

Farbstoffsensibilisierte Solarzellen mit porösen transparent leitfähigen Metalloxidfilmen als Rückkontakt

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Christian Dunkel

geboren am 02.01.1982 in Hannover

2013

Referent: Prof. Dr. Michael Wark

Korreferent: Prof. Dr. Detlef Bahnemann

Tag der Promotion: 05.04.2013

Danksagung

Zunächst möchte ich allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, herzlich danken.

Ich danke Prof. Dr. Michael Wark und Dr. Torsten Oekermann für die gemeinschaftliche Betreuung meiner Doktorarbeit über die vergangenen drei Jahre und die damit verbundenen Diskussionen und Anregungen. Prof. Dr. Jürgen Caro danke ich für Möglichkeit, meine Doktorarbeit in seinem Arbeitskreis durchführen zu dürfen und für die Übernahme des Drittprüferamtes.

Prof. Dr. Detlef Bahnemann danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferates.

Meinen Projektpartnern Dr. Till von Graberg, Dr. Sébastien Sallard, Dr. Rainer Ostermann, Christoph Weidmann und Prof. Dr. Bernd Smarsly (Physikalisch Chemisches Institut der Justus Liebig Universität Gießen) danke ich für die Synthese und die Bereitstellung der mesoporösen ITO Filme, der mesoporösen Titandioxidfilme und der Nanofaserfilme sowie für die BET-Messungen der mesoporösen Titandioxidfilme und für deren Austausch- und Diskussionsbereitschaft. Dr. Britta Seelandt danke ich für wissenschaftlichen Austausch und Diskussionen.

Dr. Robert Lehmann und Michael Krüger aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Carla Vogt (Institut für Anorganische Chemie) danke ich für die LA-ICP-MS Messungen, die μ -RFA-Messungen sowie für die Möglichkeit, den Sputtercoater nutzen zu dürfen.

Hans-Christoph Schwarz aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Peter Behrens (Institut für Anorganische Chemie) danke ich für die XRD-Messungen der Filme.

Oliver Kerker (Laboratorium für Nano- und Quantenengineering) danke ich für die Einweisung und Hilfestellungen am Konfokalmikroskop.

Prof. Dr. Claus Rüscher (Institut für Mineralogie) danke ich für die Einweisung in die Apparatur sowie die Hilfestellung bei den FTIR-Messungen.

Prof. Dr. Armin Feldhoff und Frank Steinbach danke ich für die Hilfestellungen am REM sowie die Probenpräparation und deren Untersuchung am TEM.

Dennis Schünemann aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Michael Binnewies (Institut für Anorganische Chemie) danke für die DSC/TGA Messungen.

Für die Möglichkeit, XPS-Messungen durchführen zu können, danke ich Prof. Dr. Christoph Tegenkamp (Institut für Festkörperphysik).

Den Mitarbeitern der Werkstatt für Feinmechanik und Elektronik danke ich für die Hilfe beim Aufbau benötigter Apparaturen und die Herstellung benötigter Bauteile.

Allen Mitgliedern der Arbeitskreise Caro und Wark danke ich für die stetige Unterstützung und das gute Arbeitsklima. Besonders bedanke ich mich bei Yvonne Selk, Dr. Florian Bittner, Dr. Juan Du, Dr. Oliver Merka und Dr. Roland Marschall für ihre stetige Hilfs- und Diskussionsbereitschaft. Yvonne Gabbey-Uebe und Kerstin Janze danke ich für ihre Hilfsbereitschaft und die organisatorische Unterstützung. Für das Korrekturlesen meiner Arbeit bedanke ich mich bei Dr. habil. Harald Graaf.

Bei meiner Freundin Dr. Kirstin Bornhorst, die mir den nötigen Rückhalt während der Doktorarbeit gegeben hat und Korrektur las, bedanke ich mich ganz herzlich.

Ein ganz besonderer Dank gilt meiner Familie, die mich während des Studiums und der Promotion stets unterstützt hat.

Des Weiteren danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die Finanzierung der Projekte, aus denen meine Doktorarbeit finanziert wurde, der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover (LUH) und dem Laboratorium für Nano- und Quantenengineering (LNQE) für die Bereitstellung der Räumlichkeiten und Ausrüstung. Dabei geht ein besonderer Dank an den Geschäftsführer des LNQE, Dr. Fritz Schulze Wischeler.

Kurzzusammenfassung

Die farbstoffsensibilisierte Solarzelle stellt eine kostengünstige und umweltschonende Alternative zur gängigen Siliziumsolarzelle dar. Aufgrund ihrer guten Elektronentransporteigenschaften haben sich hierbei elektrochemisch abgeschiedene poröse Zinkoxidschichten in den letzten Jahren zu einer guten Alternative zu den im ursprünglichen Konzept von Grätzel in der Photoanode benutzten nanopartikulären Titandioxid-Filmen entwickelt. In dieser Arbeit sollten Möglichkeiten untersucht werden, den Elektronentransport in den Solarzellen weiter zu verbessern, indem statt des üblichen flachen leitfähigen Substrates poröse Filme von transparenten leitfähigen Oxiden (TCO, *transparent conductive oxide*) verwendet wurden. Hierdurch wird der leitfähige Rückkontakt in die poröse Schicht ausgedehnt und somit der Weg, den die photogenerierten Elektronen durch den Halbleiter diffundieren müssen, erheblich verkürzt. Die porösen TCO-Schichten wurden elektrochemisch mit Zinkoxid modifiziert und nach ihrer anschließenden Farbstoffsensibilisierung im Hinblick auf ihre Elektronentransporteigenschaften und ihre Effizienz in Farbstoffsolarzellen untersucht.

Da in nanopartikulären TCO-Schichten, über deren Verwendung in Farbstoffsolarzellen bereits in der Literatur berichtet wurde, der Elektronentransport weiterhin von Korngrenzen behindert werden kann, wurden in der vorliegenden Arbeit alternative Präparationsmethoden für die TCO-Gerüststrukturen untersucht. Zum einen wurde ein makroporöses Geflecht aus TCO-Nanofasern verwendet, das über Elektrosponnen hergestellt wurde. In dieses wurde, wie bei flachen Substraten üblich, zunächst eine kompakte Zinkoxidschicht zum Unterbinden von Rekombinationsverlusten in der Farbstoffsolarzelle abgeschieden, gefolgt von der Abscheidung von porösem Zinkoxid und dessen Farbstoffsensibilisierung. Dabei erwiesen sich jedoch entsprechende Zinkoxidfilme, die auf flachen TCO-Substraten ohne Nanofasern abgeschieden wurden, mit einem Wirkungsgrad von 3,0 % als effektiver im Vergleich zu den Farbstoffsolarzellen mit Nanofasern, deren Wirkungsgrad lediglich 2,4 % betrug. Zurückgeführt werden konnte dies auf den parallelen Verlauf der Nanofasern zum Substrat und den dadurch verlängerten Transportweg der Elektronen.

Bei dem zweiten untersuchten Rückkontakt handelte es sich um dünne mesoporöse TCO-Schichten, die mittels Tauchbeschichten (*dip-coating*) hergestellt wurden. Da diese Schichten bereits eine hohe Oberfläche aufweisen, wurden hier lediglich die Porenwände durch die elektrochemische Abscheidung einer kompakten Zinkoxidschicht modifiziert. Dabei erwiesen sich die Porendurchmesser jedoch als zu gering, sodass keine dichte Zinkoxidschicht abgeschieden werden konnte, bevor die Porenöffnungen verstopften. Des Weiteren zeigte der hohe Serienwiderstand der untersuchten Farbstoffsolarzellen, dass die Leitfähigkeit der TCO-Filme zu gering ist. Andererseits wurde bei Erhöhung der Leitfähigkeit durch Reduktion in Stickstoffatmosphäre bei der elektrochemischen Zinkoxidabscheidung ein noch früheres Verstopfen des Porensystems beobachtet. Somit konnten nur maximale Wirkungsgrade von 0,28 % für einschichtige TCO-Filme und von 0,58 % für mehrschichtige TCO-Filme erreicht werden.

Um TCO-Filme mit größeren Poren zu erhalten und dadurch eine bessere Zinkoxidabscheidung in den Poren zu ermöglichen, wurden verschiedene TCOs elektrochemisch in Opalfilmen aus Polystyrolkugeln abgeschieden. Nach der Entfernung der organischen Matrix wurde eine inverse TCO-Opalstruktur erhalten. Nach Abscheidung einer kompakten Zinkoxidschicht auf den Porenwänden und dessen Farbstoffsensibilisierung konnte mit Indiumdotiertem Zinkoxidfilm als TCO ein Wirkungsgrad von 0,76 % erzielt werden, wobei der Film ebenfalls einen hohen Serienwiderstand aufwies. Dies deutet darauf hin, dass die Leitfähigkeit des Rückkontaktes noch nicht ausreichend ist und somit an dieser Stelle noch Verbesserungspotential vorhanden ist.

Schlagwörter: Farbstoffsensibilisierte Solarzellen, mesoporöse und makroporöse Materialien, Elektrochemische Abscheidung, transparente leitfähige Oxide, Zinkoxid

Abstract

Dye-sensitized solar cells provide a cost effective and environmentally friendly alternative to conventional silicon solar cells. Due to their good electron transport properties electrodeposited layers of porous zinc oxide have emerged as an alternative to the nanoparticulate titania films that are used as photoanode in the original Grätzel concept. In this thesis the possibilities should be examined to improve the electron transport in these solar cells further by use of porous films of transparent conductive oxides (TCO) instead of the usual flat TCO substrate. Hereby the conductive back contact is extended into the porous layer and the pathway the photo-generated electrons have to diffuse through the semiconductor is shortened considerably.

As reported in literature nanoparticulate TCO layers still exhibit grain boundaries that impeded the electron transport when used in dye-sensitized solar cells. This present work examines alternative methods to prepare the TCO framework. Firstly a macroporous network of TCO nanofibers prepared by electrospinning was used. At first, as usual for flat TCO substrates, a compact zinc oxide was deposited in order to suppress recombination losses in the solar cell, followed by deposition of porous zinc oxide and dye sensitization. Analogous deposited zinc oxide films, which were deposited on flat TCO substrates without nanofibers, were found more effective with an efficiency of 3.0% compared to the dye-sensitized solar cells with nanofibers, with an efficiency of only 2.4%. This could be attributed to the parallel orientation of the nanofibers to the substrate and the thereby extended transport way of the electrons.

The second examined back contact were thin mesoporous TCO layers fabricated by dip-coating. As these layers already possess a high surface area the pore walls were modified by an electrodeposited zinc oxide layer. However, the pore diameter proved to be too low, so no dense layer of zinc oxide could be deposited before the pore openings were blocked. Furthermore the high series resistance of the studied dye-sensitized solar cells showed that the conductivity of the TCO films is too low. On the other hand an early pore blocking was observed when the conductivity was increased by reduction in nitrogen atmosphere. Therefore the maximum achieved efficiency was 0.28 % for single-layer and 0.58 % for multi-layer TCO films.

To receive TCO films with higher pore diameters in order to enable a better zinc oxide deposition in the pores, different TCOs were electrodeposited in opal films made of polystyrene microspheres. Subsequent removal of the organic matrix led to an inverse TCO opal structure. After deposition of a compact zinc oxide layer onto the pore walls and its dye sensitization the film with indium-doped zinc oxide as TCO achieved an efficiency of 0.76 %. The film also had a high series resistance, which suggests that the conductivity of the back contact is still insufficient and that there is potential to further improvement.

