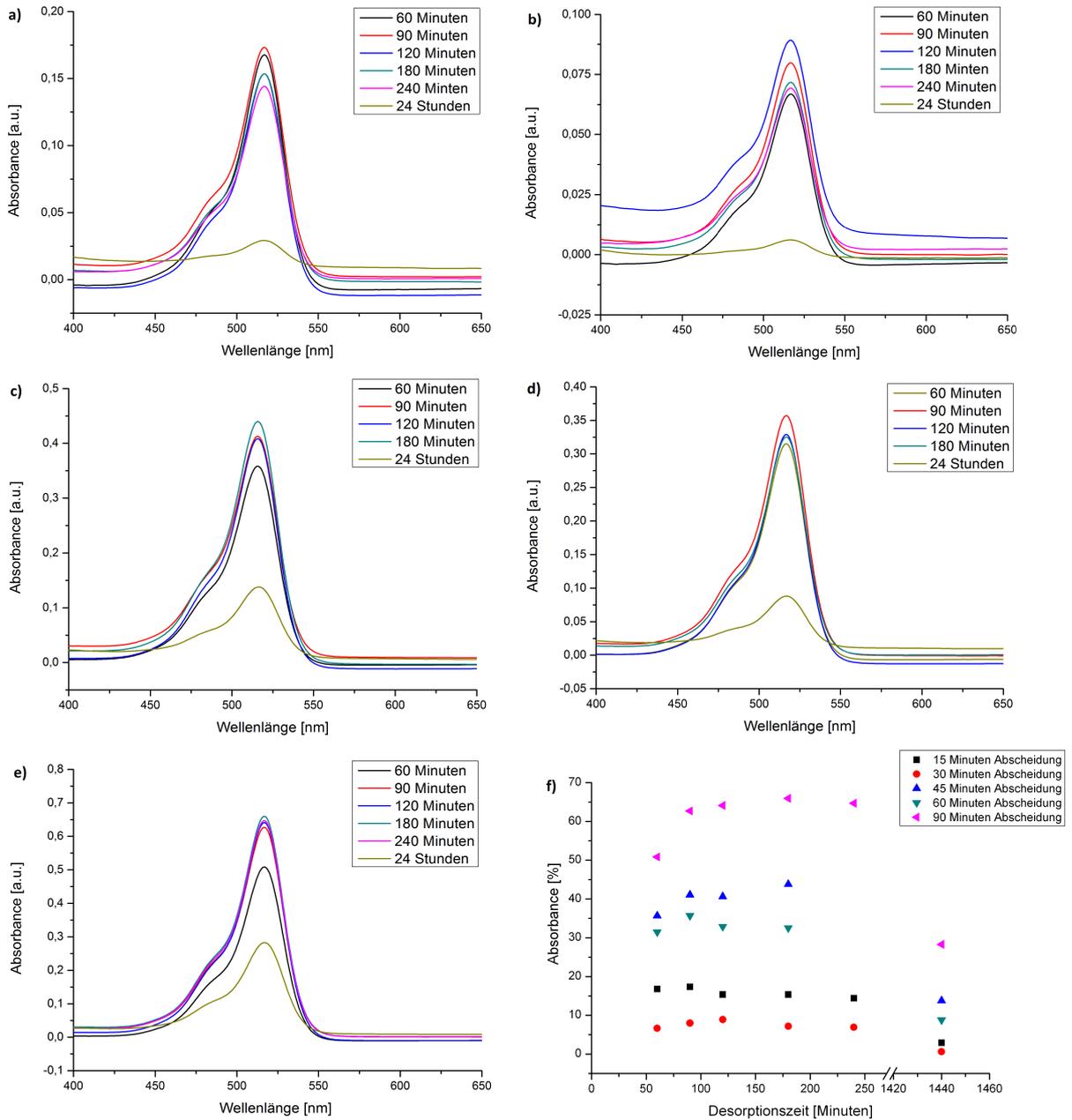


Abbildung 56: Absorptionsspektren der KOH-Desorptionslösung der elektrochemisch auf FTO abgeschiedenen ZnO Filme: a) 15 Minuten Abscheidung, b) 30 Minuten, c) 45 Minuten, d) 60 Minuten, e) 90 Minuten. f) zeigt die maximale Absorbance aus a) - e) bei 517 nm als Funktion der Desorptionszeit.

Neben den Absorptionsspektren aus Abbildung 56 a) - e) zeigt Abbildung 56 f) die maximale Absorbance aller Proben bei 517 nm als Funktion der Desorptionszeit. Anhand dieser Grafik kann beobachtet werden, dass die Desorptionszeit, für die die Lösung die maximale Absorbance zeigt, zwischen 90 und 240 Minuten liegt. Diese schwankt von Probe zu Probe. Jedoch kann bei allen Proben beobachtet werden, dass nach einer Desorptionszeit von 24 Stunden (=1440 Minuten) die Absorption nur noch etwa ein Drittel der maximalen entspricht. Dies zeigt, dass nach einer Desorptionszeit von 24 Stunden die größte Teil von EosinY zersetzt worden ist. Für die Bestimmung der EosinY Konzentration im Film wurde jeweils die individuelle Desorptionszeit gewählt, bei der die maximale Absorption der Lösung beobachtet werden konnte. Die Bestimmung der Konzentration des Farbstoffes in der KOH-Desorptionslösung zeigt, dass hier keine Sättigung, analog zu der Selbstlimitierung im Filmdickenwachstum beobachtet werden kann. Die exakten Werte können Tabelle 1 entnommen werden. Würde sich eine Sättigung in der EosinY Konzentration einstellen, so wäre zu erwarten gewesen, dass die Konzentrationen in den Filmen, die für 60 Minuten und 90 Minuten (Abbildung 56 d und e) abgeschieden wurden, nahezu identisch sind.

Probe	Abscheidedauer [Minuten]	EosinY- Konzentration in der Lösung [$\cdot 10^{-5}$ mol/l]
FTO 13	15	0,49
FTO 05	30	0,28
FTO 15	45	1,73
FTO 14	60	1,29
FTO 06	90	3,01

Tabelle 1: Farbstoff-Konzentrationen in Abhängigkeit der Abscheidedauer.

Das Ausbleiben eines Sättigungswertes zeigt, dass die Farbstoffanlagerung an der Zinkoxidoberfläche weiterhin stattfindet, auch wenn das Filmwachstum bereits gestoppt hat. Diese weitere Anlagerung von EosinY deutet allerdings auf keine größere

Porosität des Zinkoxidfilmes hin, sondern ist durch die Ausbildung von Farbstoffagglomeraten an der Substratoberfläche zu begründen. Die mehr als doppelt so große Konzentration des EosinYs in dem Film, der für 90 Minuten abgeschieden wurde, im Vergleich zu dem der für 60 Minuten abgeschieden wurde zeigt, dass die Bildung von Farbstoffagglomeraten an der Substratoberfläche nach Ende des Filmwachstums deutlich steigt. Dies ist dadurch zu begründen, dass beide Filme die gleiche Dicke aufweisen und somit eine identische Menge an eingeschlossenem EosinY in den ZnO Poren aufweisen sollten. Bereits nach der Abscheidung war durch rein optische Beobachtungen erkennbar, dass der Film, der für 90 Minuten elektrochemisch abgeschieden wurde eine deutlich kräftigere Rotfärbung aufgewiesen hat, als der der für 60 Minuten abgeschieden wurde. Dieser Effekt konnte zusätzlich an dem Elektrolyten beobachtet werden. Nach 90 Minuten Abscheidung war die Färbung der Abscheidelösung durch den Farbstoff EosinY deutlich heller, als dies nach 60 Minuten Abscheidung beobachtet werden konnte. Werden noch längere Abscheidezeiten verwendet, so kann sogar eine vollständige Entfärbung des Elektrolyten beobachtet werden.

Alle elektrochemisch auf FTO abgeschiedenen Filme haben nach der Desorption eine weißliche Farbe, was bedeutet, dass der Farbstoff vollständig aus den Poren herausgelöst wurde.

4.7.2 Bestimmung der EosinY Konzentration in stromlos abgeschiedenen ZnO

Nach der Bestimmung der Farbstoff-Konzentration in elektrochemisch abgeschiedenen Filmen auf FTO Substraten wurde eine analoge Untersuchung für stromlos abgeschiedene Filme durchgeführt. Hierbei ist vor allem der direkte Vergleich der Konzentrationen zu den elektrochemisch hergestellten Filmen von Interesse, da dies Aufschluss darüber geben kann, ob die auf unterschiedliche Weise hergestellten Filme eine ähnliche Porosität aufweisen. Hierfür wurde die Desorption an Filmen durchgeführt, die für 60 Minuten und 90 Minuten stromlos abgeschieden wurden, und somit bereits den Sättigungswert von 8 μm für die ZnO-Filmstärke erreicht haben. Auch hier konnte beobachtet werden, dass der Farbstoff unterschiedlich schnell aus den Filmen desorbiert wird. In Abbildung 57 sind die Absorptionsspektren der hergestellten Filme zu sehen. Bei der Durchführung der UV-Vis-Spektroskopie konnte auch hier, in Analogie zu Abbildung 56 f, eine Abhängigkeit der Absorption von der Desorptionszeit beobachtet werden. Hier konnte ebenfalls festgestellt werden, dass die Absorption nach 24-stündiger Desorptionszeit auf weniger als ein Drittel der maximalen Absorption gesunken war.

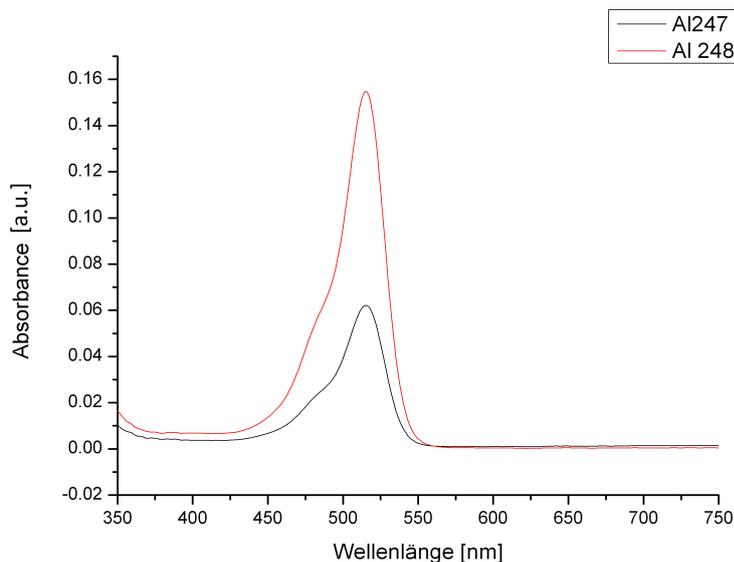


Abbildung 57: Absorptionsspektren der Lösungen für Filme, die stromlos für 60 Minuten (Al 247) und 90 Minuten (Al 248) abgeschiedenen wurden. Die Vorbehandlung der Filme erfolgte durch die Kombination aus Ätzen in HCl für 2 Minuten mit anschließender Behandlung in Zinkatbeize für 2 Minuten.

Abbildung 57 zeigt jeweils das Spektrum, welches die maximale Absorption für die beiden unterschiedlichen Abscheidezeiten aufweist, diese entspricht einer Desorptionszeit von 90 Minuten. Analog zu den Betrachtungen der elektrochemisch abgeschiedenen Filme kann auch hier beobachtet werden, dass die Desorptionslösung des für 60 Minuten abgeschiedenen Films, eine weniger als halb so große Absorption aufweist als der Film, der für 90 Minuten stromlos abgeschieden wurde. Das bedeutet, dass auch hier nachdem das Filmwachstum beendet ist, eine Anlagerung der Farbstoffmoleküle an der Filmoberfläche beobachtet werden kann, was zu einer stärkeren Färbung des Films und zu einer Entfärbung des Elektrolyten führt. Auffällig ist jedoch die wesentlich geringere Konzentration des EosinYs in der Desorptionslösung. Die Konzentrationen in der Lösung konnten auf $0,19 \cdot 10^{-5}$ mol/l für den 60 Minuten stromlos abgeschiedenen Film (8 μm gemittelte Filmdicke) und auf $0,52 \cdot 10^{-5}$ mol/l für den 90 Minuten abgeschiedenen Film (8 μm gemittelte Filmdicke) bestimmt werden. Diese Konzentrationen entsprechen in etwa denen, die elektrochemisch für 15 Minuten (4 μm gemittelte Filmdicke) bis 30 Minuten (6 μm gemittelte Filmdicke) abgeschieden wurden. Dies kann zum einen auf eine geringere Porosität der stromlos abgeschiedenen Filme im Gegensatz zu den elektrochemisch hergestellten

Filmen oder zum anderen auf eine geringere Farbstoffagglomeration hindeuten. Des Weiteren kann beobachtet werden, dass auch nach 24 Stunden Desorptionszeit der Farbstoff nicht vollständig aus den stromlos abgeschiedenen ZnO Filmen herausgelöst wurde. Dies kann durch eine Verlängerung der Desorptionszeit auf 2-3 Tage gelöst werden. Bei einigen Filmen kann allerdings auch nach dieser langen Desorptionszeit beobachtet werden, dass die Filme noch immer eine Färbung aufweisen. Eine vollständige Desorption des Farbstoffes ist bei diesen Filmen nicht möglich. Dieses kann durch mehrere Effekte erklärt werden:

1. Die stromlos abgeschiedenen Filme besitzen kleinere Poren als die elektrochemisch abgeschiedenen Filme, dadurch ist es nicht möglich den eingebauten Farbstoff nach der Abscheidung wieder herauszulösen. Hierfür konnte keine Hinweis aus der Morphologie der hergestellten Filme erhalten werden. Die stromlos abgeschiedenen Filme entsprechen in ihrer Morphologie denen, die elektrochemisch hergestellt wurden (Vergleich 4.4).
2. Die Desorption ist durch ein "Eintrocknen" des Farbstoffes nicht mehr möglich. Da die Substrate direkt nach der Abscheidung in auf 70°C erwärmtes Wasser zum Abkühlen überführt werden, sollte das "Eintrocknen" eigentlich vermieden werden. Zusätzlich müsste dieser Effekt unabhängig der Abscheideart und des Substratmaterials auftreten.
3. Die Poren werden nach oder während der Abscheidung verschlossen. Abbildung 58 zeigt ein Rasterelektronenmikroskopbild einer Probe, die stromlos auf Aluminium abgeschieden wurde. Hier kann beobachtet werden, dass die abgeschiedenen Zinkoxidkörner durch längliche Kristalle überwachsen sind. Dies Überwachsen könnte verhindern, dass der Farbstoff durch die Desorption in KOH aus den Poren herausgelöst wird. Diese Kristalle entsprechen in Morphologie und Textur denen, die bei der stromlosen Abscheidung ohne EosinY als Zinkhydroxychlorid identifiziert werden konnten. Das heißt, dass auch bei der stromlosen Abscheidung in Gegenwart des Strukturdirigenten EosinY, eine beginnende Abscheidung von $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2$ beobachtet werden kann.

Die Probleme bei der Desorption des Farbstoffes konnten nicht nur bei stromlos hergestellten Filmen beobachtet werden, sondern auch bei elektrochemisch abgeschiedenen. Hierbei spielte es keine Rolle, ob das Aluminiumsubstrat mittels Zinkatbeize vorbehandelt wurde, oder ob eine andere Vorbehandlungsart gewählt wurde. Durch eine Nachbehandlung bei 550 °C für 30 Minuten im Röhrenofen ist es möglich, den verbliebenen Farbstoff vollständig aus dem Zinkoxidfilm zu verbrennen.