Keywords: Dye-sensitized solar cells (DSSC), mesoporous and macroporous materials, electrochemical deposition, transparent conductive oxides (TCO), zinc oxide

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Zielsetzung	1
2 Grundlagen	4
2.1 Halbleiter	4
2.1.1 Energiebändermodell.....	4
2.1.2 Zinkoxid.....	5
2.1.3 Titandioxid.....	7
2.1.4 Transparente leitfähige Metalloxide - dotierte Halbleiter	8
2.2 Elektrochemische Abscheidung.....	10
2.2.1 Elektrochemische Abscheidung von Zinkoxid	15
2.2.2 Elektrochemische Abscheidung von dotiertem Zinkoxid	16
2.2.3 Elektrochemische Abscheidung von Indiumzinnoxid (ITO).....	17
2.3 Farbstoffsensibilisierte Solarzellen	20
2.3.1 Geschichte.....	20
2.3.2 Aufbau	20
2.3.3 Funktionsweise.....	21
2.3.4 Farbstoffe und Redoxelektrolyte.....	23
2.3.5 Elektronentransport	25
2.3.6 Charakterisierungsmethoden.....	28
2.3.6.1 Strom-Spannungs-Kurven	29
2.3.6.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)	31
2.3.6.3 Intensitätsmodulierte Photostrom- und Photospannungsspektroskopie (IMPS und IMVS)	37
2.4 Nanostrukturierte transparente leitfähige Oxide	39
2.4.1 TCO-Nanofasern	39
2.4.2 Mesoporöse ITO-Filme	41
2.4.3 Synthetische Opale und inverse Opale	43
3 Experimenteller Teil	48
3.1 Elektrospinnen von TCO-Nanofasern.....	48
3.1.1 Nanofasern aus Indiumzinnoxid (ITO).....	48
3.1.2 Nanofasern aus Antimon dotieren Zinnoxid (ATO)	48
3.2 Dip-Coating mesoporöser ITO-Filme	49
3.3 Herstellung von Opalfilmen	50

3.3.1	Substratvorbehandlung für die Herstellung der Opalfilme	50
3.3.2	Abscheidung der Opalfilme	50
3.4	Elektrochemische Abscheidung	51
3.4.1	Kompaktes und poröses Zinkoxid auf TCO-Nanofasern	52
3.4.2	Zinkoxid in mesoporösen ITO-Filmen	53
3.4.3	Metalloxide und deren inverse Opale	53
3.4.3.1	Zinkoxid	53
3.4.3.2	Aluminium-dotiertes Zinkoxid (AZO)	54
3.4.3.3	Indium-dotiertes Zinkoxid (IZO)	54
3.4.3.4	Indiumzinnoxid (ITO)	55
3.4.4	Zinkoxid in inverse Opale	55
3.5	Herstellung der farbstoffsensibilisierten Solarzellen	56
3.5.1	Farbstoffsensibilisierung der Halbleiterfilme	56
3.5.2	Sputtern der Platingegenelektroden	56
3.5.3	Zusammenbau der farbstoffsensibilisierten Solarzelle	57
3.6	Verwendete Methoden zur Filmcharakterisierung	58
3.6.1	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	58
3.6.2	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	58
3.6.3	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDXS)	59
3.6.4	μ -Röntgenfluoreszenzanalyse (μ -RFA)	59
3.6.5	Röntgendiffraktometrie (XRD)	59
3.6.6	Profilometrie - Schichtdickenmessung	60
3.6.7	Konfokalmikroskopie	60
3.6.8	UV/Vis-Spektroskopie	60
3.6.9	IR-Spektroskopie	61
3.6.10	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma und Laserablation (LA-ICP-MS)	61
3.6.11	Gasadsorptionsmessungen (BET)	62
3.6.12	Röntgen Photoelektronen Spektroskopie (XPS)	62
3.6.13	Leitfähigkeitsmessungen (4-Punkt-Messung)	62
3.6.14	Cyclovoltammetrie (CV)	63
3.6.15	Mott-Schottky-Messung	63
3.7	Methoden zur Charakterisierung von Farbstoffsolarzellen	64
3.7.1	<i>U-I</i> -Kennlinien	64
3.7.2	Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)	64
3.7.3	Lichtintensitätsmodulierte Photostrom- und Photospannungsspektroskopie (IMPS und IMVS)	65
4	Ergebnisse und deren Diskussion	66
4.1	Nanofasern aus transparenten leitfähigen Oxiden	66
4.1.1	Struktur und Eigenschaften der TCO-Nanofasern	66

4.1.2 TCO-Nanofasern in Zinkoxid-Farbstoffsolarzellen	68
4.1.3 Schlussfolgerungen zu den TCO-Nanofaser-Farbstoffsolarzellen.....	84
4.2 Mesoporöse ITO-Filme	85
4.2.1 Struktur und Eigenschaften der einschichtigen mesoporösen ITO-Filme.....	85
4.2.2 Einschichtige mesoporöse ITO-Filme in Zinkoxid-Farbstoffsolarzellen.....	89
4.2.3 Struktur und Eigenschaften der fünfschichtigen mesoporösen ITO- Filme	100
4.2.4 Fünfschichtige mesoporöse ITO-Filme in Zinkoxid-Farbstoffsolarzellen...	102
4.2.5 Schlussfolgerungen zu den mesoporösen ITO-Filmen in den Farbstoffsolarzellen	105
4.3 Inverse Opalfilme aus transparenten leitfähigen Oxiden	107
4.3.1 Opalfilme	107
4.3.1.1 Opalfilme aus carboxylat-modifizierten Polystyrolkugeln.....	107
4.3.1.2 Opalfilme aus nicht-modifizierten Polystyrolkugeln	120
4.3.2 Elektrochemische Abscheidung von TCOs	128
4.3.2.1 Aluminium-dotiertes Zinkoxid (AZO)	128
4.3.2.2 Indium-dotiertes Zinkoxid (IZO)	143
4.3.2.3 Indiumzinnoxid (ITO)	153
4.3.3 Struktur und Eigenschaften der inversen Opale.....	164
4.3.3.1 Zinkoxid.....	164
4.3.3.2 Aluminium-dotiertes Zinkoxid (AZO)	173
4.3.3.3 Indium-dotiertes Zinkoxid (IZO)	178
4.3.3.4 Indiumzinnoxid (ITO)	184
4.3.4 Inverse Opalfilme aus TCOs als Stromabnehmer in farbstoffsensibilisierten Solarzellen	193
5 Zusammenfassung und Ausblick.....	200
6 Literaturverzeichnis	206
7 Anhang.....	215
7.1 Ergänzendes Material	215
7.1.1 Farbstoffbeladung der Farbstoffsolarzellen auf Basis von ITO-Nanofasern	215
7.1.2 Farbstoffbeladung der Farbstoffsolarzellen auf Basis mesoporöser ITO-Filme	216
7.1.3 Mott-Schottky-Messungen.....	217
7.1.4 DSC-TGA des elektrochemisch abgeschiedenen ITOs und der Polystyrolkugeln	218
7.2 Mesoporöse Titandioxidfilme.....	219
7.2.1 Herstellung mesoporöser Titandioxidfilme	219
7.2.2 Struktur und Eigenschaften der einschichtigen mono- und bimodalen Titandioxidfilme.....	220

7.2.3 Einschichtige mono- und bimodale Titandioxidfilme in Farbstoffsolarzellen	222
7.2.4 Struktur und Eigenschaften der mehrschichtigen mono- und bimodalen Titandioxidfilme	227
7.2.5 Mehrschichtige mono- und bimodale Titandioxidfilme in Farbstoffsolarzellen	233
7.2.6 Schlussfolgerungen zu den mono- und bimodalen Titandioxidfilmen in Farbstoffsolarzellen	242
7.2.7 Literaturverzeichnis	243
7.3 Abkürzungen	244
7.4 Formelzeichen und Einheiten	248
7.5 Chemikalienliste	250
7.6 Wissenschaftliche Veröffentlichungen	252
7.6.1 Publikationen	252
7.6.2 Vorträge	253
7.6.3 Posterbeiträge	253
7.7 Lebenslauf	255

1 Einleitung und Zielsetzung

Infolge der Klimaerwärmung durch den steigenden Kohlenstoffdioxidausstoß aus der Verbrennung fossiler Energieträger und dem daraus resultierenden Treibhauseffekt sowie der beschlossenen Energiewende, die den Ausstieg aus der Kernenergie aufgrund des Reaktorunglücks in Fukushima beinhaltet, ist es notwendig erneuerbare, nachhaltige Energiequellen, die im Wesentlichen Windenergie, Wasserkraft, Geothermie und Sonnenenergie umfassen, zu erforschen, um für zukünftige Generationen eine lebensfreundliche Umwelt zu hinterlassen.

Eine für die nächsten vier bis fünf Milliarden Jahre vorhandene Energiequelle stellt die Sonne dar. Sie strahlt mit einer Leistung von $1,7 \cdot 10^5$ TW auf die Erde ein und übersteigt den Energiebedarf der Menschheit, der ca. 13 TW beträgt [1], um das Dreizehntausendfache. Die Sonnenenergie kann mittels Photovoltaik oder Solarthermie genutzt werden. Mittels der Photovoltaik ist es möglich, die eingestrahelte Energie in Form von elektrischem Strom direkt nutzbar zu machen.

Der momentan am häufigsten vertretene Typ von Solarzellen sind Siliziumsolarzellen, welche als Solarzellen der ersten Generation bezeichnet werden. Sie werden in der Herstellung zunehmend günstiger; diese ist aber mit toxischen Zwischenprodukten verbunden. Die bei ihrer Herstellung verbrauchte Energie ist erst nach eineinhalb bis zwei Jahren wieder zurückgewonnen. Somit weisen sie bei Lebensdauern von mindestens zehn Jahren zwar eine positive Energiebilanz auf, aber es dauert zu lange, bis die für die Herstellung aufgebrauchte Energie kompensiert ist.

Eine mögliche Alternative zur Siliziumsolarzelle stellt die zweite Generation der Solarzellen dar. Bei diesen handelt es sich um Dünnschichtsolarzellen, die aus amorphem Silizium, Kupfer-Indium-Gallium-Selenid (CIGS, *copper indium gallium selenide*) oder Cadmiumtellurid gefertigt sind. Diese weisen zwar einen niedrigeren Wirkungsgrad auf, sind dafür aber wesentlich günstiger zu fertigen.

Weitere aufkommende Solarzelltypen sind organische, *quantum dot* und farbstoffsensibilisierte Solarzellen [1]. Bei letzteren handelt es sich aufgrund der verwendeten, nicht toxischen Materialien um eine kostengünstige und umweltschonende Alternative. Ihr Wirkungsgrad liegt unter Laborbedingungen bei maximal 12,3 % [2]. Im Gegensatz zu den anderen Solarzellen wird das Licht nicht im Bereich eines p-n-Übergangs im Halbleitermaterial, sondern von Farbstoffmolekülen, die auf einem hochporösen Halbleiter

mit sehr hoher Oberfläche adsorbiert sind, absorbiert. Typischerweise werden hierfür poröse Halbleiterschichten aus Titandioxidnanopartikeln benutzt. Dabei bestehen jedoch viele Korngrenzen zwischen den einzelnen Partikeln, die den Elektronentransport behindern. Um dieses Problem zu umgehen, gibt es einige Ansätze. Beispielsweise kann dazu eine nanopartikuläre Schicht aus transparenten leitfähigen Oxiden (TCO, *transparent conductive oxide*) mit einer dünnen Schicht Titandioxid beschichtet werden, wobei zwar der Transportweg durch die Titandioxidschicht erheblich verkürzt wird, das Problem der Korngrenzen aber nur auf das TCO verschoben wird [3,4]. Ein anderer Ansatz ist die elektrochemische Abscheidung von nanoporösem Zinkoxid, in dem fast keine Korngrenzen vorliegen, da ein poröser Einkristall vorliegt, durch den ein schneller und ungestörter Elektronentransport erfolgt [5-8]. Eine Kombination dieser beiden Ansätze, gepaart mit einer weiteren Verbesserung des Elektronentransportes durch die Verwendung poröser TCO-Schichten, könnte zu einer weiteren Verbesserung der Elektronensammeleffizienz in Farbstoffsolarzellen führen.

Diese Arbeit befasst sich daher mit neuen Ansätzen zur Herstellung von porösen TCOs, die als Rückkontakt für den Elektronentransport zum Verbraucher dienen, sowie deren Beschichtung mit Halbleiterschichten aus Zinkoxid für den Einsatz in farbstoffsensibilisierten Solarzellen. Dazu werden die Zinkoxidabscheidung in die unterschiedlichen porösen TCO-Schichten, der Einfluss der TCO-Schichten auf den Wirkungsgrad und die elektronischen Eigenschaften der Zellen untersucht, um mehr über den Effekt der TCO-Schichten auf das Gesamtsystem zu erfahren.

Als poröse TCO-Schichten wurden zum einen makroporöse Gerüste aus TCO-Nanofasern verwendet, die über Elektrosinnen hergestellt wurden. In diese Gerüststruktur wurde dann, wie bei farbstoffsensibilisierten Solarzellen mit nanoporösem Zinkoxidfilm, zunächst elektrochemisch eine sehr dünne kompakte Zinkoxidschicht und anschließend nanoporöses Zinkoxid zur Erhöhung der Oberfläche abgeschieden. Die Abscheidungsparameter für das Zinkoxid wurden anhand der photovoltaischen Eigenschaften der resultierenden Farbstoffsolarzellen optimiert, anschließend erfolgte ein Vergleich mit farbstoffsensibilisierten Solarzellen aus Zinkoxid ohne TCO-Nanofasern.

Zum anderen wurden dünne Filme mit einem mesoporösen TCO-Gerüst als Rückkontakt verwendet, die mittels Tauchbeschichten (*dip-coating*) hergestellt wurden. Deren Wände wurden elektrochemisch mit einer dünnen Zinkoxidschicht modifiziert. Dabei wurden TCO-Filme mit unterschiedlichen Porendurchmessern sowie neben einschichtigen Filmen auch mehrschichtige Filme untersucht und bezüglich ihres Wirkungsgrades sowie ihrer elektronischen Eigenschaften verglichen.