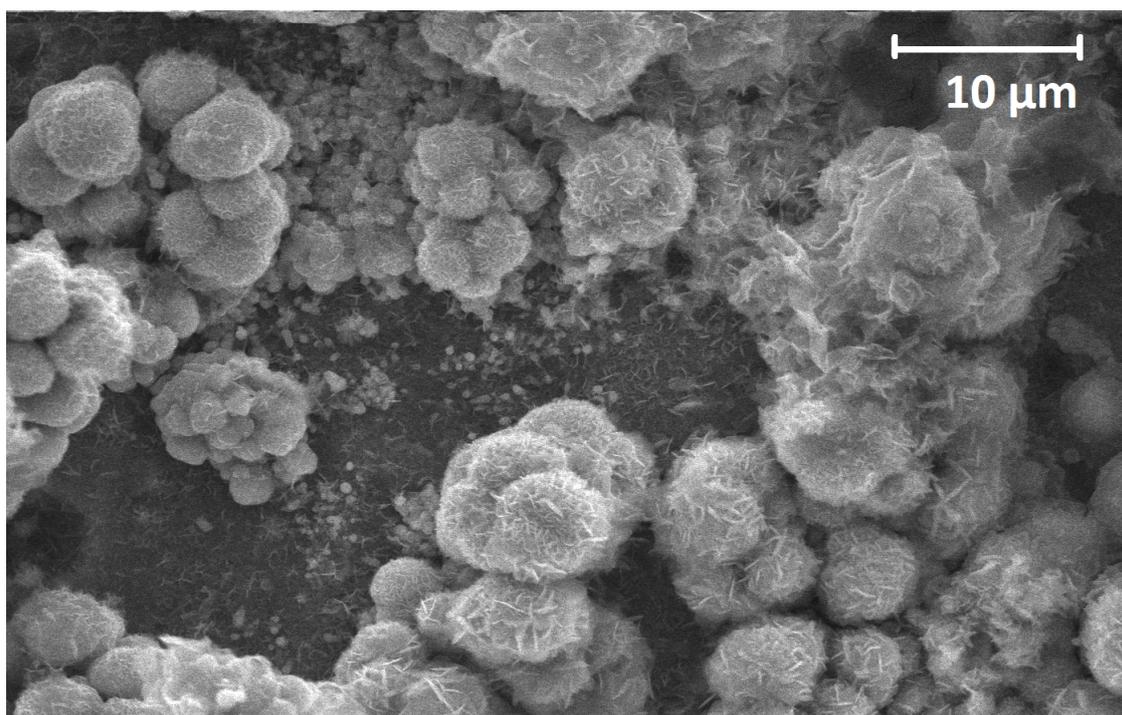


Abbildung 58: REM-Aufnahme eines auf Aluminium abgeschiedenen Filmes, bei dem ein Überwachsen der Zinkoxidkörner beobachtet werden konnte. Für die Herstellung der Probe wurde diese für 2 Minuten in Zinkatbeize behandelt, anschließend erfolgte die stromlose Abscheidung für 60 Minuten.

Nach der Untersuchung der EosinY-Konzentration in den stromlos und elektrochemisch hergestellten Filmen, wurden Experimente angestrebt, in denen Zinkoxid ohne die Zugabe von EosinY als Strukturdirigent, stromlos abgeschieden und in einem anschließenden Schritt in EosinY angeätzt wurde. Diese Versuche wurden durchgeführt, da eine stromlose Abscheidung eines kompakten Zinkoxidfilms, auf den anschließend ein poröser Film aufwächst, nicht möglich ist. Hier müsste es zu einem Inselwachstum kommen, bei dem kompakt abgeschiedene Zinkoxidinseln und poröses verteilt über die Substratoberfläche zu finden wären. Um trotzdem eine Probe zu erhalten, die eine kompakte Blockadeschicht aufweist, wurde oben erwähntes Experiment durchgeführt. Die Filme wurden ohne Zugabe des Strukturdirigenten stromlos für 60 Minuten abgeschieden, danach wurden die Filme für 2 Stunden oder für 24 Stunden in EosinY geätzt. In einem anschließenden Schritt wird der Farbstoff wieder desorbiert und die EosinY-Konzentration analog zu oben beschrieben bestimmt. Abbildung 59 zeigt die Absorptionsspektren der Farbstoff Desorption.

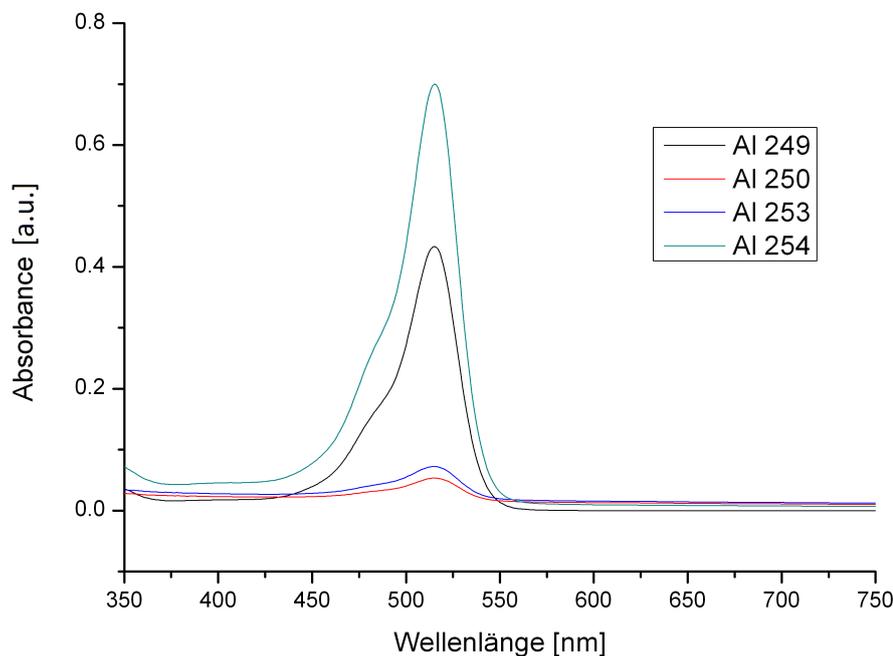


Abbildung 59: Absorptionsspektren der EosinY-Desorption für Filme, die nach der stromlosen Abscheidung von kompaktem ZnO (120 Minuten Zinkatbeize, 60 Minuten stromloses ZnO Wachstum) für 2 Stunden (Al 250 und Al 253) und für 24 Stunden (Al 249 und Al 254) in EosinY geätzt wurden.

Anhand der Desorptionsspektren ist erkennbar, dass die Proben, die für 24 Stunden in EosinY geätzt wurden, eine deutlich höhere EosinY-Konzentration aufweisen, als die Proben die nur für 2 Stunden behandelt wurden. Zusätzlich ist auch erkennbar, dass zwischen den einzelnen Proben, die für eine identische Zeit in EosinY angeätzt wurden, eine unterschiedlich starke Absorption beobachtet werden kann. Dies spricht für unterschiedlich starke Farbstoffanlagerungen an der Filmoberfläche. Die Konzentrationen, die für die EosinY-Desorptionen der einzelnen Filme bestimmt werden konnten, können Tabelle 2 entnommen werden. Die Werte der EosinY-Konzentrationen in der Desolutionslösung spiegeln genau das Verhalten wieder, welches zuvor beschrieben wurde. Für die großen Abweichungen in der EosinY-Konzentration gibt es zwei mögliche Erklärungen:

1. Die Farbstoffanlagerungen an der Substratoberfläche sind für gleiche Behandlungszeiten in EosinY so unterschiedlich, dass zwischen den behandelten Filmen sehr große Schwankungen beobachtet werden können.

2. Das Desorptionsverhalten der Filme, die identisch hergestellt wurden, ist unterschiedlich. Das bedeutet, dass die Farbstoffdesorption aus einem Film besser möglich ist als aus dem Anderen.

Werden die hier bestimmten Werte mit denen, aus der stromlosen Abscheidung verglichen, so wird deutlich, dass die EosinY Konzentrationen für Filme, die 2 Stunden in EosinY behandelt wurde, in der selben Größenordnung liegen, wie die die stromlos mit Strukturdirigenten für 60 Minuten abgeschieden wurden. Die Konzentrationen für 24 Stunden Behandlung in EosinY übersteigen die Werte der stromlosen Abscheidung bei weitem. Jedoch sind sie vergleichbar mit den Konzentrationen, die aus den elektrochemischen Abscheidungen resultieren, die für mehr als 45 Minuten durchgeführt wurden.

Probe	Behandlungszeit in EosinY [Stunden]	EosinY- Konzentration in der Lösung [$\cdot 10^{-5}$ mol/l]
Al 249	24	1,73
Al 250	2	0,17
Al 253	2	0,23
Al 254	24	3,58

Tabelle 2: EosinY-Konzentrationen in der Desorptionslösung für Filme, die nach der stromlosen Abscheidung in EosinY nachbehandelt wurden.

Zusammenfassend kann also festgehalten werden, dass für die EosinY-Menge in stromlose und elektrochemisch abgeschiedenen Filmen keine analoges Verhalten beobachtet werden kann. Die Farbstoff-Konzentrationen sind für die stromlos hergestellten Filme wesentlich geringer als für die elektrochemisch abgeschiedenen, was entweder auf eine schlechtere Porosität der stromlos hergestellten Filme oder auf weniger Agglomeration schließen lässt. Zusätzlich konnte bei stromlos auf Aluminium abgeschiedenen Filmen eine beginnende Zinkhydroxychlorid-Abscheidung beobachtet werden. Die Zinkhydroxychlorid-Kristalle überwachsen das blumenkohlformige Zinkoxid und verhindern so eine Farbstoffdesorption auf den Poren.

4.8 Eignung der stromlos hergestellten Schichten als Photoelektroden für die Verwendung in DSCs

In diesem Kapitel soll die Eignung der zuvor hergestellten Filme als Elektrode in farbstoffsensibilisierten Solarzellen untersucht werden. Dabei besteht der Hauptunterschied der hier untersuchten Solarzellen zu herkömmlich hergestellten Zellen darin, dass bei der Verwendung von Aluminium als Substratmaterial, eine Belichtung durch die Arbeitselektrode nicht möglich ist. Untersuchungen von Zellen, die Metallsubstrate nutzen, haben ergeben, dass eine Belichtung durch die Gegenelektrode zu nur recht geringen Effizienzverlusten führt [84]. Bei einer Belichtung durch die Gegenelektrode ist es unter anderem notwendig, die Beschaffenheit dieser Elektrode so zu wählen, dass sie die folgenden Eigenschaften erfüllt: (1) hohe Leitfähigkeit für den Transport von Elektronen, (2) sehr gute katalytische Eigenschaften für die Triiodid Reduktion und (3) hohe Transparenz für sichtbares Licht [83]. Diese letzte Eigenschaft ist vor allem für die Verwendung von DSC auf Metallsubstraten von essentieller Bedeutung, da es sonst zu Einbußen in der Effizienz gegenüber den DSCs auf Glassubstraten kommen kann. Eine Platin-Gegenelektrode kann die oben genannten Kriterien erfüllen. Daher wurde analog zu in Kapitel 3.3.6 beschrieben, ein FTO Substrat verwendet, auf das durch Hexachloroplatinsäure, ein Platinfilm aufgebracht wurde.

Um ein Gefühl dafür zu erlangen, mit welchem Effizienzverlust bei einer Belichtung durch die Gegenelektrode zu rechnen ist, wurden farbstoffsensibilisierte Solarzellen, basierend auf elektrochemisch abgeschiedenem Zinkoxid, auf FTO Substraten angefertigt. Diese Zellen wurden dann einmal durch die Arbeitselektrode und nach einer Regenerationszeit von 5 Minuten im Dunkeln durch die Gegenelektrode belichtet. Abbildung 60 zeigt den Einfluss der Belichtung durch die Gegen- bzw. durch die Arbeitselektrode auf die Hellkennlinien der entsprechenden Zellen. Besonders auffällig ist, dass die Hellkennlinien der Zellen die durch die Gegenelektrode belichtet wurden in allen Fällen unterhalb der Kennlinien liegen, die für die durch die Arbeitselektrode belichteten Zellen aufgenommen wurden. Dies deutet darauf hin, dass für das hier verwendete Zellmodell die Effizienzverluste durch eine Belichtung durch die Gegenelektrode wesentlich höher sind, als dies in anderen Experimenten beobachtet werden konnte [84]. Der deutlich niedrigere Kurzschlussphotostrom für die durch die Gegenelektrode belichteten Zellen ist ebenfalls auffällig. In Tabelle 3 sind die wichtigsten Kenndaten der Bestimmung der UI-Kennlinie zusammengefasst. Anhand der Kenndaten ist leicht ersichtlich, dass eine Belichtung durch die Gegenelektrode zu einem Effizienzverlust von $\sim 50\%$ im Vergleich zu einer Belichtung durch die Arbeitselektrode führt.

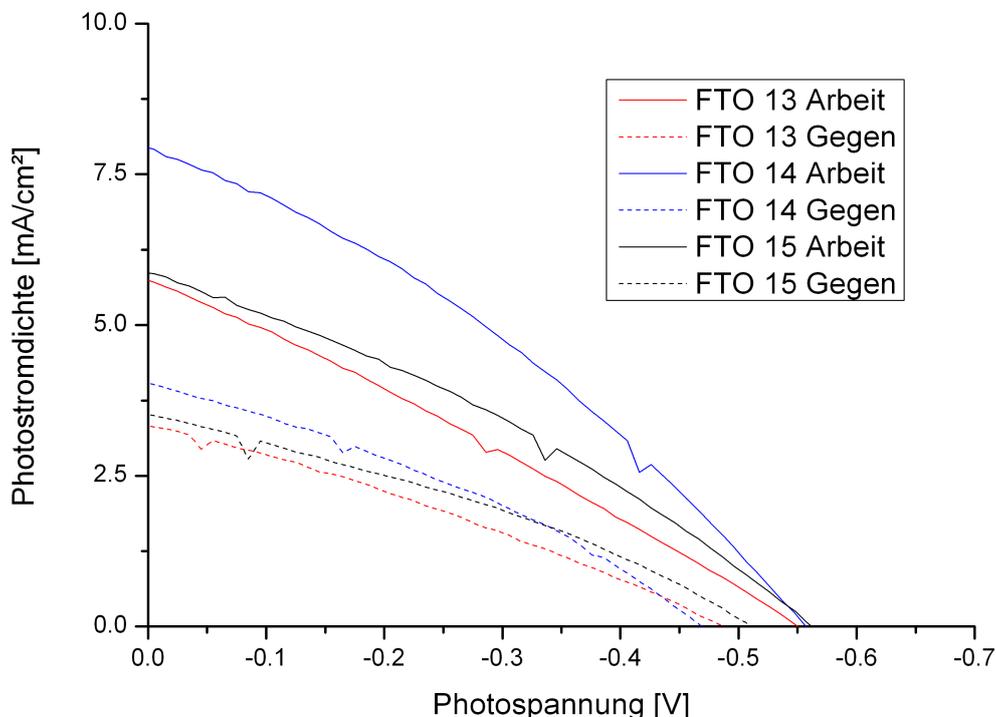


Abbildung 60: Vergleich der Hellkennlinien für Zellen, die einmal durch die Arbeitselektrode (mit Abkürzung Arbeit) und durch die Gegenelektrode (Gegen) belichtet wurden. Die Herstellung der Zinkoxidfilme erfolgte elektrochemisch (Abscheidezeiten können Tabelle 3 entnommen werden). Als Sensibilisator wurde D 149 verwendet.

Auffällig ist zusätzlich, dass die Effizienz mit steigender Abscheidedauer und dadurch bedingt auch mit steigender ZnO-Filmdicke steigt. Dieser Effekt kann sowohl bei einer Belichtung durch die Arbeits- als auch durch die Gegenelektrode beobachtet werden. Außerdem kann ein Anstieg des Kurzschlussphotostroms mit steigender Abscheidedauer beobachtet werden. Dies ist dadurch zu begründen, dass der Kurzschlussphotostrom abhängig ist von der Menge des auf der ZnO-Oberfläche adsorbierten Sensibilisators. Durch eine Erhöhung der Filmdicke wird zusätzlich die Halbleiteroberfläche vergrößert, wodurch mehr Farbstoff an der Oberfläche adsorbiert werden kann. Zusätzlich deutet der geringe Füllfaktor auf eine vermehrte Rekombination hin.

Probe	Abscheidendauer [Minuten]	Belichtet durch	j_{sc} [mA/cm ²]	U_{OC} [V]	FF [%]	η [%]
FTO 13	15	Arbeits- elektrode	5,71	0,55	28	0,87
FTO 13	15	Gegen- elektrode	3,31	0,49	30	0,48
FTO 14	60	Arbeits- elektrode	7,92	0,55	33	1,43
FTO 14	60	Gegen- elektrode	4,01	0,47	33	0,62
FTO 15	30	Arbeits- elektrode	5,85	0,56	32	1,04
FTO 15	30	Gegen- elektrode	3,50	0,51	33	0,58

Table 3: Photoelektrochemische Kenndaten der hier vermessenen Proben zusammenfassend dargestellt.

Die derzeit besten “state-of-the-art” DSCs konnten Effizienzen von bis zu 5,6% erreichen [20]. Die hier gefertigten Solarzellen liegen weit unterhalb dieser Werte, jedoch muss dabei betont werden, dass diese Zellen, zur besseren Vergleichbarkeit mit dem stromlos abgeschiedenen ZnO, ohne eine Blocking-Layer gefertigt wurden und somit nur aus einer porösen Zinkoxidschicht bestehen. Durch die Verwendung einer Blocking-Layer kann die Rekombination an der Substratoberfläche vermindert werden, was zu höheren Effizienzen führt.

Aus diesen Untersuchungen kann zusammengefasst werden, dass für eine Belichtung der DSCs durch die Gegenelektrode eine Verbesserung der Beschaffenheit der Gegenelektrode sinnvoll wäre, um die hohen Effizienzverlust zu minimieren.