Ein dritter Ansatz beschäftigt sich mit der Untersuchung der Möglichkeit, makroporöse TCO-Filme über die elektrochemische Abscheidung erzeugen zu können. Hierzu wurden zunächst elektrochemische Abscheidungsmethoden für verschiedene TCOs anhand der Präparation von kompakten Filmen erarbeitet. Anschließend wurden diese Metho-

den auf die Abscheidung dieser TCOs in Opalfilme aus Polystyrolkugeln übertragen und die anschließende Entfernung der Polystyrolkugeln untersucht, wodurch makropore inverse Opalstrukturen erhalten wurden. Diese wurden für den Einsatz in farbstoffsensibilisierten Solarzellen ebenfalls mit einer kompakten Zinkoxidschicht modifiziert, untersucht und bezüglich ihrer elektronischen Eigenschaften verglichen.

Im Rahmen der Doktorarbeit wurde in Kooperation mit Dr. Sébastien Sallard aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Bernd Smarsly (Justus-Liebig-Universität Gießen) der Einfluss eines bimodalen Porensystems an tauchbeschichteten Titandioxidfilmen sowie die Erhöhung der Schichtdicke durch mehrfaches Beschichten bis zu zehn Schichten untersucht. Diese Untersuchungen unterliegen nicht dem Konzept der mit Zinkoxid beschichteten porösen TCOs dieser Arbeit, daher werden die Ergebnisse im Anhang (Kapitel 7.2) dargestellt.

2 Grundlagen

2.1 Halbleiter

Dieses Kapitel gibt eine kurze Zusammenfassung über Halbleiter, beginnend mit dem Energiebändermodell (Unterkapitel 2.1.1), über die in dieser Arbeit verwendeten Halbleiter Zinkoxid (Unterkapitel 2.1.2) und Titandioxid (Unterkapitel 2.1.3) sowie über dotierte Halbleiter, wie zum Beispiel transparent leitfähige Metalloxide (Unterkapitel 2.1.4).

2.1.1 Energiebändermodell

Mittels des Energiebändermodells können die elektronischen Energiezustände eines Festkörpers beschrieben werden. Ein solches Energieschema ist in Abbildung 2-1 dargestellt. Im Festkörper verschmelzen demnach die Atomorbitale der einzelnen Atome und bilden sogenannte Energiebänder aus. Bei dem mit Valenzelektronen besetzten Band handelt es sich um das Valenzband (VB), und das energetisch darüber liegende unbesetzte Band ist das Leitungsband (LB) [9].

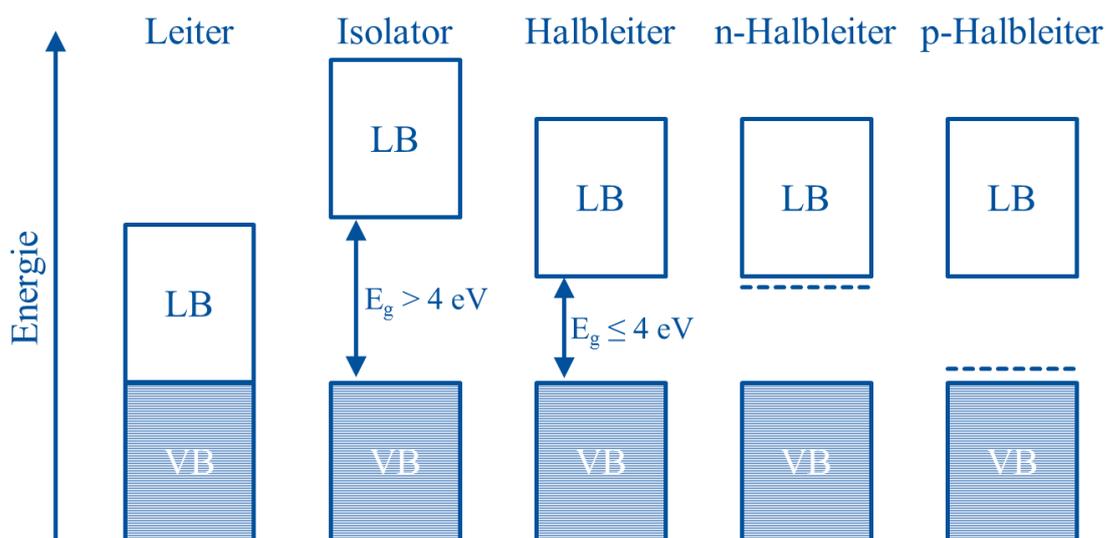


Abbildung 2-1. Energetische Darstellung der Valenzbänder (VB) und Leitungsbänder (LB) eines Leiters, Isolators, Halbleiters, n-Halbleiters und p-Halbleiters im Bändermodell, die gestrichelten Linien stellen dabei die Donor- und Akzeptorniveaus dar.

Über die Lage dieser beiden Bänder zueinander können die elektrischen Eigenschaften beschrieben werden. Bei einem Leiter überlappen sich Valenz- und Leitungsband oder das VB ist nicht vollständig gefüllt. Sind die Bänder hingegen voneinander durch eine Bandlücke, die „verbotene Zone“, getrennt, handelt es sich um Isolatoren oder Halbleiter. Dabei bestimmt die Größe der Bandlücke, ob ein Isolator ($> 4 \text{ eV}$) oder ein Halbleiter ($\leq 4 \text{ eV}$) vorliegt [10]. Bei Halbleitern, auch Eigenhalbleiter genannt, ist diese so klein, dass durch thermische oder optische Anregung Elektronen vom VB in das LB übergehen können und Löcher im VB entstehen. Die Elektronen fließen im LB, während im VB die Löcher wandern können, wobei dies als Lochleitung bezeichnet wird. Das Fermi-Niveau liegt bei Eigenhalbleitern im Dunkeln genau in der Mitte zwischen VB und LB [11].

Durch den Einbau von Fremdatomen in einen Halbleiter können, je nachdem ob ihre Ladung größer oder kleiner als die der Atome des Feststoffs ist, Donor- und Akzeptorniveaus entstehen. Bei n-Halbleitern (auch n-Typ Halbleiter) besitzt das eingebaute Element mehr Elektronen und erzeugt damit ein Donorniveau, welches in der verbotenen Zone knapp unterhalb des LB liegt. Dieses zusätzliche Elektron kann durch einen wesentlich kleineren Energiebetrag in das LB übertragen werden. Das Fermi-Niveau des n-Halbleiters liegt daher zwischen dem Donorniveau und dem LB [11]. Bei p-Halbleitern (auch p-Typ Halbleiter) besitzt das Element weniger Elektronen als der Halbleiter, wodurch ein Akzeptorniveau kurz oberhalb des VBs entsteht. Die leichter anzuregenden Elektronen können auf dieses übergehen und hinterlassen Löcher, über die die Lochleitung erfolgt. Das Fermi-Niveau liegt daher zwischen VB und dem Donorniveau [11].

2.1.2 Zinkoxid

Zinkoxid kommt in der Natur als Mineral Zinkit vor. Es ist oft rötlich bis gelb gefärbt. Diese Färbungen des Minerals kommen durch Spuren von Eisen oder Mangan zustande, daher wird es auch Rotzinkerz genannt. In hochreiner, kristalliner Form ist Zinkoxid annähernd farblos; als Pulver ist es weiß. Zinkoxid kristallisiert in der Wurtzit-Struktur, welche sich von der hexagonalen Kugelpackung ableitet. In diesem Strukturtyp ist jedes Sauerstoffatom von vier Zinkatomen tetraedrisch umgeben und umgekehrt (siehe Abbildung 2-2). Wie die meisten Metalloxide neigt Zinkoxid dazu, Sauerstoff-Fehlstellen zu bilden, wodurch das dadurch überschüssig vorhandene Zink als Elektronen-Donor dient, indem es ein Elektron abgibt und auf einen Zwischengitterplatz springt. Somit ist Zinkoxid ein n-Halbleiter, der eine direkte Bandlücke von $3,2 \text{ eV}$ besitzt [9,12].

Der Anwendungsbereich von Zinkoxid ist sehr vielseitig. So wird Zinkoxid als Weißpigment in Malerfarbe (Zinkweiß) und Emaille, zur Erhöhung der chemischen Stabilität, als Zusatzstoff in Gläsern, als Aktivator in Vulkanisationsprozessen von Gummi

sowie als Katalysator bei der Methanol-Synthese verwendet. Außerdem wird Zinkoxid wegen des hohen Absorptionsvermögens im UV-Bereich in Sonnenschutzcremes eingesetzt. Ferner wird es in der Medizin wegen seiner antiseptischen und schleimhautberuhigenden Wirkung in Pudern und Salben verarbeitet [9].

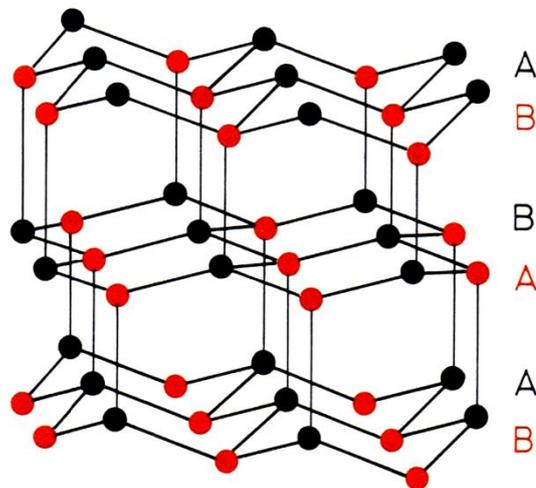


Abbildung 2-2. In der Wurtzit-Struktur kristallisiertes Zinkoxid [9].

Aufgrund der elektrischen, optischen und akustischen Eigenschaften von Zinkoxid sind dünne Schichten für Anwendungen im optischen und elektrischen Bereich, wie in Szintillatoren [13], in blau leuchtenden Dioden [14], in piezoelektrischen Wandlern [15], in Gassensoren [16] und in der Photokatalyse [17] sehr interessant. Zusätzlich eignet sich Zinkoxid wegen seiner Bandlücke von 3,2 eV besonders gut für Anwendungen im Bereich der farbstoffsensibilisierten Solarzellen, welche im Kapitel 2.3 näher vorgestellt werden. Des Weiteren wird durch Dotierung des Zinkoxids mit Aluminium oder Indium elektrisch leitfähiges, transparentes Oxid (siehe Kapitel 2.1.4) erhalten [18]. Hingegen wird Zinkoxid bei der Dotierung mit Yttrium ferroelektrisch und kann in Bauteilen verwendet werden, die den Elektronen-Spin schalten (Spintronik) [14].

Dünne Zinkoxidschichten lassen sich durch eine Vielzahl an Prozessen herstellen. Das gebräuchlichste Verfahren ist hierbei die physikalische Gasphasenabscheidung (PVD, *physical vapour deposition*) [19,20], bei der mit physikalischen Wirkungsverfahren wie thermisches Verdampfen, Molekularstrahlepitaxie (MBE, *molecular beam epitaxy*) [19] oder Sputtern [20] gearbeitet wird. Weitere Verfahren zur Herstellung dünner Zinkoxidschichten sind die chemische Gasphasenabscheidung bei Temperaturen um 360 °C (CVD, *chemical vapour deposition*) [21], die Atomlagenabscheidung (ALD, *atomic layer deposition*) [22], die metallorganische chemische Gasphasenabscheidung bei 485 °C (MOCVD, *metal organic chemical vapour deposition*) [23], Sol-Gel-Prozesse [24], (CBD, *chemical bath deposition*) [25] sowie die Sprühpyrolyse [26]. In den letzten Jahren hat die elektrochemische Abscheidung im Bereich von Zinkoxid zunehmend an Bedeutung gewonnen, da im Gegensatz zu den zuvor erwähnten Verfahren bei relativ niedrigen Temperaturen (~ 70 °C) gearbeitet und aus einer metallsalzhaltigen Lösung

abgeschieden (siehe Kapitel 2.2.1) wird. Zusätzlich stellt die elektrochemische Abscheidung aufgrund ihres geringen benötigten Energieaufwands und der Möglichkeit der Beschichtung von größeren Flächen sowie der einfachen Steuerbarkeit der Schichtdicke eine sehr wirtschaftliche Alternative zu den gängigen Techniken dar [27].

2.1.3 Titandioxid

Die natürlichen Vorkommen des Titandioxids sind Rutil, Anatas und Brookit, die gleichzeitig auch die drei Modifikationen des Titandioxids darstellen; diese sind in Abbildung 2-3 dargestellt. Dabei ist das Titanatom in allen drei Modifikationen von sechs Sauerstoffatomen oktaedrisch koordiniert bzw. das Sauerstoffatom von drei Titanatomen umgeben [9]. Die drei Modifikationen unterscheiden sich in der Anordnung der Oktaeder. So hat im Rutil jedes Oktaeder zwei gemeinsame Kanten mit den benachbarten Oktaedern, im Brookit sind es hingegen drei und im Anatas vier [28].

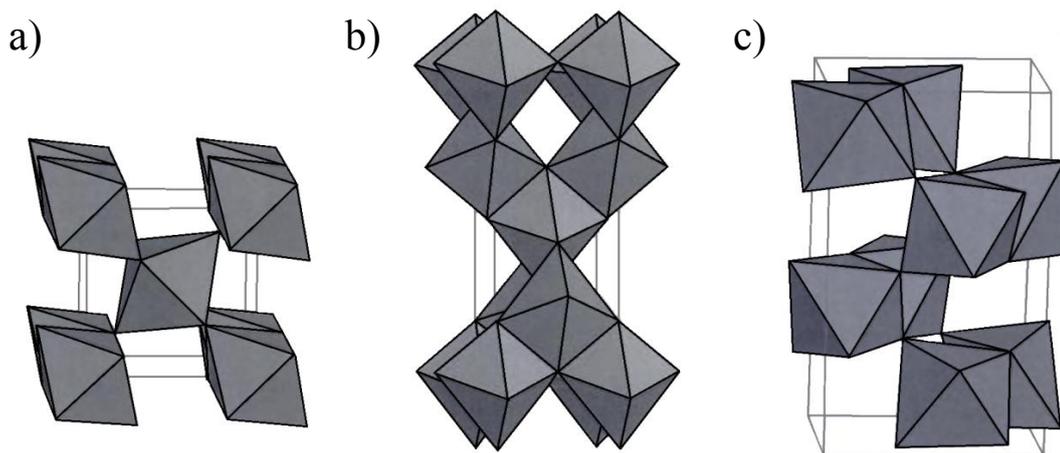


Abbildung 2-3. Titandioxidmodifikationen Rutil (a), Anatas (b) und Brookit (c) in der Darstellung als TiO_6 -Oktaeder. Modifizierte Darstellung nach Literatur [29].

Wie Zinkoxid neigt Titandioxid dazu, Sauerstoff-Fehlstellen auszubilden, wodurch es ein n-Halbleiter wird. Die Bandlücke liegt bei Rutil bei 3,0 eV und bei Anatas bei 3,2 eV. Auf Grund dieser Bandlücke wird es häufig in der Photokatalyse, aber auch in farbstoffsensibilisierten Solarzellen (siehe Kapitel 2.3) eingesetzt, wobei in farbstoffsensibilisierten Solarzellen aufgrund der größeren Bandlücke und der höheren Lage des LBs nur die Anatas-Modifikation verwendet wird [1].

Zudem weist Titandioxid eine hohe chemische Beständigkeit und einen hohen Brechungsindex n (2,8) auf, weshalb es das wichtigste Weißpigment in Farben ist [9].

Die großtechnische Herstellung von Titandioxid erfolgt entweder über das Sulfat-Verfahren oder das Chlorid-Verfahren aus Ilmentit (FeTiO_3). Von den drei möglichen Modifikationen hat die Brookit-Modifikation technisch quasi keine Bedeutung [9].

2.1.4 Transparente leitfähige Metalloxide - dotierte Halbleiter

Die Entdeckung, dass Materialien sowohl leitfähig als auch transparent sein können, geht auf Badeker im Jahr 1907 zurück [30]. Dabei beobachtete Badeker, dass Cadmium bei der thermischen Oxidierung transparent wird, aber gleichzeitig seine Leitfähigkeit behält. Ein transparent leitfähiges Oxid (TCO, *transparent conductive oxide*) sollte für einen breiten Anwendungsbereich zum einen eine sehr hohe Transparenz im sichtbaren Bereich des Lichtes, womit die Bandlücke E_g mindestens 3 eV betragen muss, und zum anderen eine sehr hohe Ladungsträgerkonzentration n sowie –beweglichkeit μ besitzen, um eine gute Leitfähigkeit σ zu erreichen. Außerdem sollten die TCOs thermisch, mechanisch sowie chemisch sehr stabil sein [31]. Derzeit existiert noch kein TCO-Material, das alle diese möglichen Anforderungen gleichzeitig erfüllt. Hingegen gibt es eine Vielzahl an TCOs, welche für die jeweilige Anforderung die besten Eigenschaften besitzen. TCOs können auf unterschiedlichen Prozesswegen hergestellt werden. Die verbreiteten Methoden sind Sputtern, Spraypyrolyse, CVD und gepulste Laserabscheidung (PLD, *pulsed laser deposition*) [18].

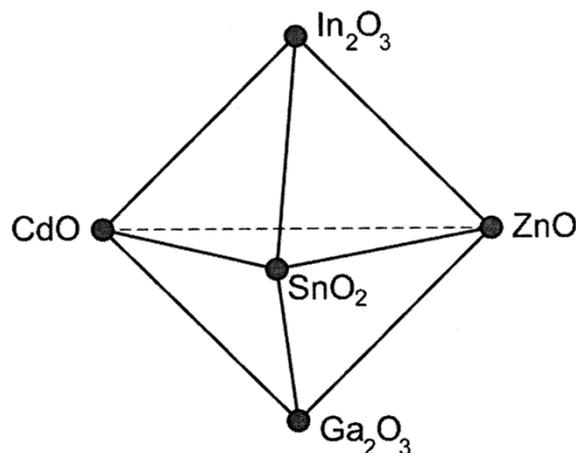


Abbildung 2-4. Mögliche Zusammensetzungen für konventionelle TCOs [18].

In Abbildung 2-4 sind die möglichen Zusammensetzungen konventioneller TCOs dargestellt. Die am häufigsten verwendeten Metalloxide in TCOs sind n-Halbleiter wie Indium-, Zinn- und Zinkoxid, die dazu neigen, Sauerstoff-Fehlstellen auszubilden, aber auch Cadmium- und Galliumoxid können verwendet werden. Durch die weitere Dotierung mit Metallen, die über ein Valenzelektron mehr verfügen und auf den Platz eines Metallions eingebaut werden, oder mit Halogeniden, die auf die Gitterplätze des Sauerstoffs eingebaut werden, wird eine höhere Leitfähigkeit erreicht. Der Einbau dieser Donoratome und eine Erhöhung der Sauerstoff-Fehlstellen führen zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit durch die steigende Ladungsträgerdichte, jedoch nur bis zu einem gewissen Dotierungsgrad, da ab einem gewissen Dotierungsgrad die Ladungsträgermobilität durch die steigende Anzahl an Fehlstellen gemindert wird. Der steigende Dotierungsgrad bewirkt auch eine Erhöhung der optischen Bandlückenenergie E_g , da durch die

Dotierung das Fermi-Niveau E_F in das LB des Halbleiters angehoben wird und somit die untersten Energieniveaus des LBs bereits besetzt sind und die optische Anregung von Elektronen aus dem VB nur in ein höheres unbesetztes Band erfolgen kann. Dieser Effekt wird als Burstein-Moss-Effekt bezeichnet [18].

Die höchste Leitfähigkeit weist ITO (*indium tin oxide*) auf [31], weshalb es ein sehr häufig verwendetes TCO ist. Indium ist jedoch ein relativ seltenes Element, wodurch der Preis in den letzten Jahren stetig angestiegen ist. Daher wird vermehrt nach ITO-Alternativen gesucht. Mögliche Alternativen sind dotierte Zinkoxide, die nur wenige Atomprozent des Donoratoms enthalten, wie Indium-dotiertes Zinkoxid (IZO, *indium doped zinc oxide*) oder Aluminium-dotiertes Zinkoxid (AZO, *alumina doped zinc oxide*), aber auch dotierte Zinnoxide, wie das Fluor-dotierte Zinnoxid (FTO, *flourine doped tin oxide*) oder Antimon-dotiertes Zinnoxid (ATO, *antimony doped tin oxide*). Bei den bisher erwähnten TCOs handelt es sich um die Basisoxide, sie besitzen jeweils ein Metallatom als Hauptkomponente. Es existieren jedoch auch binäre und ternäre Verbindungen wie Zink-Indium-Zinn-Oxid (ZITO, *zinc-indium-tin oxide*) [32], auf die jedoch nicht näher eingegangen werden soll. Bei all diesen TCOs handelt es sich um n-Typ TCOs. TCOs mit p-typischem Verhalten werden ebenfalls erforscht, jedoch wurden bis jetzt noch keine hohen Leitfähigkeiten erreicht. Typischerweise werden diese durch die Verwendung von Metallionen mit voller d-Schale wie Cu^+ oder Ag^+ erzeugt, Beispiele dafür wären CuAlO_2 oder SrCu_2O_2 [18].

Seit einigen Jahren sind auch amorphe TCOs bekannt, wie z. B. amorphes InGaZnO_4 (a-IGZO) [33] oder amorphes IZO (a-IZO) [34], welches aber einen wesentlich höheren Indiumgehalt aufweist als das kristalline IZO.

2.2 Elektrochemische Abscheidung

Für die elektrochemische Abscheidung von Metallen oder Metalloxiden wird eine Lösung des entsprechenden Metallsalzes benötigt. In diese werden eine Arbeitselektrode, auf die der Film abgeschieden wird, und eine Gegenelektrode sowie eine Referenzelektrode eingetaucht. Hierbei dient die Referenzelektrode bei der potentiostatischen Abscheidung zur Einstellung eines definierten Potentials an der Arbeitselektrode oder bei der galvanischen Abscheidung zur Kontrolle des Potentials an der Oberfläche der Arbeitselektrode bei konstantem Strom. Als Arbeitselektrode kann im Prinzip jedes leitfähige Material verwendet werden. Die Gegenelektrode ist ein inerte Platindraht oder ein Metalldraht aus dem an der Arbeitselektrode abzuscheidenden Material, als Opferelektrode, um die Konzentrationen in der Abscheidungslösung konstant zu halten. Festkörperelektroden mit besonders stabilem Potential werden als Referenzelektroden verwendet. Hierbei wurde früher vor allem die gesättigte Kalomelektrode (SCE, *saturated calomel electrode*) mit einem Potential von +0,242 V gegenüber der Normal-Wasserstoffelektrode (NHE, *normal hydrogen electrode*) bei 25 °C verwendet. Aufgrund der starken Giftigkeit der SCE wurde in der vorliegenden Arbeit eine Silber-Silberchlorid-Elektrode verwendet, deren Potential bei 25 °C +0,197 V vs. NHE beträgt. Ist die Leitfähigkeit der Metallsalzlösung z.B. durch die Verwendung kleiner Konzentrationen < 0,1 M nicht ausreichend, kann ein inertes Leitsalz wie z.B. Kaliumchlorid zur Lösung zugesetzt werden.

Nach dem ersten Faraday'schen Gesetz ist die durch den Redoxprozess an der Arbeitselektrode abgeschiedene Masse m proportional zu der geflossenen Ladungsmenge Q , die dem Produkt von Stromstärke I und Zeit t entspricht [11].

$$m = \text{const} \cdot Q = \text{const} \cdot I \cdot t \quad (2-1)$$

Für ein Mol eines Stoffes, dessen Ionen einfach geladen sind, muss bei der Abscheidung eine Ladungsmenge Q aufgewendet werden. Diese ist das Produkt aus der Elementarladung e_0 und der Avogadro-Konstanten N_A und wird als Faraday-Konstante F bezeichnet [35].

$$Q = N_A \cdot e_0 = 96485,3 \text{ A}\cdot\text{s} \quad (2-2)$$

Die resultierende abgeschiedene Masse eines Stoffes der Molmasse M und einer Ladung z ist das elektrochemische Äquivalent \ddot{A}_e [11].

$$\ddot{A}_e = \frac{M}{z \cdot F} \quad (2-3)$$

Die letztendlich abgeschiedene Masse eines Stoffes ist somit das Produkt aus elektrochemischem Äquivalent und der zugeführten Ladung, unter der Voraussetzung, dass der Umsatz der Ladungen vollständig ist [11]. Bei unvollständiger Umsetzung der Elektronen zum Produkt wird der Umsatz oft als Abscheidungseffizienz bezeichnet.

$$m = \ddot{A}_e \cdot Q = \frac{M \cdot Q}{z \cdot F} \quad (2-4)$$

Die Abhängigkeit der freien Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ vom Elektrodenpotential E für eine beliebige Zellreaktion ist folgend gegeben [11,36].

$$\Delta_R G = -z \cdot F \cdot E \quad (2-5)$$

Da $z \cdot F$ der Ladung Q und U dem Elektrodenpotential E entspricht, stellt dieser Ausdruck die in der Zelle verrichtete Arbeit W , das Produkt aus Ladung Q und Spannung U , dar. Des Weiteren kann durch Gleichung 2-6 die freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ in Abhängigkeit von der Konzentration c der Reaktanden und Produkte bzw. ihrer Aktivität a beschrieben werden. Hierbei ist $\Delta_R G^0$ die freie Standard-Reaktionsenthalpie, R die universelle Gaskonstante und T die absolute Temperatur [11,36].

$$\Delta_R G = \Delta_R G^0 + R \cdot T \cdot \ln Q \quad (2-6)$$

$$\text{mit } Q = \frac{\prod[\text{Produkte}]}{\prod[\text{Edukte}]} \text{ bzw. } Q = \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

Durch Einsetzen von Gleichung 2-5 in Gleichung 2-6 und Umstellen nach E_{GGW} wird die allgemeine Nernst-Gleichung (Gleichung 2-7) erhalten. Diese Gleichung zeigt den Zusammenhang zwischen dem Gleichgewichts-Elektrodenpotential E_{GGW} und der Konzentration bzw. der Aktivität der Reaktanden und Produkte. Das Standardelektrodenpotential E^0 stellt das Potential gegenüber der NHE dar [11,36].