4.8.1 DSCs aus planaren Aluminiumsubstraten

In einem nächsten Schritt wird die Eignung stromlos abgeschiedener Zinkoxidfilme für die Verwendung in DSCs getestet. Die stromlos hergestellten Filme wurden analog zu dem in Kapitel 3.3.6 beschriebenen Design zu DSCs verarbeitet. Die anschließende Belichtung der Filme erfolgte aufgrund der Lichtundurchlässigkeit der

Arbeits Elektrode, durch die Gegenelektrode. Abbildung 61 zeigt die aufgenommenen UI-Kennlinien dieser Zellen.

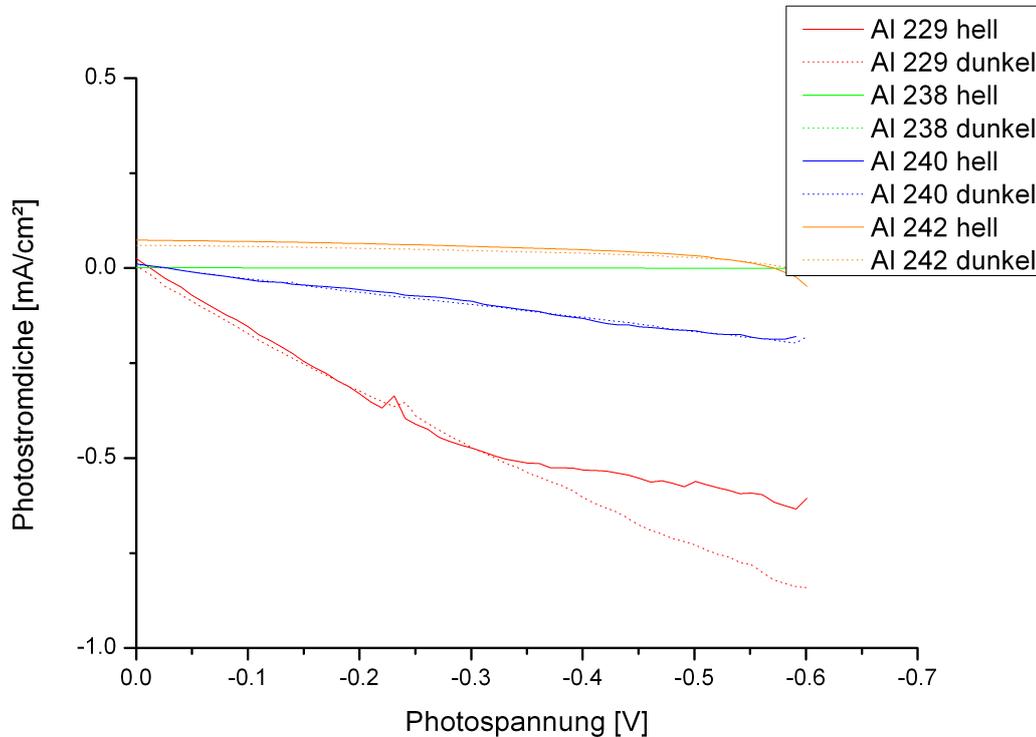


Abbildung 61: UI-Kennlinien der stromlos abgeschiedenen Zinkoxidfilme auf Aluminium. Die Herstellung der Filme erfolgte nach einer Zinkatbehandlung von 120 s stromlos. Als Sensibilisator wurde D 149 genutzt.

Es ist vor allem im Vergleich mit den Ergebnissen vergleichbarer Schichten auf FTO (Abbildung 60) auffällig, dass sowohl Kurzschlussphotostrom ($< 0,1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), Leerlaufspannung ($< 0,06 \text{ V}$, zum Teil aber auch nur 10 - 40 mV), als auch Füllfaktor ($< 0,28$) für diese Zellen sehr gering sind. Dies deutet vor allem im Falle der niedrigen Leerlaufspannung darauf hin, dass die hier hergestellten Filme nicht dicht sind, das bedeutet, dass der Elektrolyt den Film durchdringen und somit in Kontakt mit dem Aluminium kommen kann. Dies wurde dadurch bestätigt, dass bei der Bestimmung der UI-Kennlinien einiger Filme ein Kurzschluss beobachtet werden konnte. Zusätzlich drückt der geringe Füllfaktor eine vermehrte Rekombination aus und die niedrige Photostromdichte spiegelt zum einen einen hohen Serienwiderstand, bedingt durch das Aluminiumoxid, und zum anderen eine geringe Farbstoffadsorption an der ZnO-Oberfläche wieder. Bedingt durch diese Faktoren, ist es nicht möglich gewesen, eine Effizienz für die hier gezeigten Zellen zu bestimmen. Um die vermehrt

auftretende Rekombination zu unterdrücken und die Gefahr eines Kurzschlusses zu minimieren gibt es zwei Möglichkeiten:

1. Die Verwendung einer Blocking-Layer unter dem porösen Zinkoxidfilm.
2. Eine nachträgliche Verdickung der Aluminiumoxidschicht.

Die stromlose Abscheidung von einer Blocking-Layer, mit anschließender Abscheidung einer porösen Zinkoxidschicht ist problematisch, da in der stromlosen Abscheidung kein eindeutiges Schichtwachstum von kompaktem Zinkoxid, auf der anschließend die nächste Schicht porösen ZnOs aufwächst, beobachtet werden kann. Aus diesem Grund wurde ein Lösungsansatz gewählt bei dem zuerst kompaktes Zinkoxid stromlos abgeschieden wird und in einem anschließenden Schritt nach der Abscheidung der hergestellte Film in EosinY angeätzt wird (Vergleich Kapitel 4.7.2). Die so hergestellten Filme wurden nach dem Desorbieren in einem Röhrenofen bei 550°C ausgeheizt. Dieser Schritt dient dazu, Wasser aus dem Film auszudampfen und das Zinkhydroxid, das bei der Abscheidung ohne EosinY bevorzugt entsteht (Vergleich Kapitel 4.3.5) in Zinkoxid umzuwandeln. Anschließend wurden diese Filme als Elektrode in DSCs verwendet. Abbildung 62 zeigt die Hell- und Dunkelkennlinien dieser Filme.

Anhand von Abbildung 62 ist deutlich erkennbar, dass es durch die stromlose Abscheidung von kompaktem ZnO mit anschließender Behandlung in EosinY gelungen ist, dichte Filme herzustellen. Die Leerlaufspannung liegt bei -0,67 V bis -0,69 V. Diese Spannungen liegen sogar oberhalb derer, die für die Zellen, die elektrochemisch aus Zinkchloridlösungen auf FTO Substraten abgeschiedenen Filmen hergestellt wurden, gemessen werden konnten. Dies deutet darauf hin, dass die Problematik eines nicht vollständig dichten Zinkoxidfilms gelöst werden konnte. Jedoch ist die Kurzschlussphotostromdichte noch immer sehr gering, was darauf hindeutet, dass eine zu geringe Menge an Farbstoff Elektronen in den Halbleiter injiziert. Das bedeutet, dass es durch das Anätzen der kompakten Filme in EosinY nicht gelungen ist, die Halbleiteroberfläche effizient zu vergrößern, sodass eine größere Menge an Farbstoff adsorbiert werden kann. Dieser Effekt kann bei beiden Zellen beobachtet werden, obwohl die Probe Al 249 für 24 Stunden in EosinY behandelt wurde und die Probe Al 250 nur für 2 Stunden. Das bedeutet, dass es nicht möglich ist, einen kompakten abgeschiedenen Zinkoxidfilm nachträglich in EosinY zu ätzen, um eine Vergrößerung der Halbleiteroberfläche zu erlangen. Die Effizienzen der hier gezeigten Zellen konnten auf 0,02 % bestimmt werden. Der ausschlaggebende Faktor für diese geringe Effizienz ist die zuvor erläuterte zu niedrige Photostromdichte und ein sehr niedriger Füllfaktor von nur ~ 35 %.

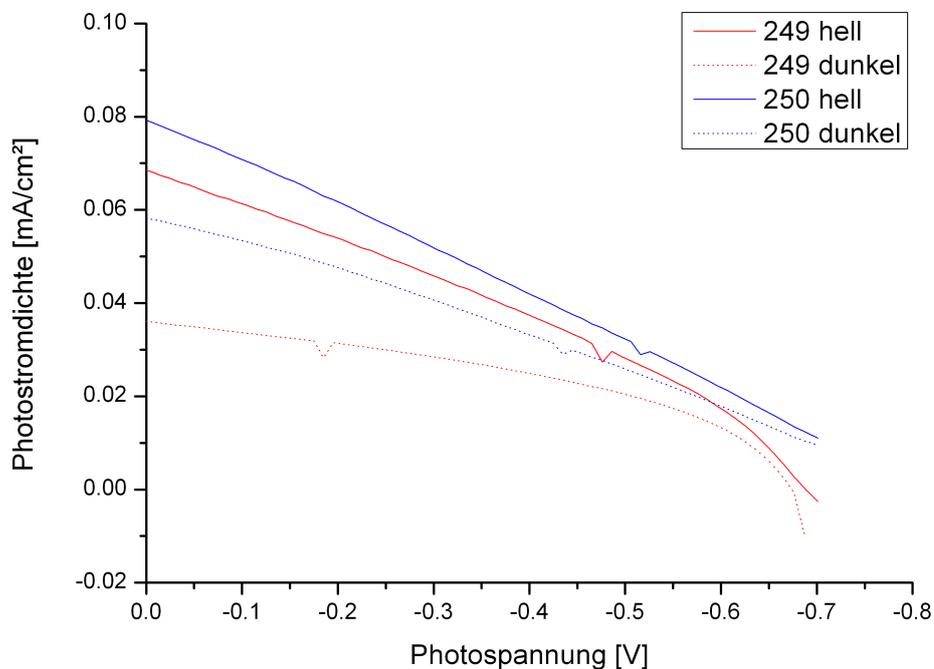


Abbildung 62: Hell- und Dunkelkennlinien der Filme, die stromlos ohne Zugabe von EosinY abgeschieden und in einem anschließenden Schritt in EosinY geätzt wurden.

Der zweite Ansatz, um einen Kurzschluss zu verhindern und die vermehrte Rekombination zu unterdrücken, ist eine nachträgliche Verdickung der Aluminiumoxidschicht. Dafür wurden die stromlos abgeschiedenen porösen Zinkoxidfilme nach der Farbstoffdesorption in kochendem Wasser behandelt. Die Behandlung von Aluminium in kochendem Wasser bewirkt eine Verdickung der Aluminiumoxidschicht und kann auch angewendet werden, wenn zuvor eine Beschichtung der Aluminiumoberfläche stattgefunden hat [28]. Nach der Behandlung in kochendem Wasser, empfiehlt es sich die Substrate für 30 Minuten bei 550°C auszuheizen, um zu erreichen, dass das Wasser vollständig aus dem Zinkoxidfilm verdampft. Abbildung 63 zeigt die UI-Kennlinien der Zellen, für die als Nachbehandlung eine Verdickung der Aluminiumoxidschicht gewählt wurde.

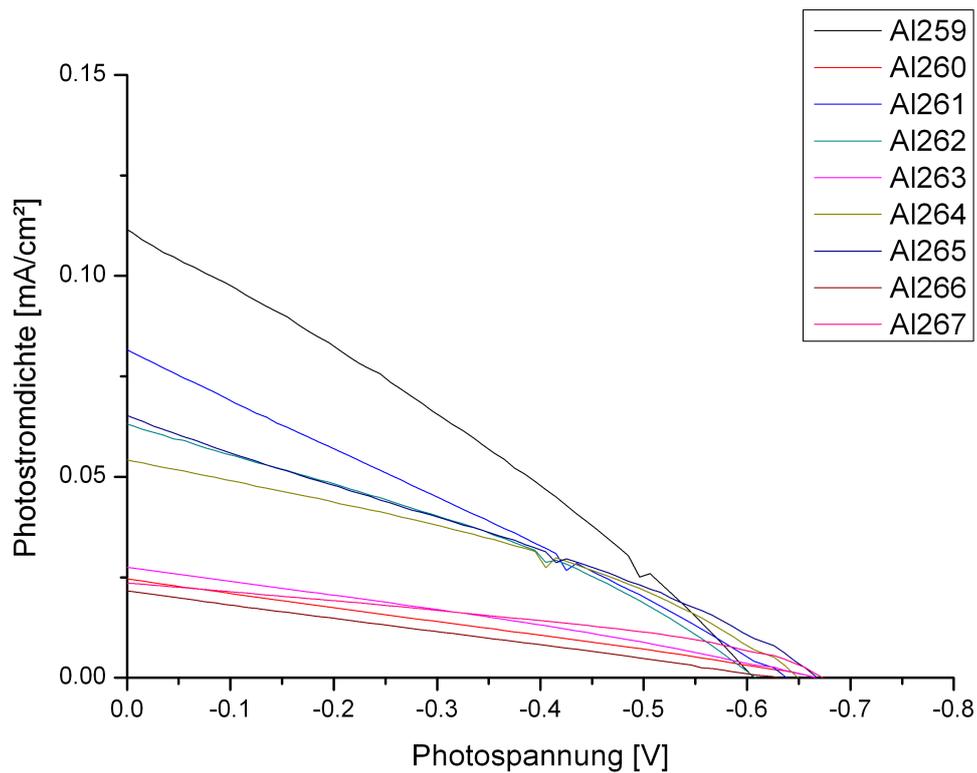


Abbildung 63: UI-Kennlinien der Zinkoxidfilme, die nach der stromlosen Abscheidung nachbehandelt wurden.

Probe Al 259 aus Abbildung 63 wurde nach der Abscheidung für 30 Minuten im Röhrenofen bei 550°C ausgeheizt. Alle anderen Proben wurden vor dem Ausheizvorgang in kochendem bideionisiertem Wasser behandelt, um die Aluminiumoxidschicht nachträglich zu verdicken und somit die Gefahr eines Kurzschlusses zu minimieren. Bis auf Probe Al 261, die für 15 Minuten in kochendem Wasser behandelt wurde, wurden die anderen Proben für 10 Minuten nachbehandelt. Die Auswirkungen dieser Nachbehandlungen auf die UI-Kennlinien sind deutlich. Bei allen Proben kann beobachtet werden, dass die Leerlaufspannung in einem Bereich von -0,60 V bis -0,66 V liegt, was eine signifikante Verbesserung zu den nicht behandelten Proben darstellt. Zudem bedeutet dies, dass es auch in dieser zweiten Methode durch die Nachbehandlung gelungen ist, dichte Filme herzustellen, bei denen verhindert werden kann, dass der Iod-Elektrolyt den Film durchdringt und somit in Kontakt mit dem Aluminiumsubstrat gelangt, was zu einem Kurzschluss führen kann. Tabelle 4 zeigt die Kenndaten der Messungen der UI-Kennlinien.

Probe	“Kochen” [Minuten]	“Ausheizen” [Minuten]	j_{sc} [mA/cm ²]	U_{OC} [V]	FF [%]	η [%]
Al 259	0	30	0,11	0,60	30	0,02
Al 260	10	30	0,02	0,66	27	0
Al 261	15	30	0,08	0,63	27	0,01
Al 262	10	30	0,06	0,61	33	0,01
Al 263	10	30	0,03	0,66	30	0,01
Al 264	10	30	0,05	0,64	36	0,01
Al 265	10	30	0,06	0,66	30	0,01
Al 266	10	30	0,02	0,62	26	0
Al 267	10	30	0,02	0,66	38	0,01

Tabelle 4: Kenndaten der nachbehandelten Zellen.

Werden die Kenndaten aus Tabelle 4 verglichen, so fällt auf, dass alle Proben, die kochendem bideionisiertem Wasser nachbehandelt wurden, Leerlaufspannungen von -0,61 V bis -0,66 V aufweisen, was bedeutet, dass die Gefahr eines Kurzschlusses durch die Verdickung der Aluminiumoxidschicht minimiert werden konnte. Jedoch sind die Kurzschlussphotostromdichten sehr gering, was zusätzlich auf einen sehr hohen Serienwiderstand bedingt durch das Aluminiumoxid hinweist. Werden die Kenndaten von Probe Al 259 betrachtet, so fällt auf, dass die Photostromdichte hier etwa doppelt so groß ist wie bei den anderen Proben. Dies ist durch die Tatsache bedingt, dass diese Probe nicht einer Nachbehandlung, die die Aluminiumoxidschicht verdickt unterzogen wurde, demnach ist der Serienwiderstand bei dieser Probe geringer als bei den anderen Proben. Ein ähnlicher Effekt konnte bereits bei einer analogen Behandlung von Tantaldrähten beobachtet werden. Dafür ist die Leerlaufspannung hier etwas geringer als bei den anderen Zellen, was ausdrückt, dass der Zinkoxidfilm etwas weniger dicht ist als die Anderen. Dies macht sich auch in einer etwas höheren Effizienz von 0,02 % bemerkbar. Wird diese Probe mit denen, die stromlos hergestellt und nachbehandelt wurden verglichen, so wird deutlich, dass der Hauptunterschied in einem der Farbstoffdesorption folgenden Ausheizvorgang liegt. Diese Behandlung macht den Unterschied aus zwischen Filmen, bei denen eine Bestimmung der Effizienz oder sogar der UI-Kennlinien nicht möglich war und einer relativ konstanten Leerlaufspannung von $\sim -0,60$ V. Dies bedeutet, dass auch in den stromlos hergestellten Filmen nach der Abscheidung noch vermehrt Zinkhydroxid zu finden ist. Durch die Behandlung bei 550°C im Röhrenofen ist es möglich das Hydroxid zu verdampfen, sodass nur noch ein Zinkoxidfilm vorliegt.