$$E_{GGW} = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln Q \quad (2-7)$$

Das unter den entsprechenden Reaktionsbedingungen erforderliche Elektrodenpotential an der Arbeitselektrode der elektrochemischen Zelle, welches notwendig ist, damit die gewünschte Redoxreaktion abläuft, kann mittels der Nernst-Gleichung berechnet werden. Jedoch findet beim Anlegen des berechneten Gleichgewichtspotentials weder eine Oxidation noch eine Reduktion statt. Zum Einsetzen einer Reaktion muss zudem für eine Oxidation ein positiveres Potential und für eine Reduktion ein negativeres Potential als das Gleichgewichts-Elektrodenpotential E_{GGW} angelegt werden. Diese notwendige zusätzliche Spannung wird als Überspannung η bezeichnet [36].

$$E = E_{GGW} + \eta \quad (2-8)$$

In Abhängigkeit der vorliegenden Reaktion (Oxidation oder Reduktion) muss die Überspannung zur Überwindung hemmender Elektronenreaktionen einen bestimmten Betrag

aufweisen, um einen merklichen Stromfluss ermöglichen zu können. Maßgebend sind hierbei im Wesentlichen vier hemmend wirkende Faktoren. Ein Faktor ist die Durchtrittsüberspannung η_{ct} , welche durch den Ladungstransfer (*ct*, *charge transfer*) zwischen Elektrode und Ionen in der elektrodennahen Lösung verursacht und von dem an der Elektrode angelegten Potential bestimmt wird. Ein weiterer Faktor ist die Diffusionsüberspannung η_d , welche aus dem Massentransport zwischen Elektrodenoberfläche und dem Innern der Lösung resultiert. Die an der Oberfläche der Elektrode befindlichen Ionen, die durch die Reaktion verbraucht werden, verursachen ein Konzentrationsgefälle, welches durch Diffusion ausgeglichen werden muss. Das erste Fick'sche Gesetz beschreibt diesen Prozess. Es beschreibt, dass die Teilchenstromdichte J_n proportional zum Konzentrationsgradienten und entgegengesetzt der Diffusionsrichtung x ist, wobei c die Konzentration der diffundierenden Teilchen und D die Diffusionskonstante ist [36].

$$J_n = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2-9)$$

Außerdem kann durch unzureichende Geschwindigkeiten bei gekoppelten Reaktionen, wie beispielsweise Adsorption und Desorption oder anderen vor- oder nachgelagerten Gleichgewichten, eine Reaktionsüberspannung η_r entstehen. Der vierte Faktor ist die Kristallisationsüberspannung η_k , die aus dem Einbau von Atomen in das Kristallgitter bzw. dem Verlassen von Atomen aus dem Kristallgitter resultiert. Zusammengefasst ergibt sich für die Gesamtüberspannung somit die folgende Gleichung [36,37]:

$$\eta = \eta_{ct} + \eta_d + \eta_r + \eta_k \quad (2-10)$$

In den meisten Fällen nimmt die Durchtrittsüberspannung η_{ct} den größten Wert an, welche über den Aufbau der Phasengrenze zwischen Elektrode und Elektrolyt erklärt werden kann. Bei der kathodischen Metalloxid-Abscheidung kann die Phasengrenze im einfachsten Fall als Plattenkondensator aus der negativ geladenen Elektrode und positiv geladenen Metallionen in der Lösung, welche von der Elektrode angezogen werden, angenommen werden. Die Metallionen in der Lösung liegen jedoch solvatisiert vor, weshalb von Helmholtz 1879 das Modell der elektrochemischen Doppelschicht, die äquivalent zum Plattenkondensator ist, entwickelt wurde. In Abbildung 2-5 a ist diese Doppelschicht schematisch dargestellt. In diesem Modell besitzen die solvatisierten Ionen einen definierten Abstand zur Elektrode, der durch den minimalen Abstand ihres Zentrums zur Elektrode gegeben ist. Diese wird deshalb auch als starre Doppelschicht bezeichnet. Hierbei wird angenommen, dass sich die solvatisierten Ionen in dieser Schicht, der so genannten Helmholtz-Fläche, befinden und die Ladungen auf der Oberfläche der Elektrode lokalisiert sind. Die aufgebaute Potentialbarriere muss überwunden werden, wozu die Hydrathülle der Ionen aufgebrochen werden muss und die Ionen anschließend zur Oberfläche der Elektrode gelangen müssen. Das dafür benötigte Potential entspricht der Durchtrittsüberspannung η_{ct} [36,37].

Die Verhältnisse an der Elektrodenoberfläche werden jedoch durch das Modell der Helmholtz-Schicht nicht ausreichend beschrieben. Die Helmholtz-Schicht wird durch Wärmebewegung aufgebrochen, wodurch sich die Ionen in der elektrodennahen Lösung bewegen. Unabhängig voneinander stellten Gouy und Chapman das Modell der diffusen Doppelschicht unter Einbeziehung der Boltzmann-Verteilung auf. Dieses lässt sowohl eine statistische als auch eine potentialabhängige Verteilung der Ionen in der Lösung zu. Dieses Modell ist vereinfacht mit dem zugehörigen Potentialverlauf über die diffuse Doppelschicht in Abbildung 2-5 b dargestellt. Der Potentialabfall ist durch die Verteilung der Ionen über die Lösung nicht mehr linear, wie im Modell der Helmholtz-Schicht, sondern entspricht einer Exponentialfunktion. Da das Modell nach Gouy-Chapman die tatsächlichen Verhältnisse in Elektrodennähe ebenfalls unzureichend beschreibt, wurde 1924 von Stern ein genaueres Modell entwickelt, in dem er die beiden bereits vorgestellten Modelle kombinierte. Der Teil der Ionen nahe der Elektrodenoberfläche ist wie in der Helmholtz-Schicht fixiert, während der andere Teil, wie im Modell von Gouy-Chapman, über die elektrodennahe Lösung verteilt vorliegt. Dies ist in Abbildung 2-5 c dargestellt. Folglich ist der Potentialabfall bis zur Helmholtz-Fläche linear und nimmt dann einen exponentiellen Verlauf an [36,37].

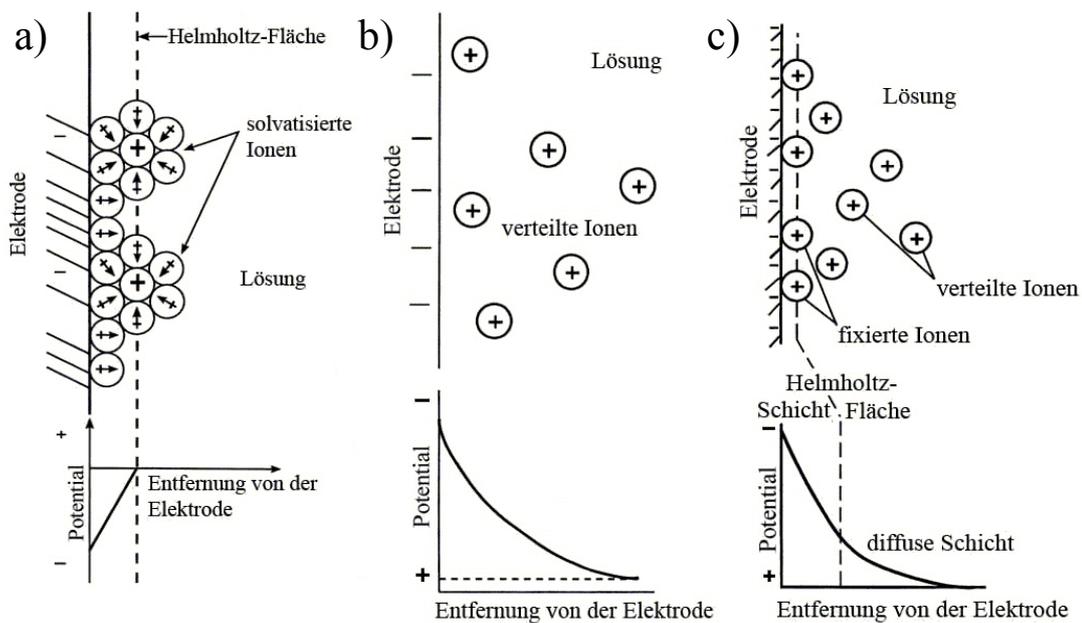


Abbildung 2-5. Schematische Darstellung der Modelle der elektrochemischen Doppelschicht und deren dazugehörige Potentialverläufe über die Doppelschicht: Helmholtz-Modell (a), Gouy-Chapman-Modell (b) und Stern-Modell (c). Modifizierte Darstellung nach Literatur [36].

Die Butler-Volmer-Gleichung, welche auch als Durchtrittsstrom-Spannungs-Beziehung bezeichnet wird, beschreibt den Zusammenhang zwischen der Durchtrittsüberspannung η_{ct} und der Gesamtstromdichte i [11,38].

$$i = i_a + i_k = i_0 \left[e^{\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot \eta_{ct}}{R \cdot T}} - e^{\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot \eta_{ct}}{R \cdot T}} \right] \quad (2-11)$$

Die Gesamtstromdichte i ergibt sich in dieser Gleichung aus der Differenz des anodischen Stromes i_a und des kathodischen Stromes i_k an einer Elektrode. Diese lässt sich als Funktion der Austauschstromdichte i_0 , welche den Beträgen von i_a und i_k im Gleichgewicht entspricht, und des Durchtrittsfaktors α beschreiben. Der Durchtrittsfaktor α beschreibt die Abhängigkeit der anodischen bzw. kathodischen Stromdichte von der Durchtrittsüberspannung η_{ct} und kann Werte zwischen null und eins annehmen. In Abbildung 2-6 ist der Verlauf der Gesamtstromdichte in Abhängigkeit zum Durchtrittsfaktor α dargestellt. Ein Durchtrittsfaktor α von 0,5 wird erhalten, wenn die anodische und die kathodische Stromdichte analog verlaufen. Hingegen nimmt der Durchtrittsfaktor α Werte $> 0,5$ an, wenn die anodische Stromdichte bei steigendem Betrag der Durchtrittsüberspannung stärker als die kathodische Stromdichte steigt. Im umgekehrten Fall, also für Durchtrittsfaktoren $\alpha < 0,5$, ist der anodische Verlauf abgeflacht [11,36,38].

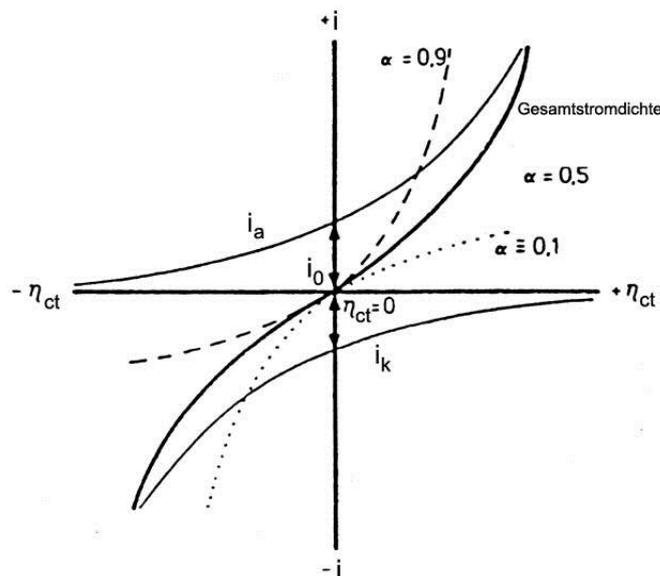


Abbildung 2-6. Verlauf der Durchtrittsström-Spannungs-Kurven nach der Butler-Volmer-Gleichung bei unterschiedlichen Durchtrittsfaktoren α [11].

Die elektrochemische Abscheidung kann unter unterschiedlichen Bedingungen, wie ein statischer Aufbau, mit und ohne Rühren oder an der rotierenden Scheibenelektrode, durchgeführt werden. Diese üben einen starken Einfluss auf den Stofftransport aus. Er erfolgt bei der statischen Elektrode ohne Rühren des Elektrolyten, sondern lediglich durch Diffusion (siehe Gleichung 2-9) sowie elektrostatische Anziehung zwischen der Elektrode und den entgegengesetzt geladenen Ionen der Lösung, also durch Migration in einem Potentialgradienten ($\partial E/\partial x$). Sofern die Lösung bei gleichem Aufbau gerührt wird, kommt es zu einer lateralen Anströmung der senkrecht in die Lösung eintauchenden Elektrode. Wird jedoch eine rotierende Scheibenelektrode als Elektrode verwendet, erfolgt die Anströmung frontal. Der Prozess des Anströmens wird als Konvektion be-

zeichnet. Dieser ist abhängig von der Anströmgeschwindigkeit v und der Konzentration c . Mathematisch lässt sich die Summe der einzelnen Stofftransportarten durch die Nernst-Planck-Gleichung beschreiben (Gleichung 2-12) [11,38].