Die Ergebnisse dieses Kapitels können wie folgt zusammengefasst werden: Es ist möglich stromlos hergestellte Zinkoxidfilme als Elektroden in farbstoffsensibilisierten Solarzellen zu nutzen. Dafür ist es allerdings zwingend erforderlich die Filme nach der Abscheidung nachzubehandeln. Dafür gibt es zum einen die Möglichkeit kompaktes ZnO abzuscheiden, anschließend in EosinY zu ätzen und dann auszuheizen, zum anderen besteht die Möglichkeit die Filme nur auszuheizen oder vorher in bideionisiertem Wasser zu kochen, was eine Verdickung der Aluminiumoxidschicht zur Folge hat. Die erste Methode liefert die besten Leerlaufspannungen. Durch ein einfaches Ausheizen der Filme kann verhindert werden, dass der Serienwiderstand durch das Aluminiumoxid noch weiter erhöht wird, was eine Verminderung der Kurzschlussphotostromdichte zur Folge hätte.

Bei allen Zellen kann beobachtet werden, dass die Kurzschlussphotostromdichte im Vergleich zu den auf FTO Substraten hergestellten Zellen zu gering ist. Dies kann zum einen durch den erhöhten Serienwiderstand und zum anderen durch eine zu geringe Halbleiteroberfläche begründet werden. Letztere führt dazu, dass weniger Farbstoff an der ZnO-Oberfläche adsorbiert werden kann, wodurch weniger Moleküle zur Verfügung stehen, die Elektronen in das Leitungsband des Halbleiters injizieren können. Diese Beobachtung wird dadurch gestützt, dass schon bei der Bestimmung der EosinY Konzentration in stromlos hergestellten Filmen festgestellt werden konnte, dass diese viel weniger EosinY vorweisen können, als elektrochemisch abgeschiedene Filme. Diese niedrigere EosinY-Konzentration kann direkt als geringer Porosität der Filme verstanden werden, was eine geringere Größe der Halbleiteroberfläche und somit weniger Möglichkeiten der Anbindung des Sensibilisators bedeutet.

Zusätzlich konnte festgestellt werden, dass die Effizienzverluste durch eine Belichtung der Zelle durch die Gegenelektrode im Gegensatz zu einer direkten Belichtung durch die Arbeitselektrode, für das hier verwendete Zelldesign, wesentlich größer ist als in der Literatur beschrieben [84]. Die durch die Gegenelektrode belichteten Zellen konnten nur etwa 50% der Effizienzen erreichen als bei denen die Zellen direkt durch die Arbeitselektrode belichtet wurden. Eine Optimierung der Gegenelektrode für die Verwendung in DSCs die eine Metallsubstrat als Arbeitselektrode verwenden, könnte eine Verbesserung bewirken.

5 Schlussfolgerung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die elektrochemischen und stromlosen Abscheidungen von porösem Zinkoxid auf Aluminium untersucht und eine geeignete Vorbehandlung erarbeitet. Weiterhin wurde das Wachstum der porösen Zinkoxidfilme, die stromlos auf Aluminium und auf Zink hergestellt worden sind, mit den elektrochemisch auf FTO-Substraten abgeschiedenen Filmen verglichen. Dabei konnte das stromlose Wachstum von Zinkoxid und das elektrochemische Wachstum als auf den gleichen Reaktionen beruhend gemeinsam diskutiert werden. Durch Variation der Abscheideparameter der stromlosen Abscheidungen konnte diese neue Art der ZnO-Film-Herstellung soweit charakterisiert werden, dass es möglich ist, reproduzierbare Filme herzustellen. Außerdem wurde die Eignung der Filme als Elektrodenmaterial in farbstoffsensibilisierten Solarzellen untersucht.

Die Untersuchung der Vorbehandlungen für Aluminiumsubstrate hat ergeben, dass die Wahl einer geeigneten Vorbehandlungsart das Ergebnis der elektrochemisch induzierten sauerstoffbasierten Zinkoxidabscheidung stark beeinflusst. Es konnte gezeigt werden, dass eine Vorbehandlung, bestehend aus einer Kombination aus Ätzen in HCl für 2 Minuten und anschließender Behandlung in Zinkatbeize die besten Ergebnisse lieferte. Durch die Zinkatbehandlung wird die Aluminiumoxidschicht, die eine gleichmäßige und festhaftende Beschichtung verhindert, entfernt und ein Zinkfilm auf dem Substrat aufgebracht, der die Oberfläche bis zu der weiteren Verarbeitung reaktiv hält. Die Wahl einer geeigneten Zinkatzeit ist notwendig um in Filmstärke und Morphologie homogene Filme zu erhalten. Dabei sollte die Zinkatzeit mindestens 120 s betragen. Durch die Variation der Abscheidepotentiale konnte gezeigt werden, dass Abscheidungen bei -1060 mV vs. Ag/AgCl und -960 mV die besten Ergebnisse lieferten und dass selbst durch eine Veränderung der Abscheidepotentiale die anderen Vorbehandlungen keine vergleichbar guten Ergebnisse erreichen wie die in Zinkatbeize vorbehandelten Substrate.

Abscheidungen aus einem nitratbasierten System lieferten ebenfalls gute Ergebnisse. Hier konnte gezeigt werden, dass sowohl durch potentiostatische als auch durch gepulste Abscheidungen homogene Zinkoxidfilme hergestellt werden können. Da die Zinkoxidfilme aus einem sauerstoffbasierten Abscheidesystem reproduzierbar gleichmäßiger und homogener waren als die, die nitratbasiert hergestellt wurden, wurden die sauerstoffbasierten Abscheidungen näher untersucht.

Es konnte gezeigt werden, dass es auch möglich ist, außenstromlos Zinkoxid auf Aluminiumsubstraten unter Verwendung einer Opferanode aus Zink abzuscheiden. Die Bestimmung der Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden resultierte in einem Wert von ~ -960 mV, was genau dem optimalen Abscheidepotential für poröses Zinkoxid auf Aluminium entspricht.

Ausgehend von den Untersuchungen der außenstromlosen Abscheidungen, konnte eine neue Abscheidemethode zur Herstellung von porösem Zinkoxid auf vorbehandelten Oberflächen entwickelt werden. Die stromlose Abscheidung von porösem ZnO auf in Zinkatbeize vorbehandelten Aluminiumsubstraten ist vor allem durch die einfache Durchführung eine interessante Alternative zu elektrochemischen Abscheidungen. Im Gegensatz zu literaturbekannten stromlosen Abscheidungen von Zinkoxid [65, 67, 64], wird hier außer metallischem Zink kein zusätzliches Reduktionsmittel verwendet. Die dort beschriebene stromlose Abscheidung von Zinkoxid verwendet DMAB als Reduktionsmittel, was die Gefahren von ungewollten Dotierungen mit

Bor-Atomen birgt [65]. Die in dieser Arbeit vorgestellte stromlose Abscheidung von Zinkoxid beruht auf einem Auflösen von Zink von der Substratoberfläche, wobei das Zink sowohl als Elektronenlieferant, als auch als zusätzlicher Prekursor im Elektrolyten dient. Nach der Zinkauflösung, reagiert der Sauerstoff mit den Elektronen der Zinkauflösung und Wasser zu Hydroxidionen. Diese Reagieren mit Zn^{2+} aus der Lösung unter Wasserabspaltung zu Zinkoxid. Durch diese Abscheidemethode kann eine ungewollte Dotierung, wie bei der stromlosen Abscheidung in Gegenwart von DMAB, vermieden werden. Zusätzlich konnte festgestellt werden, dass die stromlose Abscheidung von porösem Zinkoxid abhängig ist von der Dicke der durch die Vorbehandlung hergestellten Zinkschicht. Wenn Zinkfilme von weniger als 5 μm mittlerer Dicke zur Abscheidung von porösem Zinkoxid verwendet werden (5 μm mittlere Zinkfilmdicke entsprechen einer Vorbehandlungszeit von mindestens 120 s), kann es zu Inhomogenitäten in Morphologie und Oberflächenbedeckung kommen. Eine Zinkfilmdicke von 5 μm resultiert in einer Zinkoxidfilmdicke von 8 μm nach der Abscheidung. Durch eine Verlängerung der Vorbehandlungszeiten in Zinkatbeize war es zum einen nicht möglich dickere Zinkschichten herzustellen und zum anderen konnten nach der stromlosen Abscheidung keine dickeren Zinkoxidfilme als 8 μm beobachtet werden. Durch Abscheidungen auf reinen Zinkblechen konnte festgestellt werden, dass auch eine nicht limitierte Menge an zur Verfügung stehendem Zink nicht in dickeren Zinkoxidfilmen als 8 μm resultiert. Dies lässt den Schluss zu, dass die stromlose Abscheidung von porösem Zinkoxid selbstlimitierend bei 8 μm ist. Durch eine Variation der Abscheidezeiten oder auch der Prozesstemperatur, sowohl auf vorbehandelten Aluminiumsubstraten als auch auf Zinksubstraten, war es nicht möglich den Sättigungswert zu überschreiten.

Des Weiteren wurde der Einfluss der Zinkchloridkonzentration auf die stromlose Abscheidung untersucht. Dabei wurden zunächst Abscheidungen ohne die Zugabe von Zinkchlorid hergestellt. Es kann so eine stromlose Abscheidung auch ohne Zugaben von Zinkchlorid beobachtet werden, die Zinkkonzentration reicht aber nicht aus um eine vollständige Bedeckung der Substratoberfläche zu gewährleisten und Inhomogenitäten in der Morphologie auszugleichen. Die optimalen Bedingungen um einen homogenen und gleichmäßigen Zinkoxidfilm durch die stromlose Abscheidung zu erhalten sind eine Vorbehandlung durch die Kombination aus 2 minütigem Ätzen in HCl mit anschließender Zinkatbehandlung von mindestens 2 Minuten. Danach sollte die stromlose Abscheidung aus einer sauerstoffbasierten 5 mM Zinkchlorid-Lösung bei 70°C für mindestens 60 Minuten durchgeführt werden.

Der Einfluss von EosinY als strukturdirigierendes Agens konnte durch die Herstellung von Filmen ohne die Zugabe des Xanthen-Farbstoffes während der Abscheidung bestimmt werden. Werden Abscheidungen ohne die Zugabe von EosinY durchgeführt, so kann mittels Rasterelektronenmikroskopie die Ausbildung von plättchenartigen Kristallen, beobachtet werden. Mittels XRD- Messungen konnten diese Kristalle als Zinkhydroxychlorid identifiziert werden. In diesem Punkt ist eine deutliche Abweichung der stromlosen Abscheidung von Zinkoxid zu elektrochemischen Abscheidungen erkennbar. Bei elektrochemischen Abscheidungen ist die Herstellung einer kompakten Zinkoxidschicht ohne Zugabe eines Strukturdirigenten ein gut dokumentierter und reproduzierbarer Prozess zur Herstellung beispielshalber einer Blockadeschicht für die Verwendung in DSCs. Bei den hier untersuchten stromlosen Abscheidungen macht die Zugabe des Strukturdirigenten den entscheidenden Unterschied aus zwischen der Ausbildung von Zinkoxid oder Zinkhydroxychlorid.

Um festzustellen, ob die Ausbildung des Sättigungswertes von 8 μm ein spezieller Effekt der stromlosen Abscheidung von Zinkoxid ist, wurden elektrochemische Abscheidungen auf unterschiedlich vorbehandelten Aluminiumsubstraten durchgeführt und die Filmdicke bestimmt. Hier konnte festgestellt werden, dass die Entwicklung der Filmdicke genau dem Verlauf der Kurve für stromlose Abscheidungen entspricht. Weitere Untersuchungen an elektrochemisch auf FTO hergestellten Filmen zeigten, dass für Abscheidungen bei -960 mV die Entwicklung der Filmdicken bei den elektrochemischen Abscheidungen und den stromlosen Abscheidungen übereinstimmen. Zunächst scheint die gute Übereinstimmung der beiden Filmdickenverläufe verwunderlich, vor allem daher, da beobachtet werden konnte, dass bei unterschiedlichen Potentialen nach einer festen Abscheidezeit unterschiedliche Dicken der ZnO Filme bestimmt werden konnten. Da allerdings die Potentialdifferenz zwischen Aluminium und Zink genau dem Abscheidepotential der elektrochemischen Abscheidung entspricht, ist eine Übereinstimmung der Filmdickenverläufe eine logische Konsequenz. Auch in elektrochemischen Abscheidungen konnte die Selbstlimitierung des Zinkoxidwachstums auf 8 μm nicht überschritten werden. Dies lässt den Schluss zu, dass das Wachstum von Zinkoxid nie in dickeren Filmen resultieren kann. Bei der stromlosen Abscheidung von Zinkoxid könnte dies so erklärt werden, dass es ab dieser Filmdicke nicht mehr möglich ist, Zink aufzulösen und damit Elektronen für die Hydroxidbildung, die essentiell wichtig ist für die ZnO Abscheidung, zu gewinnen. Dies kann durch Beobachtungen von stromlosen Abscheidungen an Aluminiumdrähten bestätigt werden. Hier konnte beobachtet werden, dass es zu einer Ausbildung von Wucherungen von Zinkoxid, die sehr viel größere Dicken aufweisen als 8 μm , kommen

kann. Dies ist vor allem der Fall wenn die Drahnte geknickt wurden und somit wieder Zink zur Verfügung stand, welches aufgelöst werden konnte und somit Elektronen zur Zinkoxidabscheidung zur Verfügung stellt. Da aber für alle Abscheidungen, unabhängig von der Abscheideart oder des Substrates, eine identische Sättigungsdicke von 8 μm beobachtet werden konnte, muss die Ursache für die Selbstlimitierung auch die gleiche sein. Bereits in früheren Arbeiten wurde dokumentiert, dass die Zinkoxidabscheidung ein komplexer Prozess im Gleichgewicht ist [50]. Das bedeutet, dass viele Komponenten übereinstimmen müssen, damit Zinkoxid abgeschieden werden kann. Im Zuge solcher Untersuchung wurde dokumentiert, dass es während der Zinkoxidabscheidung immer wieder zu einer Auflösung von Zinkoxid kommen kann [20]. Diese Auflösung wird durch die Bildung von OH^- und der damit verbundenen Erhöhung des pH-Wertes ausgelöst. Die hier beobachtete Selbstlimitierung im Filmwachstum wird somit durch eine zur ZnO -Bildung konkurrierende Auflösung von Zinkoxid ausgelöst. Dieser Prozess ist unabhängig von der Abscheidemethode oder des Substratmaterials und hat somit für alle untersuchten Abscheidungen Gültigkeit.

Die stromlose Abscheidung von Zinkoxid konnte als Nebenreaktion in elektrochemischen Abscheidungen untersucht werden. Hier gibt es zwei unterschiedliche Möglichkeiten, in denen die Abscheidung auftritt. Zum einen kann sie neben der elektrochemischen Abscheidung an der Arbeitselektrode beobachtet werden, wenn diese ebenfalls mit Zink beschichtet ist und zum anderen kann sie an der Zinkgegenelektrode auftreten. Letztere kann nach Ende der Abscheidung durch eine ‘‘Rotfärbung’’ der Gegenelektrode festgestellt und konnte durch die Durchführung von Rasterelektronenmikroskopie bestätigt werden. Anhand der Chronoamperogramme war für beide Effekte erkennbar, dass bei einem Einsatz von Zink, entweder als Substrat oder als Gegenelektrode, die Stromdichte nicht in einen Sättigungswert übergeht. Dies kann durch eine konkurrierende stromlose Abscheidung erklärt werden.

In zusätzlichen Experimenten konnte gezeigt werden, dass es möglich ist elektrochemisch abgeschiedenes Zink stromlos in Zinkoxid umzuwandeln. Hierdurch können stärker streuende Filme hergestellt werden. Problematisch bei diesen Schichten ist jedoch die schlechte Haftfestigkeit an der Substratoberfläche, welche eine Bestimmung der Filmdicke nicht möglich machte.