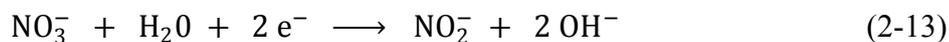
$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} - c \cdot D \cdot \frac{z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \frac{\partial E}{\partial x} + v \cdot c \quad (2-12)$$

In der vorliegenden Arbeit wurde zum einen die elektrochemische Abscheidung an einer statisch aufgehängten Elektrode ohne Rühren durchgeführt, da in ein mesoporöses Netzwerk (siehe Kapitel 3.2) bzw. in eine künstliche Opalstruktur (siehe Kapitel 3.3) abgeschieden wurde, in diesen kann der Stofftransport nur über Diffusion erfolgen. Zum anderen wurde die statische Elektrode mit Rühren verwendet, um nanoporöse Zinkoxidfilme zu erzeugen (siehe Kapitel 3.1).

2.2.1 Elektrochemische Abscheidung von Zinkoxid

Es existiert eine Vielzahl an Möglichkeiten, Zinkoxid elektrochemisch abzuscheiden. Die verbreitetsten sind die Abscheidung aus Zinknitratlösung, die 1996 von M. Izaki und T. Omi vorgestellt wurde [39], und aus Zinkchloridlösung, die unabhängig davon im gleichen Jahr von S. Peulon und D. Lincot vorgestellt wurde [40]. Bei der ersteren wird der Zinkoxidfilm aus einer wässrigen Lösung mit 0,1 M ZnNO_3 und bei der zweiten aus 5 mM $\text{ZnCl}_2/0,1$ M KCl , gesättigt mit Sauerstoff, abgeschieden. Bei der Abscheidung aus Zinknitratlösung dient Zinknitrat gleichzeitig als Leitsalz, bei der Zinkchloridlösung muss aufgrund der niedrigen Zinkchloridkonzentration die Zugabe von Kaliumchlorid als Leitsalz erfolgen. Die Abscheidung erfolgt bei 62 °C bzw. 70 °C.

Die für die Abscheidung von Zinkoxid notwendigen Hydroxidionen werden durch eine Reduktion der Nitrationen (Gleichung 2-13) bzw. des Sauerstoffs an der Arbeitselektrode gewonnen (Gleichung 2-14). Dazu muss ein ausreichend negatives Potential an die Arbeitselektrode angelegt werden, da dieser Vorgang eine hohe Überspannung benötigt und erst bei -0,6 V vs. SCE und negativeren Potentialen merklich abläuft.



Die an der Arbeitselektrode gebildeten Hydroxidionen reagieren daraufhin mit den Zinkionen aus der Lösung zu Zinkhydroxid.



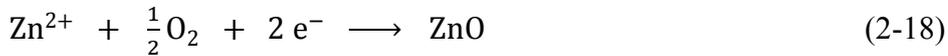
Das Hydroxid zerfällt bei der gegebenen Temperatur zum kristallinen Oxid.



Als Gesamtreaktionsgleichung ergibt sich somit für die Abscheidung aus Zinknitratlösung:



und für die Abscheidung aus Zinkchloridlösung:



Bei Zugabe von Additiven, wie dem Farbstoff Eosin Y (EY), in die Abscheidungslösung können diese während der Abscheidung an den Flächen der Zinkoxidkristalle adsorbieren, wodurch sie in den Kristall eingebaut werden [41,42]. Aus den abgeschiedenen Zinkoxid/Farbstoff-Hybridfilmen kann mit wässriger Kalilauge (pH = 10,5) der Farbstoff wieder herausgelöst werden und zurück bleiben nanoporöse Zinkoxidkristalle [41]. Dabei stellte sich die Abscheidung aus der Zinkchloridlösung als vorteilhafter gegenüber der aus Zinknitratlösung heraus, da die Zugabe von EY die Reduktion des Sauerstoffs fördert, die Reduktion des Nitrats hingegen behindert wird [42]. Diese Methode wurde verwendet, um poröse Zinkoxidfilme auf den TCO-Nanofasern abzuscheiden.

Für die Abscheidung von Zinkoxid in synthetische Opale (siehe Kapitel 2.4.3) erwies sich die Modifikation der Zinkoxidabscheidung aus Zinknitratlösung (0,04 M) unter Verwendung einer wässrig-ethanolischen Lösung als vorteilhaft, da das Ethanol die Polystyrolkugeln des Opals besser benetzt [43,44].

2.2.2 Elektrochemische Abscheidung von dotiertem Zinkoxid

Mittels der elektrochemischen Abscheidung ist es ebenfalls möglich, das Zinkoxid durch die Mitfällung anderer Elemente zu dotieren. So kann Mangan [45], Kobalt [45-48] oder Nickel [47] eingebaut werden, wobei die Kristalle ferromagnetische (anisotrope) Eigenschaften aufweisen. Durch den Einbau von Silber [49] oder Bismut [50] in das Zinkoxid kann eine p-Dotierung, anstatt der sonst üblichen n-Dotierung, erzielt werden. Der Einbau von Chlor [51-54], Yttrium [55], Indium [56-59] oder Aluminium [56,59] führt zu transparenten leitfähigen Zinkoxidschichten. Die Abscheidung dieser transparenten leitfähigen Oxide soll im Folgenden näher dargestellt werden.

Bei der Abscheidung aus chloridhaltiger Lösung tritt gegenüber der Abscheidung aus einer nitrathaltigen Lösung eine extrinsische Dotierung mit Chlor auf, da ein Teil der Chloridionen während der Abscheidung in den Film eingebaut wird. Gegenüber den Zinkoxidfilmen aus nitrathaltiger Lösung wird zum einen die Transparenz erhöht, zum anderen steigt die Bandlücke von 3,3 eV auf bis zu 3,65 eV [51].

Für die Abscheidung von Aluminium- bzw. Indium-dotiertem Zinkoxid (AZO bzw. IZO) gibt es nur wenige Studien. In einer vergleichenden Studie von Kemell *et al.* wur-

de 2003 die Potentialabhängigkeit beider dotierter Zinkoxide untersucht [56]. Die Abscheidung erfolgte aus einer wässrigen Lösung mit 0,05 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ und 1 mM $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ bzw. 5 mM InCl_3 bei 80 °C. Bei ~2 at.% Aluminium in der Abscheidungslösung sinkt der Aluminiumgehalt im abgeschiedenen Film von ~90 at.% bei -0,7 V vs. Ag/AgCl mit negativer werdendem Potential stark ab, zwischen -1,0 und -1,6 V vs. Ag/AgCl beträgt der Aluminiumgehalt zwischen 2 und 8 at.%. Bei der Abscheidung mit ~9 at.% Indium betrug der Indiumgehalt bei -0,6 V vs. Ag/AgCl zunächst annähernd 100 at.% und fiel zwischen -1,0 und -1,2 V vs. Ag/AgCl auf 1 bis 5 at.% ab. Mit negativerem Potential als -1,2 V erfolgte eine Mischoxidabscheidung von $\text{Zn}_m\text{In}_2\text{O}_{3+m}$. In einer weiteren vergleichenden Studie von Donderis *et al.* wurde 2010 der Einfluss der Elektrolytzusammensetzung in einer galvanischen Abscheidung mit einer Stromdichte von 1 mA cm⁻² untersucht [59]. Die Abscheidung erfolgte dabei aus wässriger Lösung mit 5 mM ZnCl_2 / 0,1 M KCl und 6 µM bis 1 mM InCl_2 bzw. Al_2Cl_6 bei 80 °C. Dabei wurde ein überproportional hoher Einbau der Donoratome im Vergleich zur Zusammensetzung der Lösung beobachtet, schon bei ~0,1 at.% des jeweiligen Donoratoms in der Abscheidungslösung wurde ein wesentlich höherer Anteil von ~2 bis ~6 at.% im Zinkoxidfilm aufgefunden, der mit steigendem Gehalt weiter anstieg. Bei ~2 at.% Indium bzw. ~4 at.% Aluminium in der Abscheidungslösung betrug der Gehalt im Film jeweils ~20 at.%. Dabei wiesen die AZO-Filme ab 2 at.% Aluminium in der Abscheidungslösung keine Zinkoxidstruktur mehr auf, die IZO-Filme hingegen schon.

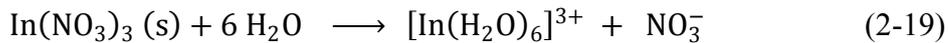
Da in diesen Studien oft die Chloride der Metallsalze verwendet wurden und diese, wie bereits erwähnt, zu einer Chlor-Dotierung des abgeschiedenen Zinkoxidfilms führen, wurde in dieser Arbeit ausschließlich aus einer nitrathaltigen Lösung abgeschieden, um keine kumulativen Effekte der beiden Dotierungsarten zu erhalten und nur den Einfluss der Donoratome Indium bzw. Aluminium auf den abgeschiedenen Zinkoxidfilm untersuchen zu können.

2.2.3 Elektrochemische Abscheidung von Indiumzinnoxid (ITO)

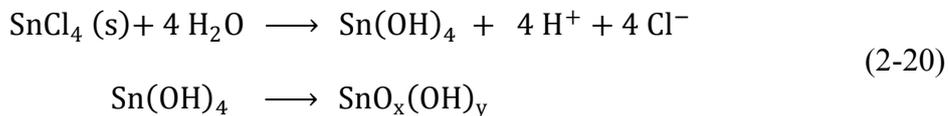
Die elektrochemische Abscheidung der Oxide des Zinns und Indiums ist erst seit einigen Jahren bekannt. Chang *et al.* berichteten 2002 erstmals von der Abscheidung von Zinn(IV)-oxid bei 85 °C aus einer wässrigen, salpetrig-sauren Zinn(II)-chloridlösung bei einer Stromdichte von 1 bis 15 mA cm⁻². Bei geringen Stromdichten wurden kompakte, bei über 5 mA cm⁻² poröse Filme erhalten. Diese waren zunächst wenig kristallin. Durch anschließende Kalzination bei 400 °C konnte die Kristallinität deutlich erhöht werden [60]. 2006 berichteten Ho *et al.* erstmals von der elektrochemischen Abscheidung von Indium(III)-oxid aus einer wässrigen Lösung mit 0,01 M Indium(III)-sulfat bei einem Potential von -1,0 V vs. Ag/AgCl über 600 Sekunden bei Raumtemperatur. Die erhaltenen $\text{In}(\text{OH})_3$ -Filme wandelten sich bei 300 °C in $\text{InO}(\text{OH})$ und bei 500 °C in Indium(III)-oxid um [61]. 2009 wurden von Sharma *et al.* aus einer wässrigen Lösung

mit 5,3 mM Indium(III)-chlorid und 35 mM Zitronensäure bei einer Stromdichte von 3 mA cm^{-2} und einer Badtemperatur von $65 \text{ }^\circ\text{C}$ über 250 Sekunden Indiumhydroxidfilme abgeschieden. Die erhaltenen Filme wurden anschließend bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$ für eine Stunde kalziniert, wodurch kristalline Indium(III)-oxidfilme erhalten wurden [62].

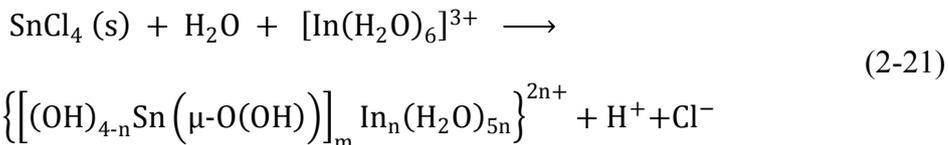
Die Abscheidung des Mischoxids wurde 2010 erstmals von Kovtyukhova *et al.* veröffentlicht [63]. Der in dieser Studie aufgestellte Abscheidungsmechanismus ist wesentlich komplexer als der bei der Abscheidung von Zinkoxid. Zunächst müssen die beiden Salze in der Abscheidungslösung gelöst werden. Wird das Indium(III)-nitrat in Wasser gelöst, bildet dieses einen Hexaaquakomplex (Gleichung 2-19).



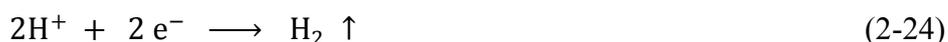
Bei der Zugabe von Zinn(IV)-chlorid in Wasser fällt jedoch im neutralen und schwach-sauren Bereich ein feiner Niederschlag aus $\text{SnO}_x(\text{OH})_y$ aus (Gleichung 2-20).



Ist jedoch Indium(III)-nitrat in der Lösung mit einem pH-Wert von 2,3 gelöst, geht auch das Zinn(IV)-chlorid in Lösung, da sich ein löslicher In^{3+} -O- Sn^{4+} -Komplex (Gleichung 2-21) bildet. In Lösungen mit Kaliumnitrat als Leitsalz ist die Lösung von Zinn mindestens bis zu einem Verhältnis von 0,45 (Sn/In) möglich. Diese Lösung bleibt auch über Wochen transparent.