Die Charakterisierung von stromlos hergestellten Zinkoxidfilmen als Elektrodenmaterial in farbstoffsensibilisierten Solarzellen hat gezeigt, dass nur sehr niedrige Effizienzen $< 0,1\%$ erreicht werden konnten. Dies ist vor allem durch den niedri-

gen Photostrom bedingt. Die Leerlaufphotospannung lag für alle Zellen zwischen 0,60 und 0,69 V und ist damit im Bereich, der auch bei DSC auf FTO Substraten beobachtet werden kann. Der niedrige Photostrom ist zum einen durch den hohen Serienwiderstand, bedingt durch die Ausbildung von Aluminiumoxid, was für die Passivierung benötigt wird und zum anderen durch die geringe Oberfläche des stromlos hergestellten Zinkoxidfilms zu erklären. Letzteres konnte durch die Bestimmung der EosinY Konzentration in den stromlos hergestellten Filmen festgestellt werden. Die Konzentration kann in direktem Zusammenhang mit der Größe der Zinkoxidoberfläche gesehen werden. Wird weniger von dem Strukturdirigenten während der Abscheidung eingebaut, bedeutet dies eine geringere Porosität des Films und somit eine geringere Halbleiteroberfläche. Durch eine kleinere Oberfläche können weniger Farbstoffmoleküle angebunden werden, die nach der Anregung durch Belichtung zum Photostrom beitragen. Die Konzentration des EosinY in den stromlos hergestellten Filmen ist etwa um einen Faktor 6 - 7 geringer als bei den elektrochemisch auf FTO hergestellten Filmen. Durch eine Vergrößerung der Oberfläche könnten demnach höhere Photoströme erreicht werden, jedoch wäre, bedingt durch den hohen Serienwiderstand die Effizienz der Zellen im Vergleich zu Zellen auf FTO Glas dennoch wesentlich geringer. Eine technische Anwendung als sensibilisierte Halbleiterelektrode erscheint nicht aussichtsreich.

6 Ausblick

Dieses Kapitel geht auf offene Fragestellungen in Bezug auf die in dieser Arbeit bearbeiteten stromlosen und elektrochemischen Abscheidungen von Zinkoxid ein.

In weiterführenden Experimenten könnte untersucht werden, ob die Selbstlimitierung der Zinkoxidabscheidung auch bei anderen Abscheidepotentialen als $-0,960\text{ V}$ vs. Ag/AgCl beobachtet werden kann, oder ob eine Veränderung des Abscheidepotentials dazu führt, dass sich ein schnelleres oder langsames Wachstum der porösen Zinkoxidschicht ausbildet. Da die Ausbildung des Sättigungswertes als Konkurrenzreaktion zwischen der Zinkoxidabscheidung und der Auflösung in der vorliegenden Arbeit unabhängig von dem Abscheidemechanismus und dem Substratmaterial beobachtet werden konnte, sollte dieser auch bei anderen Potentialen festgestellt werden können. Jedoch können diese Untersuchungen Aufschluss darüber geben, ob die eine Verschiebung der Kurve, die die Filmdickenentwicklung beschreibt, beobachtet werden kann. Dies würde als logisch erscheinen, da durch eine Veränderung des Abscheidepotentials auch die geflossene Ladung verändert wird, was zu einer Veränderung der Masse der abgeschiedenen Spezies führt und damit in unterschiedlich dicken Zinkoxidfilmen resultiert.

Des Weiteren könnten in stromlosen Abscheidungen die Erhöhung der Zinkkonzentration unabhängig von einer Erhöhung der Zinkchloridkonzentration untersucht werden. Hierdurch könnte der direkte Einfluss der Zinkkonzentration auf die Dicke und Morphologie des abgeschiedenen Films betrachtet werden. Solche Untersuchungen könnten beispielsweise durch die Zugabe von Zinknitrat an Stelle von Zinkchlorid für die sauerstoffbasierte Abscheidung erfolgen, so könnte zusätzlich eine Ausbildung von Zinkhydroxychlorid bei einer Erhöhung der Zinkkonzentration verhindert werden. Die so hergestellten Filme würden dann den tatsächlichen Einfluss einer erhöhten Zinkionenkonzentration auf die Morphologie und auf das Filmwachstum zeigen. In diesem Zusammenhang wäre es neben Untersuchungen durch Rasterelektronenmikroskopie interessant, die Filmdicke in Abhängigkeit der Abscheidezeit zu untersuchen. Diese Ergebnisse könnten Aufschluss über den Zusammenhang von der Zinkionenkonzentration und der Wachstumsgeschwindigkeit geben. Eine Untersuchung der stromlosen Abscheidung aus anderen Abscheidelösungen als KCl, wären ebenfalls auch interessant. Dabei haben elektrochemische Abscheidungen aus KNO_3 -Lösungen oder KClO_4 -Lösungen bisher gute Ergebnisse bei der Herstellung von Zinkoxidfilmen geliefert.

In diesem Zusammenhang wäre es außerdem denkbar, statt der Zinkchloridkonzentration in der Abscheidelösung, die Konzentration des Strukturdirigenten zu verändern, um zu untersuchen, wie sich dies auf das Filmwachstum auswirkt, oder ob es möglich ist auf diese Art die Oberfläche des Halbleiters zu vergrößern, was zu ei-

ner vermehrten Farbstoffanbindung bei einer Sensibilisierung und somit zu höheren Photoströmen führen kann. Zusätzlich haben Experimente, die andere strukturdirigierende Zusätze als Eosin Y verwendeten, gezeigt, dass es auch so möglich ist, poröse Filme mit einer großen Oberfläche herzustellen. Ein geeigneter Kandidat hierfür wäre beispielsweise CTAB (Cetyltrimethylammonium bromide).

Eine weitere Untersuchung der “umgewandelten Filme” bei denen zunächst elektrochemisch Zink abgeschieden und dies anschließend stromlos in Zinkoxid umgewandelt wurde, kann zusätzlich Aufschluss über die Eignung der stromlosen Filme für die Verwendung in DSCs geben. Da Präparation dieser Filme auf FTO und nicht auf Aluminium stattgefunden hat, kann so getestet werden, inwieweit die Filme die notwendigen Eigenschaften für eine Verwendung in farbstoffsensibilisierten Solarzellen aufweisen, ohne die Limitierung durch den hohen Serienwiderstand des Aluminiums zu berücksichtigen. Im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen kann auch festgestellt werden, ob so hergestellte Filme wirklich stärker Licht streuende Eigenschaften besitzen und somit sich als Elektrodenmaterial in Solarzellen empfehlen.

Da die stromlose Abscheidung von porösem Zinkoxid auf Aluminium, auf Grund der sehr einfachen Durchführung und der sehr guten Reproduzierbarkeit, ein sehr attraktiver Prozess, vor allem in Hinblick auf industrielle Fertigung ist, wäre eine Übertragung dieses Prozesses auf andere Substratmaterialien denkbar. Hier würden sich beispielsweise Tantal oder Titan anbieten. Bei letzterem konnte bereits gezeigt werden, dass sich dieses gut als Trägermaterial in farbstoffsensibilisierten Solarzellen eignet [18].

Anhang

- Materialverzeichnis
- Probenverzeichnis
- Abbildungs- und Tabellenverzeichnis
- Literatur
- Danksagung

A. Materialverzeichnis

Substrate

Bezeichnung	Hersteller	Reinheit
Aluminiumsubstrate planar	Alpha Metall	99,5 %
Aluminiumdraht	Goodfellow	99,99 %
FTO 7 Ω / sq.	Sigma Aldrich	-
Zinksubstrate planar (Zinkfolie, Dicke: 0,25 mm)	Alfa Aesar	99,98%

Materialverzeichnis

Bezeichnung	Hersteller	Reinheit
Aceton	Roth	$\geq 99,8$ %
Ag/AgCl Referenzelektrode (mit AgCl-Lösung gefüllt)	Radiometer	-
CuSO ₄	Roth	> 99 %
D 149	Chemicrea	-
DN 285	Chemicrea	-
EosinY	Sigma Aldrich	85 %
Ethanol	Roth	$\geq 99,8\%$

Anhang

Bezeichnung	Hersteller	Reinheit
Ethylencarbonat	Merck	-
HCl (37%)	Roth	reinst.
H ₂ SO ₄	Roth	reinst.
HNO ₃ (65%)	Roth	reinst.
I ₂	Scharlau	≥99,9%
Isopropanol	Roth	≥99,8%
jura sol b (Folie zur Zellversiegelung)	jura plast GmbH	-
KCl	Merck	99,995%
KOH (Plättchen)	Roth	≥85%
NaOH (Plättchen)	Roth	≥99%
TBAI	Sigma Aldrich	99%
Wasser (bideionisiert)	JLU Gießen (IFZ)	deionisiert
Zinkstab (Gegenelektrode)	Sigma Aldrich	99,99%
Zinkdraht (Gegenelektrode)	Goodfellow	99,9%
Zinkoxidpulver	Sigma Aldrich	99+%
ZnCl ₂	Merck	105%
Zn(NO ₃) ₂	Sigma Aldrich	≥99,0%

B. Probenverzeichnis

elektrochemische Abscheidungen auf Aluminium

Probe	Vorbehandlung	Potential [V]	T [°C]	Zinkchloridkonzentration [mM]	Verwendet in/zur
Al 1	keine	-0,960	70	5	Abb. 22
Al 2	kath. Polarisation	-0,960	70	5	Optimierung der Vorbehandlung Abb. 28
Al 7	kath. Polarisation	-0,960	70	5	Optimierung der Vorbehandlung
Al 9	kath. Polarisation	-1,060	70	5	Optimierung der Vorbehandlung
Al 10	kath. Polarisation	-1,060	70	5	Optimierung der Vorbehandlung
Al 11	kath. Polarisation	-1,060	70	5	Optimierung der Vorbehandlung Abb. 24
Al 18	HCl	-1,060	70	5	Optimierung der Vorbehandlung Abb. 24
Al 19	HCl	-1,060	70	5	Optimierung der Vorbehandlung
Al 26	kath. Polarisation	-1,260	70	5	Optimierung der Vorbehandlung Abb. 28

Anhang

Probe	Vorbehandlung	Potential [V]	T [°C]	Zinkchloridkonzentration [mM]	Verwendet in/zur
Al 27	keine	-1,260	70	5	Optimierung der Vorbehandlung
Al 34	Zinkatbeize	-1,060	70	5	Optimierung der Vorbehandlung
Al 35	Zinkatbeize	-1,060	70	5	Optimierung der Vorbehandlung
Al 36	Zinkatbeize	-1,060	70	5	Optimierung der Vorbehandlung
Al 39	Pickling	-1,060	70	5	Optimierung der Vorbehandlung
Al 40	Pickling ohne Kupferbeize	-1,060	70	5	Optimierung der Vorbehandlung
Al 41	Pickling	-1,060	70	5	Optimierung der Vorbehandlung Abb. 24
Al 42	Pickling	-1,160	70	5	Optimierung der Vorbehandlung
Al 43	Pickling ohne Kupferbeize	-1,060	70	5	Optimierung der Vorbehandlung Abb. 24
Al 44	Pickling ohne Kupferbeize	-1,160	70	5	Optimierung der Vorbehandlung

Anhang

Probe	Vorbehandlung	Potential [V]	T [°C]	Zinkchloridkonzentration [mM]	Verwendet in/zur
Al 59	Zinkatbeize	-1,060	70	5	Optimierung der Vorbehandlung
Al 60	Zinkatbeize	-1,060	70	5	Optimierung der Vorbehandlung
Al 63	HCl + Zinkatbeize	-1,060	70	5	Optimierung der Vorbehandlung Abb. 24
Al 66	Zinkatbeize	-0,960	70	5	Optimierung der Vorbehandlung Abb. 29

Abscheidungen in "Kurzschluss-Schaltung"

Probe	Vorbehandlung	Abscheidendauer [Minuten]	T [°C]	Zinkchloridkonzentration [mM]	Verwendet in/zur
Al 72	HCl + Zinkatbeize	30	70	5	Kapitel 4.2
Al 80	HCl + Zinkatbeize	90	70	5	Kapitel 4.2
Al 81	HCl + Zinkatbeize	30	70	5	Kapitel 4.2
Al 82	HCl + Zinkatbeize	30	70	5	Kapitel 4.2
Al 83	HCl + Zinkatbeize	90	70	5	Kapitel 4.2
Al 87	HCl + Zinkatbeize	30	70	5	Kapitel 4.2
Al 89	HCl + Zinkatbeize	60	70	5	Kapitel 4.2
Al 91	HCl + Zinkatbeize	30	70	5	Kapitel 4.2
Al 92	HCl + Zinkatbeize	30	70	5	Kapitel 4.2
Al 94	HCl + Zinkatbeize	30	70	5	Kapitel 4.2

stromlose Abscheidungen auf Aluminium (planare Substrate)

Probe	Vorbehandlungszeit (in Zinkatbeize) [Sekunden]	Abscheidedauer [Minuten]	T [°C]	Zinkchloridkonzentration [mM]	Verwendet in/zur
Al 124	300	60	70	5	Abb. 34
Al 125	120	60	70	5	Abb. 34
Al 126	60	60	70	5	Abb. 34
Al 127	30	60	70	5	Abb. 34
Al 128	10	60	70	5	Abb. 34
Al 129	300	60	70	5	Abb. 34
Al 130	120	60	70	5	Abb. 34
Al 131	60	60	70	5	Abb. 34
Al 132	30	60	70	5	Abb. 34
Al 133	10	60	70	5	Abb. 34
Al 134	300	60	70	5	Abb. 34
Al 135	120	60	70	5	Abb. 34
Al 136	60	60	70	5	Abb. 34
Al 137	30	60	70	5	Abb. 34
Al 138	10	60	70	5	Abb. 34
Al 156	300	5	70	5	Abb. 36, 40, 50
Al 157	300	15	70	5	Abb. 36, 40, 50
Al 158	300	30	70	5	Abb. 36, 40, 50
Al 159	300	45	70	5	Abb. 36, 40, 50
Al 160	300	60	70	5	Abb. 36, 40, 50
Al 161	300	5	70	5	Abb. 36, 40, 50
Al 162	300	15	70	5	Abb. 36, 40, 50

Anhang

Probe	Vorbehand- lungszeit (in Zinkat- beize) [Sekunden]	Abscheide- dauer [Minuten]	T [°C]	Zinkchlorid- konzentration [mM]	Verwendet in/zur
Al 163	300	30	70	5	Abb. 36, 40, 50
Al 164	300	45	70	5	Abb. 36, 40, 50
Al 165	300	60	70	5	Abb. 36, 40, 50
Al 166	300	20	70	5	Abb. 36, 40, 50
Al 167	300	40	70	5	Abb. 36, 40, 50
Al 168	300	65	70	5	Abb. 36, 40, 50
Al 169	300	75	70	5	Abb. 36, 40, 50
Al 170	300	90	70	5	Abb. 36, 40, 50
Al 171	300	25	70	5	Abb. 36, 40, 50
Al 172	300	50	70	5	Abb. 36, 40, 50
Al 173	300	55	70	5	Abb. 36, 40, 50
Al 174	300	80	70	5	Abb. 36, 40, 50
Al 175	300	85	70	5	Abb. 36, 40, 50
Al 176	300	7,5	70	5	Abb. 36, 40, 50
Al 177	300	10	70	5	Abb. 36, 40, 50
Al 178	300	12,5	70	5	Abb. 36, 40, 50

Anhang

Probe	Vorbehand- lungszeit (in Zinkat- beize) [Sekunden]	Abscheide- dauer [Minuten]	T [°C]	Zinkchlorid- konzentration [mM]	Verwendet in/zur
Al 179	300	5	70	50	Variation ZnCl ₂ -Konz. u.a. Abb. 44
Al 180	300	15	70	50	Variation ZnCl ₂ -Konz. u.a. Abb. 44
Al 181	300	25	70	50	Variation ZnCl ₂ -Konz. u.a. Abb. 44
Al 182	300	35	70	50	Variation ZnCl ₂ -Konz. u.a. Abb. 44
Al 183	300	45	70	50	Variation ZnCl ₂ -Konz. u.a. Abb. 44
Al 184	300	60	70	25	Variation ZnCl ₂ -Konz. u.a. Abb. 43
Al 185	300	60	70	25	Variation ZnCl ₂ -Konz. u.a. Abb. 43
Al 186	300	60	70	25	Variation ZnCl ₂ -Konz. u.a. Abb. 43
Al 187	300	90	70	25	Variation ZnCl ₂ -Konz. u.a. Abb. 43
Al 188	300	90	70	25	Variation ZnCl ₂ -Konz. u.a. Abb. 43

Anhang

Probe	Vorbehand- lungszeit (in Zinkat- beize) [Sekunden]	Abscheide- dauer [Minuten]	T [°C]	Zinkchlorid- konzentration [mM]	Verwendet in/zur
Al 189	300	60	70	50	Variation ZnCl ₂ -Konz. u.a. Abb. 44
Al 190	300	60	70	50	Variation ZnCl ₂ -Konz. u.a. Abb. 44
Al 191	300	60	70	50	Variation ZnCl ₂ -Konz. u.a. Abb. 44
Al 192	300	90	70	50	Variation ZnCl ₂ -Konz. u.a. Abb. 44
Al 193	300	90	70	50	Variation ZnCl ₂ -Konz. u.a. Abb. 44
Al 194	300	30	70	10	Variation ZnCl ₂ -Konz. u.a. Abb. 43
Al 195	300	45	70	10	Variation ZnCl ₂ -Konz. u.a. Abb. 43
Al 196	300	60	70	10	Variation ZnCl ₂ -Konz. u.a. Abb. 43
Al 197	300	60	70	10	Variation ZnCl ₂ -Konz. u.a. Abb. 43
Al 198	300	90	70	10	Variation ZnCl ₂ -Konz. u.a. Abb. 43

Anhang

Probe	Vorbehandlungszeit (in Zinkatbeize) [Sekunden]	Abscheidedauer [Minuten]	T [°C]	Zinkchloridkonzentration [mM]	Verwendet in/zur
Al 199	300	5	80	5	Variation Temperatur u.a. Abb. 40, 41
Al 200	300	30	80	5	Variation Temperatur u.a. Abb. 40, 41
Al 201	300	60	80	5	Variation Temperatur u.a. Abb. 40, 41
Al 202	300	90	80	5	Variation Temperatur u.a. Abb. 40, 41
Al 203	300	2	80	5	Variation Temperatur u.a. Abb. 40, 41
Al 204	300	15	80	5	Variation Temperatur u.a. Abb. 40, 41
Al 205	300	45	80	5	Variation Temperatur u.a. Abb. 40, 41
Al 206	300	75	80	5	Variation Temperatur u.a. Abb. 40, 41

Anhang

Probe	Vorbehand- lungszeit (in Zinkat- beize) [Sekunden]	Abscheide- dauer [Minuten]	T [°C]	Zinkchlorid- konzentration [mM]	Verwendet in/zur
Al 207	300	120	80	5	Variation Temperatur u.a. Abb. 40, 41
Al 208	300	2	90	5	Variation Temperatur u.a. Abb. 42
Al 209	300	15	90	5	Variation Temperatur u.a. Abb. 42
Al 210	300	30	90	5	Variation Temperatur u.a. Abb. 42
Al 211	300	60	90	5	Variation Temperatur u.a. Abb. 42
Al 212	300	90	90	5	Variation Temperatur u.a. Abb. 42
Al 213	300	90	70	0	Variation ZnCl ₂ -Konz. u.a. Abb. 45
Al 214	300	90	70	0	Variation ZnCl ₂ -Konz. u.a. Abb. 45
Al 215	300	90	70	0	Variation ZnCl ₂ -Konz. u.a. Abb. 45
Al 216	120	90	70	5	ohne EosinY Abb. 46, 47
Al 217	120	90	70	5	ohne EosinY Abb. 46, 47

Anhang

Probe	Vorbehand- lungszeit (in Zinkat- beize) [Sekunden]	Abscheide- dauer [Minuten]	T [°C]	Zinkchlorid- konzentration [mM]	Verwendet in/zur
Al 218	120	90	70	5	ohne EosinY Abb. 46, 47
Al 229	120	45	70	5	Abb. 61
Al 238	120	45	70	5	Abb. 61
Al 240	120	60	70	5	Abb. 61
Al 241	120	30	70	5	Eignung als DSC
Al 242	120	45	70	5	Abb. 61
Al 243	120	45	70	5	Eignung als DSC
Al 247	120	60	70	5	Abb. 57
Al 248	120	60	70	5	Abb. 57
Al 249	120	60	70	5	Abb. 62, 59 Tabelle 2
Al 250	120	60	70	5	Abb. 62, 59 Tabelle 2
Al 253	120	60	70	5	Abb. 59 Tabelle 2
Al 254	120	60	70	5	Abb. 59 Tabelle 2
Al 259	120	90	70	5	Abb. 63 Tabelle 4
Al 260	120	90	70	5	Abb. 63 Tabelle 4
Al 261	120	90	70	5	Abb. 63 Tabelle 4
Al 262	120	60	70	5	Abb. 63 Tabelle 4
Al 263	120	60	70	5	Abb. 63 Tabelle 4
Al 264	120	60	70	5	Abb. 63 Tabelle 4

Anhang

Probe	Vorbehand- lungszeit (in Zinkat- beize) [Sekunden]	Abscheide- dauer [Minuten]	T [°C]	Zinkchlorid- konzentration [mM]	Verwendet in/zur
Al 265	120	60	70	5	Abb. 63 Tabelle 4
Al 266	120	60	70	5	Abb. 63 Tabelle 4
Al 267	120	60	70	5	Abb. 63 Tabelle 4

stromlose Abscheidungen auf Alumimiumdrähten

Probe	Vorbehand- lungszeit [Minuten]	Abscheide- dauer [Minuten]	T [°C]	Zinkchlorid- konzentration [mM]	Verwendet in/zur
Draht 9	2	30	70	5	Kapitel 4.3.6 u.a. Abb. 49
Draht 10	2	30	70	5	Kapitel 4.3.6 u.a. Abb. 49
Draht 11	2	45	70	5	Kapitel 4.3.6 u.a. Abb. 49
Draht 12	2	45	70	5	Kapitel 4.3.6 u.a. Abb. 49
Draht 13	2	60	70	5	Kapitel 4.3.6 u.a. Abb. 49
Draht 14	2	60	70	5	Kapitel 4.3.6 u.a. Abb. 49
Draht 15	2	90	70	5	Kapitel 4.3.6 u.a. Abb. 49
Draht 16	2	90	70	5	Kapitel 4.3.6 u.a. Abb. 49

Nitratbasierte Abscheidungen

Probe	Vorbehandlung	Abscheidung	T [°C]	Zinkchlorid- konzentration [mM]	Verwendet in/zur
Al 106	HCl + Zinkatbe- ze	Kurzschluss	70	5	Kapitel 4.1.3
Al 107	HCl + Zinkatbe- ze	Kurzschluss	70	5	Kapitel 4.1.3
Al 112	HCl + Zinkatbe- ze	-1,060 V 30 Minuten	70	5	Kapitel 4.1.3
Al 113	HCl + Zinkatbe- ze	-1,060 V 30 Minuten	70	5	Kapitel 4.1.3
Al 114	HCl + Zinkatbe- ze	gepulst	70	5	Kapitel 4.1.3 Abb. 30
Al 115	HCl + Zinkatbe- ze	-1,060 V 30 Minuten	70	5	Kapitel 4.1.3 Abb. 30
Al 116	HCl + Zinkatbe- ze	-0,960 V 30 Minuten	70	5	Kapitel 4.1.3 Abb. 30
Al 117	HCl + Zinkatbe- ze	stromlos	70	5	Kapitel 4.1.3
Al 122	HCl + Zinkatbe- ze	stromlos	70	5	Kapitel 4.1.3

stromlose Abscheidungen auf Zinkblech

Probe	Vorbehandlung	Abscheidendauer [Minuten]	T [°C]	Zinkchloridkonzentration [mM]	Verwendet in/zur
Zink 10	HCl (1:1)	60	70	5	Abb. 36
Zink 11	HCl (1:1)	60	70	5	Abb. 36
Zink 12	HCl (1:1)	60	70	5	Abb. 36
Zink 13	HCl (1:1)	60	70	5	Abb. 36
Zink 14	HCl (1:1)	60	70	5	Abb. 36
Zink 15	HCl (1:1)	60	70	5	Abb. 36
Zink 16	HCl (1:1)	60	70	5	Abb. 36
Zink 17	HCl (1:1)	60	70	5	Abb. 36
Zink 18	HCl (1:1)	60	70	5	Abb. 36
Zink 19	HCl (1:1)	60	70	5	Abb. 36
Zink 20	HCl (1:1)	60	70	5	Abb. 36
Zink 28	HCl (1:1)	20	70	5	Abb. 36
Zink 29	HCl (1:1)	30	70	5	Abb. 36
Zink 30	HCl (1:1)	40	70	5	Abb. 36
Zink 31	HCl (1:1)	75	70	5	Abb. 36
Zink 32	HCl (1:1)	90	70	5	Abb. 36

stromlose Abscheidung von ZnO auf elektrochemisch hergestelltem Zink

Probe	Dauer der Zink- Abscheidung	Abscheide- dauer [Minuten]	T [°C]	Zinkchlorid- konzentration [mM]	Verwendet in/zur
Umwand- lung 1	30	60	70	5	Kapitel 4.5
Umwand- lung 2	10	60	70	5	Kapitel 4.5
Umwand- lung 3	2	60	70	5	Kapitel 4.5
Umwand- lung 4	5	60	70	5	Kapitel 4.5
Umwand- lung 6	5	60	70	5	Kapitel 4.5
Umwand- lung 8	7,5	60	70	5	Kapitel 4.5
Umwand- lung 9	10	60	70	5	Kapitel 4.5
Umwand- lung 10	5	60	70	5	Kapitel 4.5
Umwand- lung 11	3	60	70	5	Kapitel 4.5
Umwand- lung 13	30	-	70	5	Kapitel 4.5

elektrochemische Abscheidungen auf FTO

Probe	Abscheide- potential [mV]	Abscheide- dauer [Minuten]	T [°C]	Zinkchlorid- konzentration [mM]	Verwendet in/zur
FTO 3	-960	30	70	5	Abb. 50
FTO 4	-960	60	70	5	Abb. 50
FTO 5	-960	30	70	5	Abb. 50, 56 Tabelle 1
FTO 6	-960	90	70	5	Abb. 50, 56 Tabelle 1
FTO 7	-960	15	70	5	Abb. 50
FTO 8	-960	45	70	5	Abb. 50
FTO 9	-960	45	70	5	Abb. 50
FTO 10	-960	30	70	5	Abb. 50
FTO 11	-960	10	70	5	Abb. 50
FTO 12	-960	5	70	5	Abb. 50
FTO 13	-960	15	70	5	Abb. 50, 56, 60 Tabelle 1, 3
FTO 14	-960	60	70	5	Abb. 50, 56, 60 Tabelle 1, 3
FTO 15	-960	45	70	5	Abb. 50, 56, 60 Tabelle 1, 3
FTO 16	-960	30	70	5	Abb. 50
FTO 17	-960	30	70	5	Abb. 50

C. Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

1	Flexible Solarzelle der Firma GCell [24].	3
2	Schematisches Bändermodell zur Klassifizierung von Leitern, Halbleitern oder Isolatoren [31].	7
3	Schematisches Bändermodell für n- und p-Halbleiter, mit Ausbildung eines Donator- bzw. Akzeptorniveaus durch die Dotierung [31].	8
4	Wurzitstruktur von Zinkoxid [25].	10
5	Elektrochemische Zelle mit Drei-Elektroden-Anordnung [21], B: Referenzelektrode, M: Arbeitselektrode, G: Gegenelektrode.	13
6	Chemische Strukturformel des Xanthen-Farbstoffes EosinY [55].	17
7	Schematischer Aufbau einer klassischen farbstoffsensibilisierten Solarzelle.	22
8	Schematisches Energiediagramm des Ladungstransportes durch die DSC (blau) sowie mögliche Rekombinationsprozesse (rot und orange).	23
9	Skizze einer "klassischen" DSC, die Belichtung erfolgt hier durch die Arbeitselektrode (a) und einer DSC auf einem Metallsubstrat, die durch die Gegenelektrode belichtet werden muss (b).	25
10	Transmissionsspektren von FTO und GZO mit/ohne Platin und einem etwa 60 µm dickem Elektrolyten [84].	26
11	Kubisch-flächenzentrierte Kristallstruktur von Aluminium [28, 87].	28
12	Schematische Darstellung der Beugung von Röntgenstrahlung an einer Netzebenenschar zur Herleitung der Braggschen-Gleichung.	32
13	Schematischer Versuchsaufbau der UV-Vis-Spektroskopie.	34
14	Strom- Spannungskennlinie einer Solarzelle.	35
15	Befestigung der Substrate im Probenhalter.	39
16	Drei-Elektroden-Anordnung der elektrochemischen Zinkoxidabscheidung mit Referenzelektrode (RE), Gegenelektrode (GE), Arbeitselektrode (AE) sowie Sauerstoffzufuhr.	43
17	Skizze des einlamierten Drahtes	46
18	Bestimmung der Filmstärke mittels Profilometrie.	49
19	Zwei-Punkt-Messung zur Bestimmung der Dicke der abgeschiedenen Schicht in der VK-Analyzer Software (10fache Vergrößerung). Der rote Pfeil deutet auf die Zelle hin, aus der die gemessene Dicke von Draht und Film abgelesen werden kann.	50

20	Referenzmessung der UV-Vis Spektroskopie.	52
21	Schematische Darstellung der Gegenelektrode mit Bohrlöchern.	53
22	Rasterelektronenmikroskopaufnahme von porösem Zinkoxid, das auf einem unbehandelten Aluminiumsubstrat elektrochemisch abgeschieden wurde. Die Abscheidedauer betrug 30 Minuten.	57
23	Beständigkeit von Aluminiumoxid gegenüber Säuren und Basen [28, 87].	58
24	REM-Aufnahmen der porösen Zinkoxidfilme, die auf unterschiedlich vorbehandelten Aluminiumsubstraten abgeschieden wurden: a) Kathodische Polarisierung, b) Ätzen in HCl, c) Pickling Routine mit Kupferbeize, d) Pickling Routine ohne Kupferbeize, e) Zinkatbeize. Die Abscheidung erfolgte elektrochemisch bei einem Potential von -1,060 V vs. Ag/AgCl für eine Dauer von 30 Minuten.	59
25	Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von Aluminiumsubstraten die in Zinkatbeize vorbehandelt wurden: a) 10 s, b) 30 s, c) 60 s, d) 120 s, e) 300 s.	62
26	Entwicklung der Dicke des Zinkfilms als Funktion der Vorbehandlungszeit in Zinkatbeize.	63
27	Chronoamperogramme der elektrochemischen Abscheidungen für verschiedene Vorbehandlungen: a) Vorbehandlung durch kathodische Polarisierung, b) Ätzen in HCl und Kombination aus Ätzen in HCl und Zinkatbeize in einem Graphen. Die Abscheidungen erfolgten bei einem Potential von -1060 mV vs. Ag/AgCl für 30 Minuten.	65
28	REM-Aufnahmen von Zinkoxidfilmen, die bei -960 mV (a) und bei -1260 mV (b) vs. Ag/AgCl für 30 Minuten abgeschieden wurden. In beiden Fällen erfolgte die Vorbehandlung mittels kathodischer Polarisierung.	66
29	REM-Aufnahme eines Zinkoxidfilms, der bei -960 mV vs Ag/AgCl abgeschieden wurde. Abscheidung erfolgte für 30 Minuten auf einem in Zinkatbeize vorbehandelten Aluminiumsubstrat.	67
30	REM-Aufnahmen von nitratbasiert abgeschiedenen Zinkoxidfilmen bei -1060 mV (a), -960 mV (b), gepulst zwischen -1060 mV und -860 mV (c), sowie eine Vergrößerung des gepulst abgeschiedenen Zinkoxidfilms (d). Die Substrate wurden durch die Kombination aus zwei-minütigen Ätzen in HCl mit anschließender Zinkatbehandlung für 2 Minuten vorbehandelt.	69

31	Poröser Zinkoxid/EosinY-Film auf in Zinkatbeize vorbehandelten Aluminiumsubstrat. Die Abscheidung erfolgte bei einem Potential von -1,160 mV vs. Ag/AgCl für 30 Minuten.	71
32	REM-Aufnahmen eines außenstromlos abgeschiedenen porösen Zinkoxidfilms, als Übersicht (a) und in größerer Vergrößerung (b). Die Vorbehandlung erfolgte durch die Kombination aus Ätzen in HCl und anschließender Zinkatbeize.	72
33	Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von stromlos gewachsenen Zinkoxidfilmen auf Aluminiumsubstraten, die zuerst in HCl geätzt wurden und dann in Zinkatbeize vorbehandelt für 10 s (a), 60 s (b), 300 s ((c) und (d)).	74
34	Abhängigkeit der gemittelten porösen Zinkoxidfilmdicke nach einem stromlosen Wachstum für 1 h von der gemittelten Dicke der Zinkschicht aus der Zinkatvorbehandlung.	75
35	XRD-Spektrum einer stromlos für eine Stunde hergestellten Zinkoxidschicht auf in Zinkatbeize für 300 s vorbehandeltem Aluminium. . . .	77
36	Abhängigkeit der Zinkoxidfilmdicke von der Abscheidezeit für die stromlose Abscheidung auf Aluminium (Quadrate) und Zink (Dreiecke). Alle verwendeten Proben wurden erst in HCl geätzt und anschließend für 300 s in Zinkatbeize vorbehandelt.	78
37	REM-Aufnahmen von porösen Zinkoxidfilmen auf Aluminium (a) und auf Zink (b). Die stromlose Abscheidung erfolgte jeweils für 60 Minuten.	79
38	REM-Übersichtsaufnahmen von stromlos für 60 Minuten abgeschiedenen porösem Zinkoxid auf Zink (a) und von einem reinem Zinkblech mit durch einen Walzprozess entstandenen Rillen (b).	80
39	Einfluss der Temperatur auf die Löslichkeit von Sauerstoff in Wasser [48].	81
40	Abhängigkeit der Filmdicke des porösen Zinkoxids in Abhängigkeit der Abscheidezeit für 70°C (Daten wie in Abbildung 36, schwarze Quadrate) und 80°C (rote Dreiecke).	82
41	REM-Aufnahmen von porösem Zinkoxid in verschiedenen Vergrößerungen, Abscheidetemperatur 80°C. Die Abscheidungen erfolgten stromlos, nach vorangegangener Zinkatbehandlung.	83
42	REM-Aufnahmen in unterschiedlichen Vergrößerungen von porösem Zinkoxid, stromlos abgeschieden bei 90°C.	84