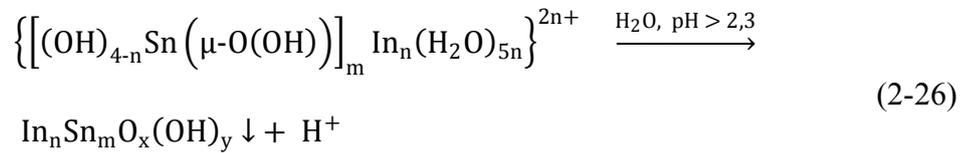
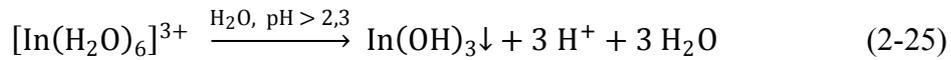


Zur Abscheidung des ITOs muss der pH-Wert an der Arbeitselektrode erhöht werden. Dies kann durch die Reduktion der Nitrationen (Gleichung 2-22), des in der Lösung gelösten Sauerstoffs (Gleichung 2-23) oder die Protonen der Säure (Gleichung 2-24) erfolgen.



Die Bildung von Wasserstoff an der Elektrode, die zu Komplikationen bei der Abscheidung führen kann, ist bei der Abscheidung durch Anlegen eines positiveren Potentials als dem des Reduktionspotentials von Wasserstoff vermeidbar. Auf Goldelektroden wurde bei $-0,5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ bzw. auf ITO/Glas-Substraten bei $-1,3 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ abgeschieden.

Wird der pH-Wert von 2,3 überschritten, erfolgt die Abscheidung des Indium-Zinn-Hydroxids durch die Deprotonierung und Wasserabspaltung des Indiumhexaaquakomplexes (Gleichung 2-25) sowie des In^{3+} -O- Sn^{4+} -Komplexes (Gleichung 2-26).



Bei der Abscheidung mit Kalumnitrat als Leitsalz beobachteten Kovtyukhova *et al.* bis zu (Sn/In)-Verhältnissen in der Lösung von 0,2, dass das (Sn/In)-Verhältnis im Film lediglich 0,01 betrug, worauf ein starker Anstieg auf 0,1 bei (Sn/In) = 0,3 in der Lösung erfolgte. Bei höheren Verhältnissen (bis 0,45) in der Lösung blieb das Verhältnis konstant bei 0,1. Der ungleiche Einbau wurde ebenfalls bei der Abscheidung von Indium und Germanium beobachtet [64] und wird für die Mitfällung als charakteristisch angenommen, wenn das System chemische Wechselwirkungen zwischen den Komponenten aufweist [63].

Das erhaltene Hydroxid kann durch Kalzination bei 300 °C ins Oxid überführt werden. Bei einem Sn/In-Verhältnis von 0,3 in der Lösung werden ITO-Filme mit einer Transparenz von ~84 % im sichtbaren Bereich des Lichtes erhalten, die Bandlücke der ITO-Filme beträgt 3,88 eV.

2.3 Farbstoffsensibilisierte Solarzellen

2.3.1 Geschichte

Der erste Bericht über die Farbstoffsensibilisierung eines Halbleiters und dessen Anwendung als Solarzelle geht auf die Arbeit von Gerischer und Tributsch im Jahr 1968 zurück [65]. Dabei verwendeten sie jedoch Zinkoxideinkristalle, die nur über eine geringe Oberfläche verfügten, wodurch nur ein sehr geringer Wirkungsgrad erzielt wurde. 1991 konnte von O'Regan und Grätzel [66] erstmals ein größerer Wirkungsgrad von 7,1 % durch die Verwendung einer farbstoffsensibilisierten, nanoporösen Titandioxidschicht erzielt werden. Solche Solarzellen werden als farbstoffsensibilisierte Solarzellen (DSSC, *dye-sensitized solar cell*), Farbstoffsolarzellen oder „Grätzel-Zellen“ bezeichnet. Diese neue Generation von Solarzellen unterscheidet sich von den gängigen p-n-Solarzellen, da sie anstatt einer kompakten und relativ dicken Halbleiterschicht (wie z.B. Silizium) aus einer nanoporösen Halbleiterschicht bestehen und diese nur dem Transport der Elektronen dient, während die Elektronenanregung in den Farbstoffmolekülen erfolgt.

2.3.2 Aufbau

In Abbildung 2-7 ist der schematische Aufbau einer klassischen farbstoffsensibilisierten Solarzelle dargestellt. Im Wesentlichen besteht die farbstoffsensibilisierte Solarzelle aus drei Komponenten: der Photoanode, dem Elektrolyten und der Gegenelektrode. Mindestens eine, in der Regel jedoch beide Elektroden basieren auf Glas als Trägermaterial, das mit einer sehr dünnen Schicht eines transparenten, leitfähigen Metalloxides (TCO, siehe Kapitel 2.1.4) beschichtet ist. Als TCO werden typischerweise ITO oder FTO verwendet, die einen niedrigen Schichtwiderstand und eine hohe Transparenz aufweisen. Letzteres ist sehr wichtig, damit möglichst viel Licht in die Zelle gelangt. Auf der Anode befindet sich die farbstoffsensibilisierte, nanoporöse Titandioxidschicht. Diese Schicht muss eine sehr hohe Oberfläche aufweisen, um eine hohe Farbstoffbeladung zu erreichen, da der Farbstoff nur als Monolage adsorbiert wird. Die Kathode ist mit einer dünnen Schicht Platin beschichtet. Zwischen den beiden Elektroden befindet sich der Elektrolyt, der ein Redoxpaar enthält. Als Redoxpaar wird häufig das Paar Iodid/Triiodid (I^-/I_3^-) verwendet. Zudem wird häufig eine dünne Titandioxidschicht zwischen dem leitfähigen Rückkontakt und der nanoporösen Titandioxidschicht aufge-

bracht, um den Kontakt zwischen dem leitfähigen Substrat und dem Redoxelektrolyten zu verhindern. Für eine effizientere Lichteinkopplung wird häufig eine zusätzliche Schicht eingebracht, die das Licht bricht, wieder in die poröse Halbleiterschicht reflektiert und somit die Lichtausbeute erhöht. Diese besteht aus ca. 400 nm großen Titandioxidpartikeln und ist $\sim 3 \mu\text{m}$ dick [67].

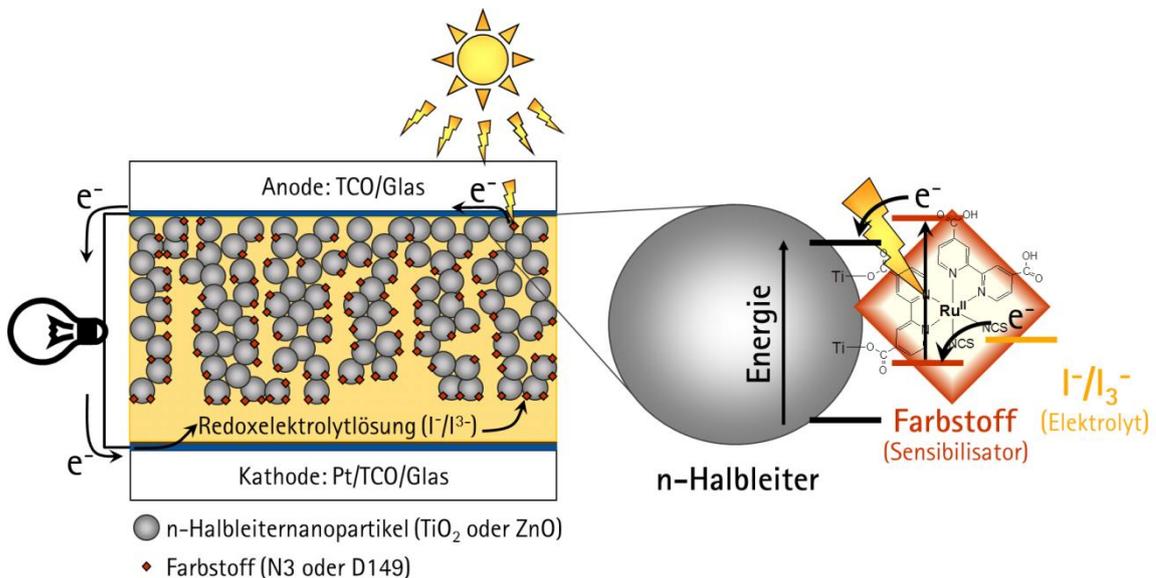


Abbildung 2-7. Schematischer Aufbau einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle (DSSC).

2.3.3 Funktionsweise

In Abbildung 2-8 sind das Energieschema der farbstoffsensibilisierten Solarzelle mit dem Transportweg der Elektronen und mögliche Verlustmechanismen dargestellt. Fällt die Sonnenstrahlung auf die DSSC ein, absorbiert der Farbstoff (F) das einfallende Licht, wobei ein Elektron vom HOMO (*highest occupied molecular orbital*) ins LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) angeregt wird (1, Gleichung 2-27) und auf das Leitungsband des Halbleiters übergeht (2, Gleichung 2-28).



Die Injektion des Elektrons des angeregten Farbstoffs erfolgt, im Fall von Rutheniumkomplexen als Farbstoff, innerhalb weniger Pikosekunden [68-72], während die Rückreaktion wesentlich langsamer verläuft (Mikro- bis Millisekunden) [68,73-75], wodurch eine sehr effektive Ladungstrennung erreicht wird. Dies stellt gleichzeitig den wesentlichen Unterschied zu den p-n-Solarzellen dar, da das Elektron und das entstandene Loch direkt in unterschiedlichen Phasen vorliegen und im Gegensatz zu den p-n-Solarzellen keine Trennung des Elektronen-Loch-Paars mehr erfolgen muss. Durch Elektronendiffusion gelangt das photogenerierte Elektron innerhalb weniger Millisekunden [1] durch

die poröse Halbleiterschicht zum Rückkontakt (3), um dann über den äußeren Stromkreis zur Kathode zu gelangen. An dieser reduziert das Elektron mittels des katalytisch wirkenden Platins I_3^- zu I^- (4, Gleichung 2-29). Das oxidierte Farbstoffmolekül wird letztendlich durch das I^- -Ion wieder regeneriert (5, Gleichung 2-30). Da der letzte Prozess, im Fall dieses Redoxpaares, innerhalb weniger Nanosekunden (~ 10 ns) abläuft [73,76], kommt es zu keiner weiteren Oxidation, durch die das Farbstoffmolekül abgebaut werden könnte.



Der Elektronentransport unterliegt jedoch Verlusten. Erfolgt die Injektion des Elektrons nicht schnell genug in das Leitungsband, kann es wieder in das HOMO zurückfallen (6). Aber auch nach erfolgreicher Injektion sind Rekombinationen mit dem Elektrolyten (7, Gleichung 2-31), dem HOMO des Farbstoffs (8, Gleichung 2-32) oder mit Löchern im Valenzband (VB) des Halbleiters und anderen Elektronenfallen im Halbleiter möglich (9). Eine Rekombination des Elektrons vom Titandioxid mit dem I_3^- des Redoxelektrolyten erfolgt sehr langsam (0,1 s bis mehrere Sekunden) [77]. Ist das leitfähige Substrat nicht durch eine dünne Halbleiterschicht geschützt, können ebenfalls von dort Elektronen mit dem Elektrolyten rekombinieren (10, Gleichung 2-33). Durch diese Prozesse kann die Effektivität der farbstoffsensibilisierten Solarzelle beeinträchtigt werden.



Von entscheidender Bedeutung für die Funktion der farbstoffsensibilisierten Solarzelle sind die Lagen der jeweiligen Energien der einzelnen Komponenten zueinander. So muss der Abstand zwischen dem LUMO des Farbstoffs und dem VB des Halbleiters unter Belichtung ausreichend groß sein, damit die Injektion des Elektrons abläuft. Außerdem muss das HOMO des Farbstoffs positiver sein als das Nernst-Potential des Redoxelektrolyten, damit das Elektron effektiv übergeht. Beide Potentialdifferenzen müssen ungefähr 200 mV betragen [78]. Die Leerlaufspannung der Zelle (U_{OC}) ergibt sich aus der Potentialdifferenz zwischen dem Nernst-Potential des Redoxelektrolyten und dem Fermi-Niveau des Halbleiters unter Belichtung. Für Titandioxid ($E_F = -0,5$ V vs. SCE) und das Redoxpaar I^-/I_3^- ($E_N = +0,4$ V vs. SCE) ergibt sich somit eine Potentialdifferenz von $\sim 0,9$ V [78]. Jedoch ist die Lage des Fermi-Niveaus des Titandioxids E_F abhängig von Zusätzen des Redoxelektrolyten, die dessen Lage beeinflussen können, wodurch typischerweise Leerlaufspannungen von 0,7 bis 0,86 V erzielt werden [79].