43	Abscheidungen bei variierten Zinkchloridkonzentrationen: 10 mM (a und b) und 25 mM (c und d). Die Durchführung der Abscheidungen erfolgte stromlos, nach vorangegangener Behandlung in Zinkatbeize.	86
44	REM-Aufnahmen der stromlos abgeschiedenen Filme bei einer hohen Zinkchloridkonzentration von 50 mM. Die Vorbehandlung der Substrate erfolgte in Zinkatbeize.	87
45	REM-Aufnahme eines stromlos abgeschiedenen Zinkoxidfilms auf Aluminium, ohne Zugabe von Zinkchlorid.	88
46	REM-Aufnahmen eines Films, der nicht in Gegenwart des Strukturdirigenten EosinY stromlos abgeschieden wurde. Die Vorbehandlung erfolgte durch Zinkatbeize.	90
47	XRD - Messung des stromlos ohne EosinY abgeschiedenen Films. Vor der stromlosen Abscheidung wurde die Vorbehandlung in Zinkatbeize durchgeführt.	91
48	Lasermikroskopaufnahmen von Zink-Wucherungen am Aluminiumdraht nach der Vorbehandlung (a) und die Auswirkung der Wucherungen auf den stromlos abgeschiedenen Zinkoxidfilm (b) [106].	92
49	Lasermikroskopaufnahmen von vorbehandelten Aluminiumdrähten auf denen für 60 Minuten (a) und für 90 Minuten (b) poröses Zinkoxid abgeschieden wurden. Der Pfeil deutet auf eine Zinkoxidwucherung am Draht hin.	93
50	Gemittelte Dicke des porösen Zinkoxidfilms als Funktion der Abscheidungszeit für die stromlose Abscheidung (Daten aus Abb. 35, schwarze Quadrate), die elektrochemische Abscheidung auf in Zinkatbeize vorbehandelten Aluminiumsubstraten (blaue Sterne) oder auf in HCl geätzten Substraten (grüner Stern) oder auf durch kathodische Polarisation vorbehandelten Substraten (violetter Sterne) (a). Abbildung 49 b zeigt eine Vergrößerung des in Abbildung 50 a markierten Bereiches.	96
51	REM-Aufnahme eines elektrochemisch abgeschiedenen Zinkoxidfilms auf FTO. Die Abscheidung erfolgte bei einem Potential von -960 mV vs. Ag/AgCl für 45 Minuten.	97
52	Fotografien von elektrochemisch hergestelltem Zink auf FTO (a) und anschließend stromlos abgeschiedener Zinkoxidfilm (b).	99
53	REM-Aufnahmen von elektrochemisch abgeschiedenem Zink (a) und anschließend stromlos abgeschiedenem porösen Zinkoxid (b und c).	100

54	Chronoamperogramme für elektrochemische Abscheidungen mit einer Zink- Gegenelektrode (rote Kurve) oder einer Platin-Gegenelektrode (schwarze Kurve). Beide Abscheidungen wurden bei -960 mV vs. Ag/AgCl durchgeführt. Als Substrat wurde FTO- Glas verwendet, das vor der Abscheidung für 30 Minuten bei -1160 mV vs. Ag/AgCl aktiviert wurde. 106
55	Rasterelektronenmikroskopaufnahmen des Zinkstabs (links) und des Zinkdrahtes (rechts), die während der Abscheidung als Gegenelektrode genutzt wurden. 107
56	Absorptionsspektren der KOH-Desorptionslösung der elektrochemisch auf FTO abgeschiedenen ZnO Filme: a) 15 Minuten Abscheidung, b) 30 Minuten, c) 45 Minuten, d) 60 Minuten, e) 90 Minuten. f) zeigt die maximale Absorbance aus a) - e) bei 517 nm als Funktion der Desorptionszeit. 110
57	Absorptionsspektren der Lösungen für Filme, die stromlos für 60 Minuten (Al 247) und 90 Minuten (Al 248) abgeschiedenen wurden. Die Vorbehandlung der Filme erfolgte durch die Kombination aus Ätzen in HCl für 2 Minuten mit anschließender Behandlung in Zinkatbeize für 2 Minuten. 113
58	REM-Aufnahme eines auf Aluminium abgeschiedenen Filmes, bei dem ein Überwachsen der Zinkoxidkörner beobachtet werden konnte. Für die Herstellung der Probe wurde diese für 2 Minuten in Zinkatbeize behandelt, anschließend erfolgte die stromlose Abscheidung für 60 Minuten. 115
59	Absorptionsspektren der EosinY-Desorption für Filme, die nach der stromlosen Abscheidung von kompaktem ZnO (120 Minuten Zinkatbeize, 60 Minuten stromloses ZnO Wachstum) für 2 Stunden (Al 250 und Al 253) und für 24 Stunden (Al 249 und Al 254) in EosinY geätzt wurden. 116
60	Vergleich der Hellkennlinien für Zellen, die einmal durch die Arbeitselektrode (mit Abkürzung Arbeit) und durch die Gegenelektrode (Gegen) belichtet wurden. Die Herstellung der Zinkoxidfilme erfolgte elektrochemisch (Abscheidezeiten können Tabelle 3 entnommen werden). Als Sensibilisator wurde D 149 verwendet. 119
61	UI-Kennlinien der stromlos abgeschiedenen Zinkoxidfilme auf Aluminium. Die Herstellung der Filme erfolgte nach einer Zinkatbehandlung von 120 s stromlos. Als Sensibilisator wurde D 149 genutzt. 121

62	Hell- und Dunkelkennlinien der Filme, die stromlos ohne Zugabe von EosinY abgeschieden und in einem anschließenden Schritt in EosinY geätzt wurden.	123
63	UI-Kennlinien der Zinkoxidfilme, die nach der stromlosen Abscheidung nachbehandelt wurden.	124

Tabellenverzeichnis

1	Farbstoff-Konzentrationen in Abhängigkeit der Abscheidedauer. . . .	111
2	EosinY-Konzentrationen in der Desorptionslösung für Filme, die nach der stromlosen Abscheidung in EosinY nachbehandelt wurden.	117
3	Photoelektrochemische Kenndaten der hier vermessenen Proben zu- sammenfassend dargestellt.	120
4	Kenndaten der nachbehandelten Zellen.	125

E. Literatur

Literatur

- [1] M. Graetzel. Photoelectrochemical cells. *Nature*, (414):338–344, 2001.
- [2] B. O'Regan, M. Grätzel. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, (353):737–739, 1991.
- [3] International Energy Agenca. World Energy Outlook 2012. 2012.
- [4] Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe. Energiestudie 2013 - Reserven, Ressourcen und Verfügbarkeit von Energierohstoffen.
- [5] B. Weisbrod, V. Amrhein, B. Schuler, J. Tremmel, U. Dallinger. Generationengerechtigkeit. *Aus Politik und Zeitgeschichte*, 2005.
- [6] H. Gerischer, H. Tributsch. Electrochemistry of ZnO Monocrystal spectral sensitivity. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, (72):437, 1968.
- [7] H. Gerischer. Electrochemical Techniques for Study of Photosensitization. *Photochemistry and Photobiology*, (16):243, 1972.
- [8] M. Ohyama, H. Kouzuka, and T. Yoko. Sol-gel preparation of ZnO films with extremely preferred orientation along (002) plane from zinc acetate solution. *Thin Solid Films*, 306(1):78–85, 1997.
- [9] M. Quintana, T. Edvinsson, A. Hagfeldt, and G. Boschloo. Comparison of Dye-Sensitized ZnO and TiO₂ Solar Cells: Studies of Charge Transport and Carrier Lifetime. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(2):1035–1041, 2007.
- [10] M. Izaki and T. Omi. Characterization of transparent zinc oxide films prepared by electrochemical reaction. *Journal of The Electrochemical Society*, (144):1949, 1997.
- [11] P. F. Carcia, R. S. McLean, M. H. Reilly, and G. Nunes. Transparent ZnO thin-film transistor fabricated by rf magnetron sputtering. *Applied Physics Letters*, 82(7):1117, 2003.
- [12] R. L. Hoffman, B. J. Norris, and J. F. Wager. ZnO-based transparent thin-film transistors. *Applied Physics Letters*, 82(5):733, 2003.

- [13] M. Eisermann, A. Kronenberger, M. Dietrich, S. Petznick A. Laufer, A. Polity, B. Meyer. Hydrogen and nitrogen incorporation in ZnO thin films grown by radiofrequency (RF) sputtering. *Thin Solid Films*, (518):1009–1102, 2009.
- [14] M. Izaki and T. Omi. Transparent zinc oxide films prepared by electrochemical reaction. *Applied Physics Letters*, 68(17):2439, 1996.
- [15] S. Peulon and D. Lincot. Cathodic Electrodeposition from Aqueous Solution of Dense of Open-Structured Zinc Oxide Films. *Advanced Materials*, (8):166, 1996.
- [16] Th. Pauporté, T. Yoshida, A. Goux, and D. Lincot. One-step electrodeposition of ZnO/eosin Y hybrid films from a hydrogen peroxide oxygen precursor. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 534(1):55–64, 2002.
- [17] T. Yoshida, Th. Pauporté, D. Lincot, T. Oekermann, and H. Minoura. Cathodic Electrodeposition of ZnO/Eosin Y Hybrid Thin Films from Oxygen-Saturated Aqueous Solution of ZnCl₂ and Eosin Y. *Journal of The Electrochemical Society*, 150(9):C608, 2003.
- [18] S. Ito, N.-L. C. Ha, G. Rothenberger, P. Liska, P. Comte, S. M. Zakeeruddin, P. Péchy, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel. High-efficiency (7.2%) flexible dye-sensitized solar cells with Ti-metal substrate for nanocrystalline-TiO₂ photoanode. *Chemical Communications*, (38):4004, 2006.
- [19] J. Falgenhauer, C. Richter, H. Miura, and D. Schlettwein. Stable Sensitization of ZnO by Improved Anchoring of Indoline Dyes. *ChemPhysChem*, 13(12):2893–2897, 2012.
- [20] T. Yoshida, J. Zhang, D. Komatsu, S. Sawatani, H. Minoura, Th. Pauporté, D. Lincot, T. Oekermann, D. Schlettwein, H. Tada, D. Wöhrle, K. Funabiki, M. Matsui, H. Miura, and H. Yanagi. Electrodeposition of Inorganic/Organic Hybrid Thin Films. *Advanced Functional Materials*, 19(1):17–43, 2009.
- [21] C.H. Hamann, W. Vielstich, editor. *Elektrochemie*. Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
- [22] G. SMESTAD, C. BIGNOZZI, and R. Arazzi. Testing of dye sensitized TiO₂ solar cells I: Experimental photocurrent output and conversion efficiencies. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 32(3):259–272, 1994.

- [23] X. Fang, T. Ma, M. Akiyama, G. Guan, S. Tsunematsu, and E. Abe. Flexible counter electrodes based on metal sheet and polymer film for dye-sensitized solar cells. *Thin Solid Films*, 472(1-2):242–245, 2005.
- [24] GCell. www.gcell.com, (zuletzt geprüft am 22.04.2014).
- [25] T. Löwenstein. Anpassung ZnO-basierter farbstoffsensibilisierter Photoelektroden an die Anwendung in textilbasierten Solarzellen. *Dissertation*, 2009.
- [26] T. Loewenstein, M. Rudolph, M. Mingeback, K. Strauch, Y. Zimmermann, A. Neudeck, S. Sensfuss, and D. Schlettwein. Textile-Compatible Substrate Electrodes with Electrodeposited ZnO-A New Pathway to Textile-Based Photovoltaics. *ChemPhysChem*, 11(4):783–788, 2010.
- [27] T. Loewenstein, A. Hastall, M. Mingeback, Y. Zimmermann, A. Neudeck, and D. Schlettwein. Textile electrodes as substrates for the electrodeposition of porous ZnO. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10(14):1844, 2008.
- [28] Friedrich Ostermann, editor. *Anwendungstechnologie Aluminium: 2., neu bearbeitete und aktualisierte Auflage*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2007.
- [29] M. G. Kang, N.-G. Park, K. S. Ryu, S. H. Chang, and K.-J. Kim. A 4.2% efficient flexible dye-sensitized TiO₂ solar cells using stainless steel substrate. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(5):574–581, 2006.
- [30] SURTEC. Technischer Brief 14: Zinkatbehandlung von Aluminium. 2004.
- [31] Hans Lüth, Harald Ibach. *Festkörperphysik: Einführung in die Grundlagen*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 7. auflage edition, 2009.
- [32] C.K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and A. G. MacDiarmid. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylen. *Physical Review Letters*, (39):1098, 1977.
- [33] X. W. Sun, J. Z. Huang, J. X. Wang, and Z. Xu. A ZnO Nanorod Inorganic/Organic Heterostructure Light-Emitting Diode Emitting at 342 nm. *Nano Letters*, 8(4):1219–1223, 2008.
- [34] J. Yoo, J. Lee, S. Kim, K. Yoon, I. J. Park, S. K. Dhungel, B. Karunagaran, D. Mangalaraj, and J. Yi. High transmittance and low resistive ZnO:Al films for thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 480-481:213–217, 2005.

- [35] C. Klingshirn. ZnO: From basics towards applications. *physica status solidi (b)*, 244(9):3027–3073, 2007.
- [36] D. G. Thomas. The exciton spectrum of zinc oxide. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 15(1-2):86–96, 1960.
- [37] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinès, P. E. Schmid, and F. Lévy. Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films. *Journal of Applied Physics*, 75(4):2042, 1994.
- [38] D. C. Look, D. C. Reynolds, J. R. Sizelove, R. L. Jones, C. W. Litton, G. Cantwell, and W. C. Harsch. Electrical properties of bulk ZnO. *Solid State Communications*, 105(6):399–401, 1998.
- [39] C. Bauer, G. Boschloo, E. Mukhtar, and A. Hagfeldt. Electron Injection and Recombination in Ru(dcbpy)₂(NCS)₂ Sensitized Nanostructured ZnO. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(24):5585–5588, 2001.
- [40] M. Faraday. Experimental Reserches in Electricity. Seventh Series. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, (124), 1834.
- [41] H. Kordi Ardakani. Electrical conductivity of in situ “hydrogen-reduced” and structural properties of zinc oxide thin films deposited in different ambients by pulsed excimer laser ablation. *Thin Solid Films*, 287(1-2):280–283, 1996.
- [42] M. Izaki and T. Omi. Electrolyte optimization for cathodic growth of zinc oxide films. *Journal of The Electrochemical Society*, (143):L53, 1996.
- [43] S. Peulon and D. Lincot. Mechanistic Study of Cathodic Electrodeposition of Zinc Oxide and Zinc Hydroxychloride Films from Oxygenated Aqueous Zinc Chloride Solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, (145):864–874, 1998.
- [44] D. Schlettwein, T. Oekermann, T. Yoshida, M. Tochimoto, and H. Minoura. Photoelectrochemical sensitisation of ZnO–tetrasulfophthalocyaninatozinc composites prepared by electrochemical self-assembly. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 481(1):42–51, 2000.
- [45] T. Yoshida, M. Iwaya, H. Ando, T. Oekermann, K. Nonomura, D. Schlettwein, D. Wöhrle, and H. Minoura. Improved photoelectrochemical performance of electrodeposited ZnO/EosinY hybrid thin films by dye re-adsorption. *Chemical Communications*, (4):400, 2004.

- [46] T. Yoshida, M. Tochimoto, D. Schlettwein, D. Wöhrle, T. Sugiura, and H. Minoura. Self-Assembly of Zinc Oxide Thin Films Modified with Tetrasulfonated Metallophthalocyanines by One-Step Electrodeposition. *Chemistry of Materials*, 11(10):2657–2667, 1999.
- [47] B. E. Prasad, P. V. Kamath, and S. Ranganath. Electrodeposition of ZnO coatings from aqueous Zn(NO₃)₂ baths: effect of Zn concentration, deposition temperature, and time on orientation. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16(12):3715–3722, 2012.
- [48] A. Goux, T. Pauporté, J. Chivot, and D. Lincot. Temperature effects on ZnO electrodeposition. *Electrochimica Acta*, 50(11):2239–2248, 2005.
- [49] Th Pauporté and D. Lincot. Hydrogen peroxide oxygen precursor for zinc oxide electrodeposition II—Mechanistic aspects. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 517(1-2):54–62, 2001.
- [50] T. Yoshida, T. Oekermann, K. Okanabe, D. Schlettwein, K. Funabiki, and H. Minoura. Cathodic Electrodeposition of ZnO/EosinY Hybrid Thin Films from Dye Added Zinc Nitrate Bath and Their Photoelectrochemical Characterizations. *Electrochemistry*, (70):470, 2002.
- [51] T. Pauporté and D. Lincot. Hydrogen Peroxide Precursor for Zinc Oxide Electrodeposition. *Journal of The Electrochemical Society*, (148):C310–C314, 2001.
- [52] T. Oekermann, T. Yoshida, D. Schlettwein, T. Sugiura, and H. Minoura. Photoelectrochemical properties of ZnO/tetrasulfophthalocyanine hybrid thin films prepared by electrochemical self-assembly. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3(16):3387–3392, 2001.
- [53] E. Michaelis, K. Nonomura, D. Schlettwein, T. Yoshida, H. Minoura, and D. Wöhrle. Hybrid thin films of ZnO with porphyrins and pthalocyanines prepared by one-step electrodeposition. *Journal of Porphyrins and Pthalocyanines*, (8):1366, 2004.
- [54] T. Yoshida, K. Terada, D. Schlettwein, T. Oekermann, T. Sugiura, and H. Minoura. Electrochemical Self-Assembly of Nanoporous ZnO/Eosin Y Thin Films and Their Sensitized Photoelectrochemical Performance. *Advanced Materials*, (16):1219, 2000.

- [55] A. Goux, Th. Pauporté, T. Yoshida, and D. Lincot. Mechanistic Study of the Electrodeposition of Nanoporous Self-Assembled ZnO/Eosin Y Hybrid Thin Films: Effect of Eosin Concentration. *Langmuir*, 22(25):10545–10553, 2006.
- [56] G. O. Mallory and J. B. Hajdu. *Electroless Plating: Fundamentals & Applications*. American Electroplaters and Surface Finishers Society.
- [57] A. Brenner and G. E. Riddell. Nickel Plating on Steel by Chemical Reduction. *Journal of Research of National Bureau of Standards*, (37):31–34, 1946.
- [58] M. Schlesinger and M. Paunovic. *Modern Electroplating*. John Wiley & Sons.
- [59] S. S. Djokic, L. Nolan, K. Cadien, and T. Thundat. Electroless Deposition of Copper and Silver on Niobium Surfaces. *ECS Electrochemistry Letters*, (2(3)):D16–D18, 2013.
- [60] Y. Okinaka. An Electrochemical Study of Electroless Gold-Deposition Reaction. *Journal of The Electrochemical Society*, (44):739, 1973.
- [61] Y.-G. Kim, J. Y. Kim, D. Vairavapandian, and J. L. Stickney. Platinum Nanofilm Formation by EC-ALE via Redox Replacement of UPD Copper: Studies Using in-Situ Scanning Tunneling Microscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(36):17998–18006, 2006.
- [62] M. F. Mrozek, Y. Xie, and M. J. Weaver. Surface-Enhanced Raman Scattering on Uniform Platinum-Group Overlayers: Preparation by Redox Replacement of Underpotential-Deposited Metals on Gold. *Analytical Chemistry*, 73(24):5953–5960, 2001.
- [63] R. Ojani, J. B. Raoof, and E. Hasheminejad. One-step electroless deposition of Pd/Pt bimetallic microstructures by galvanic replacement on copper substrate and investigation of its performance for the hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(1):92–99, 2013.
- [64] M. Izaki and T. Omi. Transparent Zinc Oxide Films Chemically Prepared from Aqueous Solution. *Journal of The Electrochemical Society*, (144):L3, 1997.
- [65] M. Izaki and J. Katayama. Characterization of Boron-Incorporated Zinc Oxide Film Chemically Prepared from an Aqueous Solution. *Journal of The Electrochemical Society*, (147(1)):210–213, 2000.

- [66] Y. Hirai, H. Yabu, and M. Shimomura. Electroless deposition of zinc oxide on pincushion films prepared by self-organization. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 313-314:312–315, 2008.
- [67] T. Shinagawa, S. Otomo, J. Katayama, and M. Izaki. Electroless deposition of transparent conducting and (0001) oriented ZnO films from aqueous solutions. *Electrochimica Acta*, 53(3):1170–1174, 2007.
- [68] K. Keis, C. Bauer, G. Boschloo, A. Hagfeldt, K. Westermark, H. Rensmo, and H. Siegbahn. Nanostructured ZnO electrodes for dye-sensitized solar cell applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 148(1-3):57–64, 2002.
- [69] J. Liu, T. Luo, S. Mouli T, F. Meng, B. Sun, M. Li, and J. Liu. A novel coral-like porous SnO₂ hollow architecture: biomimetic swallowing growth mechanism and enhanced photovoltaic property for dye-sensitized solar cell application. *Chemical Communications*, 46(3):472, 2009.
- [70] N.-G. Park, M. G. Kang, K. M. Kim, K. S. Ryu, S. H. Chang, D.-K. Kim, van de Lagemaat, J., K. D. Benkstein, and A. J. Frank. Morphological and Photoelectrochemical Characterization of Core–Shell Nanoparticle Films for Dye-Sensitized Solar Cells: Zn–O Type Shell on SnO₂ and TiO₂ Cores. *Langmuir*, 20(10):4246–4253, 2004.
- [71] K. Tennakone, G. R. R. A. Kumara, I. R. M. Kottegoda, and V. P. S. Perera. An efficient dye-sensitized photoelectrochemical solar cell made from oxides of tin and zind. *Chemical Communications*, (108):15–16, 1999.
- [72] T. Oekermann, T. Yoshida, H. Minoura, Wijayantha, K. G. U., and L. M. Peter. Electron Transport and Back Reaction in Electrochemically Self-Assembled Nanoporous ZnO/Dye Hybrid Films. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(24):8364–8370, 2004.
- [73] F. Gao, Y. Wang, D. Shi, J. Zhang, M.K. Wang, X.Y. Jing, R. Humhpry-Baker, P. Wang, S.M. Zakeeruddin, and M. Graetzel. Enhance the Optical Absorptivity of Nanocrystalline TiO₂ Film with High Molar Extinction Coefficient Ruthenium Sensitizers for High Performance Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of American Chemical Society*, (130):10720–10728, 2008.
- [74] C.-Y. Chen, M. Wang, J.-Y. Li, N. Pootrakulchote, L. Alibabaei, C. Ngoc-le, J.-D. Decoppet, J.-H. Tsai, C. Grätzel, C.-G. Wu, S. M. Zakeeruddin, and

-
- M. Grätzel. Highly Efficient Light-Harvesting Ruthenium Sensitizer for Thin-Film Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Nano*, 3(10):3103–3109, 2009.
- [75] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, and M. Grätzel. Conversion of Light to Electricity by cis-X₂Bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) Charge-Transfer Sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on Nanocrystalline TiO₂ Electrodes. *Journal of American Chemical Society*, (115):6382–6390, 1993.
- [76] H. Minoura and T. Yoshida. Electrodeposition of ZnO/Dye Hybrid Thin Films for Dye-Sensitized Solar Cells. *Electrochemistry*, (2):109, 2008.
- [77] G. Boschloo and A. Hagfeldt. Characteristics of the Iodide/Triiodide Redox Mediator in Dye-Sensitized Solar Cells. *Accounts of Chemical Research*, 42(11):1819–1826, 2009.
- [78] Z.-S. Wang, K. Sayama, and H. Sugihara. Efficient eosin y dye-sensitized solar cell containing Br-/Br₂-electrolyte. *The Journal of Physical Chemistry B*, (109):22449–22455, 2005.
- [79] A. Kay and M. Graetzel. Low cost photovoltaic modules based on dye sensitized nanocrystalline titanium dioxide and carbon powder. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, (44):99–117, 1996.
- [80] Z. Huang, X. Liu, K. Li, D. Li, Y. Luo, H. Li, W. Song, L. Chen, and Q. Meng. Application of carbon materials as counter electrodes of dye-sensitized solar cells. *Electrochemistry Communications*, (9):596–598, 2007.
- [81] A. Hagfeldt and M. Grätzel. Molecular Photovoltaics. *Accounts of Chemical Research*, 33(5):269–277, 2000.
- [82] S. Haque, Y. Tachibana, D. Klug, and J. R. Durrant. Charge Recombination Kinetics in Dye Sensitized Nanocrystalline Titanium Dioxide Films under Externally Applied Bias. *The Journal of Physical Chemistry B*, (102):1745–1749, 1998.
- [83] K. Onoda, S. Ngamsinlapasathian, T. Fujieda, and S. Yoshikawa. The superiority of Ti plate as the substrate of dye-sensitized solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(13):1176–1181, 2007.
-

- [84] Kyaw, A K K, X. W. Sun, J. L. Zhao, J. X. Wang, D. W. Zhao, X. F. Wei, X. W. Liu, H. V. Demir, and T. Wu. Top-illuminated dye-sensitized solar cells with a room-temperature-processed ZnO photoanode on metal substrates and a Pt-coated Ga-doped ZnO counter electrode. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 44(4):045102, 2011.
- [85] W. Tan, X. Yin, X. Zhou, J. Zhang, X. Xiao, and Y. Lin. Electrophoretic deposition of nanocrystalline TiO₂ films on Ti substrates for use in flexible dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, 54(19):4467–4472, 2009.
- [86] H. Greijer, L. Karlson, S.-E. Lindquist, and A. Hagfeldt. Environmental aspects of electricity generation from a nanocrystalline dye sensitized solar cell system. *Renewable Energy*, 23(1):27–39, 2001.
- [87] P. A. Schweitzer. *Corrosion and corrosion protection handbook*. Marcel Dekker, Inc., New York, 2. auflage edition, 1989.
- [88] Walter Grimus. *Einführung in die Statistische Physik und Thermodynamik: Grundlagen und Anwendungen*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, München, 2010.
- [89] C. Gerthsen and D. Meschede. *Gerthsen Physik [Elektronische Ressource]*. Springer-Verlag, Berlin, 2006.
- [90] *Römpp-Lexikon Chemie*. Stuttgart, 10. auflage edition, 1998.
- [91] H. A. Stuart and G. Klages. *Kurzes Lehrbuch der Physik*. Springer-Verlag, Berlin, 2006.
- [92] Keyence. http://www.keyence.de/products/measure-sys/3d-measure/vk-x100_x200/features/index.jsp. (zuletzt geprüft am 21.04.2014).
- [93] M. v. Ardenne, G. Musiol, and U. Klemradt. *Effekte der Physik und ihre Anwendungen*. Wissenschaftlicher Verlag Harri Deutsch GmbH, Frankfurt am Main, 2005.
- [94] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, and C. Genzel. *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. Springer-Verlag, 2. auflage edition, 2009.
- [95] B. K. Ambasta. *Chemistry for Engineers*. Laxmi Publikations, 2006.

- [96] A. Beer. Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten. *Analen der Physik*, (162 (Issue 5)):78–88, 1852.
- [97] L. Matter. *Lebensmittel- und Umweltanalytik mit der Spektroskopie: Tips, Tricks und Beispiele für die Praxis*. VCH, Weinheim, 1995.
- [98] S. I. Pyun and S.-M. Moon. Corrosion mechanism of pure aluminium in aqueous alkaline solution. *Journal of Solid State Electrochemistry*, (4):267–272, 2000.
- [99] A. Jung, H. Natter, S. Diebels, E. Lach, and R. Hempelmann. Nanonickel Coated Aluminum Foam for Enhanced Impact Energy Absorption. *Advanced Engineering Materials*, 13(1-2):23–28, 2011.
- [100] K. Nomura, N. Shibata, and M. Maeda. Preparation of Zinc Oxide Thin Films by Pulsed Current Electrolysis. *Journal of The Electrochemical Society*, (149):F76–F80, 2002.
- [101] S. Künze and D. Schlettwein. Electrochemical and electroless deposition of porous zinc oxide on aluminium. *Electrochimica Acta*, (128):360–367, 2014.
- [102] K. Ichinose, Y. Kimikado, and T. Yoshida. The Effect of Pre-treatments of F-Doped SnO₂ Substrates for Cathodic Nucleation of ZnO Crystals in Aqueous ZnCl₂ Solution with Dissolved O₂. *Electrochemistry*, (3):146–155, 2011.
- [103] Belavalli E. Prasad, P. Vishnu Kamath, S. Ranganath. Electrodeposition of ZnO coatings from aqueous Zn(NO₃)₂ baths: effect of Zn concentration, deposition temperature, and time on orientation. *Journal of Solid State Electrochemistry*, (16):3715–37722, 2012.
- [104] C. Lupo, M. Stumpp, and D. Schlettwein. Diffusion-controlled Electrochemical Growth of Porous ZnO on Microstructures. *in preparation*.
- [105] M. Stumpp, C. Lupo, D. Schlettwein. Preparation and Characterization of Electrodeposited ZnO on Microstructured Electrode Arrays. *Journal of The Electrochemical Society*, (159):D1–D7, 2012.
- [106] M. Akin. Optimierung der Präparationsbedingungen für die stromlose Abscheidung von Zinkoxid auf Aluminiumdrähten. *Bachelorarbeit*, 2013.
- [107] M. Beu. Etablierung geeigneter kompakter und nanoporöser Zinkoxid-Schichten für die Herstellung effizienter farbstoffsensibler Festkörpersolarzellen. *Dissertation*, 2014.

- [108] C. Lupo. Untersuchung und FEM-Modellierung der Diffusionskontrolle im elektrochemischen Wachstum von ZnO. *Masterarbeit*, 2014.
- [109] M. Stumpp and D. Schlettwein. *to be published in 2014*, 2014.
- [110] M. Stumpp. Use of Microelectrodes to Study the Electrochemically Induced Growth of Zink Oxide. *Masterarbeit*, 2013.
- [111] C. Richter. Preparation von hierarchischen Metalloxidstrukturen in Templaten von geordneten Polymerkugeln und deren Charakterisierung als photosensibilisierte Elektrode. *Masterarbeit*, 2012.

F. Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt hierbei:

- Professor Dr. Derck Schlettwein für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, die Bereitstellung des interessanten Themengebiets, die ständige Diskussionsbereitschaft, alle Hilfestellungen und vor allem für sein Vertrauen, dass ich mich in das für mich zu Beginn völlig neue Themengebiet einarbeiten kann.
- Professor Dr. Bruno K. Meyer für die Begutachtung der vorliegenden Arbeit.
- Der Firma Dynamit Nobel Defence GmbH für die Förderung und finanzielle Unterstützung durch das Stipendium und für die Möglichkeit das Thema frei zu wählen, was es mir erst ermöglicht hat, dieses interessante Gebiet zu bearbeiten.
- Dem Laboratorium für Materialforschung (LaMa) für die Durchführung die Röntgendiffraktometriemessungen.
- Dr. Anne Jung aus der Arbeitsgruppe von Professor Dr. Hempelmann von der Universität des Saarlandes für die Überlassung der Pickling Routine zur Aluminiumvorbehandlung.
- Den Mitarbeitern der Feinmechanikwerkstatt des Fachbereiches Physik für die gute Zusammenarbeit und für viele hilfreiche Diskussionen.
- Frau Sylvia Schmandt für die Hilfestellung bei chemischen Fragen.
- Der gesamten Arbeitsgruppe für die freundliche Aufnahme, das angenehme Arbeitsklima und die ständige Diskussionsbereitschaft.
- Meinen Bürokollegen Martina Stumpp, Clemens Geis und André Dragässer, nicht nur für ihre Freundschaft, sondern auch für viele fruchtbare Diskussionen und die kleinen Ablenkungen zwischendurch.
- Meinen Eltern nicht nur dafür, dass sie mir Studium ermöglicht haben und in allen Lebenslagen mir immer unterstützend zur Seite standen, sondern auch dafür, dass sie immer an mich geglaubt haben.
- Meinem Freund Dominik Leber für seine Geduld, vor allem in den letzten Wochen und für seine dominante Art mir immer wieder klar zu machen, dass es im Leben noch anderes gibt als Dissertationen oder stromlose Abscheidungen.

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel “*Stromlose Abscheidung von porösem Zinkoxid auf Aluminium*” selbstständig verfasst und keine andere außer den angegebenen Hilfsmitteln genutzt habe. Die den herangezogenen Werken wörtlich oder sinngemäß entnommenen Stellen sind als solche gekennzeichnet. Außerdem versichere ich, dass ich diese Dissertation nur in diesem und keinem anderen Promotionsverfahren eingereicht habe.

Teile dieser Arbeit wurden publiziert in:

S. Künze, D. Schlettwein, *Electrochemical and electroless depositions of porous zinc oxide on aluminium*, *Electrochimica Acta* 128 (2014) 360-367.

Datum

Stephanie Künze