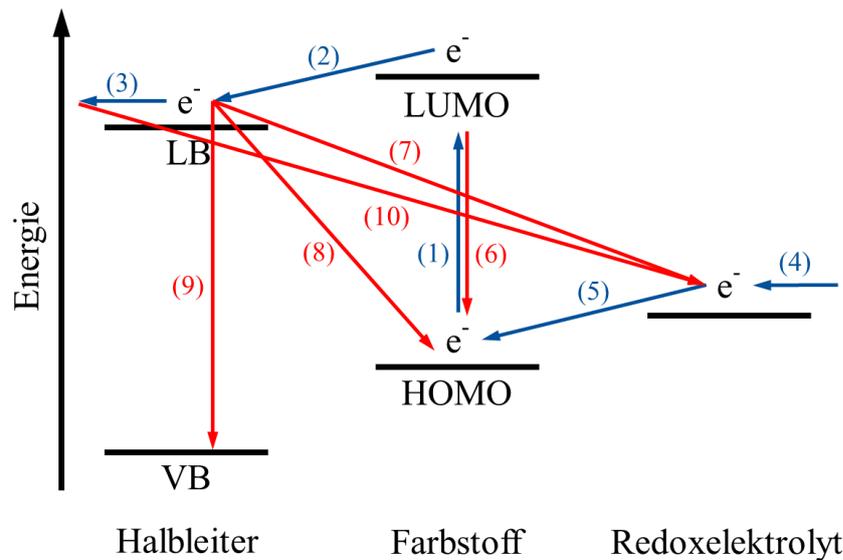


Abbildung 2-8. Energieschema der farbstoffsensibilisierten Solarzelle mit Transportweg der Elektronen (blaue Pfeile) und Möglichkeiten des Elektronenverlusts (rote Pfeile). Darstellung angelehnt an Literatur [1].

2.3.4 Farbstoffe und Redoxelektrolyte

Da die Erforschung über größere Wellenlängenbereiche und immer besser absorbierender sowie besser an das Titandioxid adsorbierender Farbstoffe ein wesentlicher Bestandteil der Verbesserung der farbstoffsensibilisierten Solarzelle ist, wird im Folgenden auf einige wichtige Farbstoffe eingegangen. Diese sind in Abbildung 2-9 dargestellt. Die Anbindung des Farbstoffs an die Oberfläche des Titandioxids erfolgt in der Regel über koordinative Bindungen von basischen Gruppen wie -COO^- zum Titan(IV) an der Oberfläche [80]. In der ursprünglichen Arbeit wurde ein trimerer Rutheniumkomplex verwendet (a) [66,81]. Dieser wurde bereits zwei Jahre später durch den so genannten N3-Farbstoff (b, $\text{bis}[(4,4'\text{-dicarboxy-2,2'-bipyridine})\text{(thiocyanato)]Ru(II)}$) abgelöst, der ein wesentlich höheres Absorptionsvermögen im sichtbaren Bereich des Lichtes aufweist und somit in der Lage ist, einen größeren Teil des Sonnenlichtes zu absorbieren, wodurch ein Wirkungsgrad von über 10 % erreicht wurde [82]. Weiterentwicklungen dieses Farbstoffes sind der so genannte „black dye“ N749 (c), der eine starke Absorption bis in den nahen IR-Bereich zeigt [83] und N719 (d), der gegenüber N3 ein besseres Adsorptionsverhalten am Titandioxid hat. Mit Letzterem wurde ein Wirkungsgrad von über 11 % erreicht [84]. Aus Kostengründen in der Herstellung wie auch in der später anstehenden Entsorgung wird versucht, die Rutheniumkomplexe durch preiswertere Metalle (siehe Zinkkomplex am Ende dieses Abschnitts) oder rein organische Farbstoffe zu ersetzen.

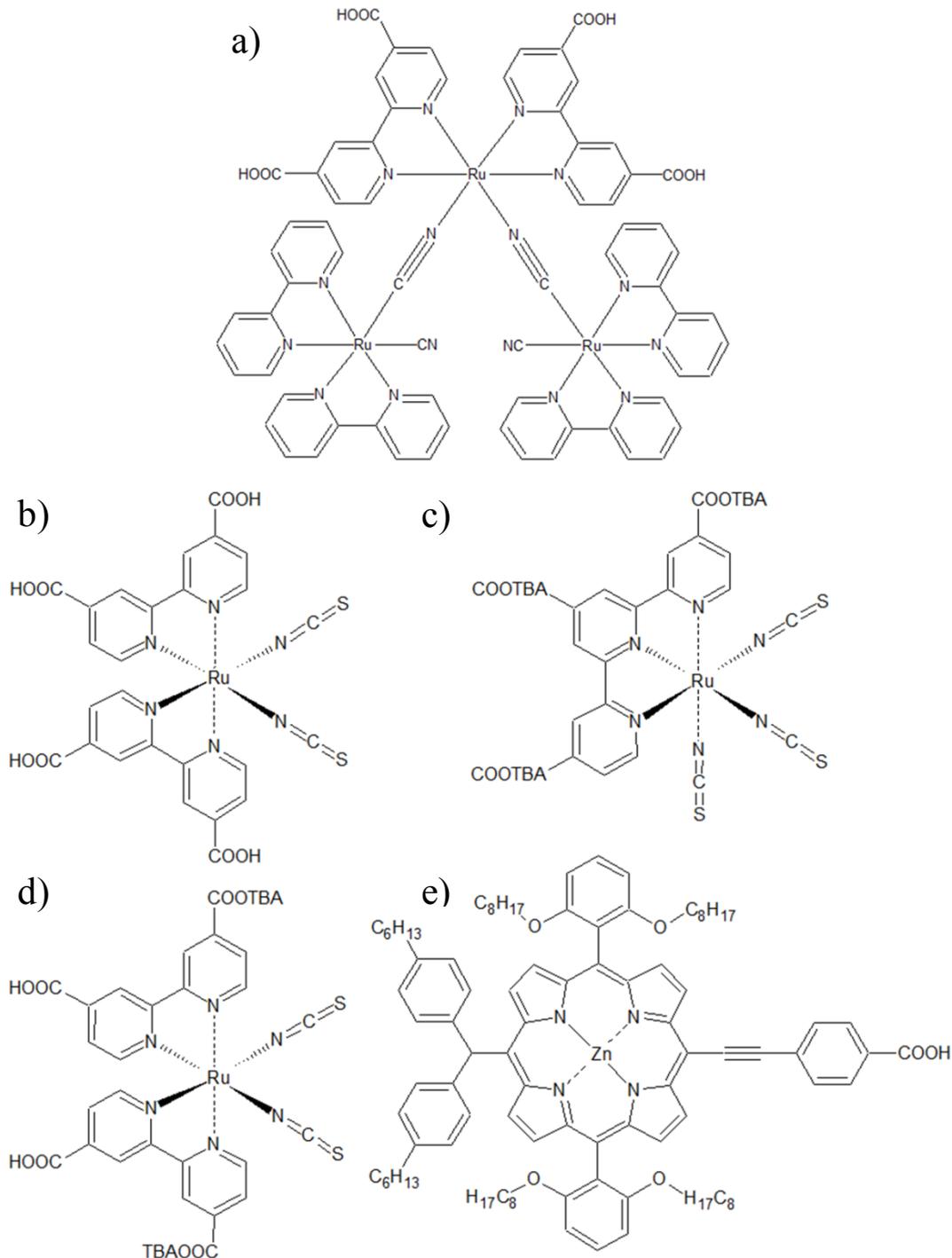


Abbildung 2-9. Beispiele der Weiterentwicklung der Farbstoffe für farbstoffsensibilisierte Solarzellen mit Titandioxidfilm; ursprünglicher trimerer Rutheniumkomplex (a), dessen nachfolgende Rutheniumkomplexe N3 (b), N749 „black-dye“ (c) sowie N719 (d) und der neue Porphyrinfarbstoff YD2-o-C8 (e).

Die Hauptanforderungen an den Redoxelektrolyten sind möglichst hohe Transparenz, damit durch ihn kein Licht absorbiert wird, welches dann nicht mehr zur Generierung des Photostroms beitragen kann. Des Weiteren muss die Lage seines Nernst-Potentials möglichst weit vom Fermi-Niveau E_F des Halbleiters entfernt sein, damit eine hohe Leerlaufspannung U_{OC} erreicht wird. Das Potential muss jedoch gleichzeitig noch weit genug vom HOMO des Farbstoffs entfernt sein, damit es zu einer effektiven Regenera-

tion des Farbstoffs kommen kann. Zudem muss er über viele Zyklen stabil und gut im Lösungsmittel der Sensibilisierungslösung löslich sein, nicht aber in dem des Redoxelektrolyten. Ein großer Nachteil des bisher beschriebenen Redoxpaares I^-/I_3^- ist, dass es in einem organischen Lösungsmittel vorliegt, somit bei Undichtigkeiten leicht flüchtig, aber auch empfindlich gegenüber Wasser ist. Zudem ist es korrosiv und bräunlich gefärbt, wodurch Licht absorbiert wird, welches nicht mehr vom Sensibilisatorfarbstoff genutzt werden kann. Daher wird auch hier verstärkt an Alternativen geforscht. So kann der Redoxelektrolyt beispielsweise als ionische Flüssigkeit eingebracht werden [85]. Eine andere Möglichkeit ist die Verwendung von Lochleitern in Form von Polymeren, wie z. B. spiro-MeOTAD [86,87], Gel-Elektrolyten [88,89] oder p-Halbleitern wie Kupferthiocyanat (p-CuSCN) [90,91] bzw. Kupferiodid (p-CuI) [92,93]. Jedoch erzeugen diese Zellen bisher geringere Effektivitäten als Zellen mit einem flüssigen Elektrolyten.

Ende des Jahres 2011 stellten Yella *et al.* mit gesinterten, nanokristallinen Titandioxidfilmen einen neuen Höchstwert im Wirkungsgrad von 12,3 % auf. Dabei wurde zum einen ein Porphyrin-Farbstoff (siehe Abbildung 2-9 e) und zum anderen ein $Co^{(II/III)}$ -tris(bipyridyl)-basierter Redoxelektrolyt anstatt des I^-/I_3^- -Redoxpaares verwendet [2]. Dies zeigt, dass die kontinuierliche Weiterentwicklung dieser Komponenten noch zu höheren Wirkungsgraden führen kann.

2.3.5 Elektronentransport

Bei der konventionellen Herstellungsmethode der porösen Titandioxidschicht der Anode (nach Grätzel) wird zunächst eine Paste aus Titandioxidnanopartikeln auf das TCO/Glas-Substrat aufgetragen. Durch Kalzination bei 450 °C sintern die Nanopartikel zu einem nanopartikulären Film zusammen. Dabei entstehen zwischen den benachbarten Nanopartikeln Korngrenzen, die den Prozess der Elektronendiffusion im Halbleiter behindern (gelb gekennzeichnet in Abbildung 2-10 a). Dadurch wird die Leistungsfähigkeit der Zelle gemindert, da ein langsamerer Elektronentransport die Wahrscheinlichkeit der Rekombination der Elektronen erhöht.

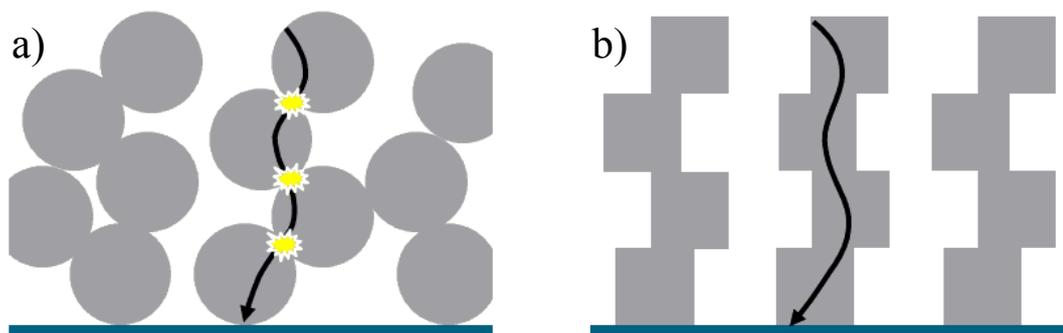


Abbildung 2-10. Transportweg der Elektronen in nanopartikulären Titandioxidschichten (a) und in nanoporösen elektrochemisch abgeschiedenen Zinkoxidschichten (b). Modifizierte Darstellung nach Literatur [5].

Elektrochemisch abgeschiedene, nanoporöse Zinkoxidfilme

Zu diesen nanopartikulären Titandioxidfilmen stellen nanoporöse Zinkoxidfilme, die über eine elektrochemische Abscheidung erhalten werden können (siehe 2.2.1), eine günstige Alternative dar. Dabei wird die Porosität der Filme durch die Zugabe von Additiven erreicht, die während der Abscheidung in den wachsenden Kristall eingebaut werden, da sie an der Oberfläche adsorbieren und aggregieren können, wodurch es zur Abscheidung eines Zinkoxid/Farbstoff-Hybridfilms kommt. Beispiele für solche Farbstoffe wären Eosin Y (EY) oder Coumarin 343 (C343); diese sind in Abbildung 2-11 dargestellt. Durch anschließende Behandlung der Hybridfilme mit wässriger Kaliumhydroxid-Lösung ($\text{pH} = 10,5$) kann der Farbstoff herausgelöst werden, und anstelle der Farbstoffaggregate bleiben im Zinkoxidkristall Poren zurück.

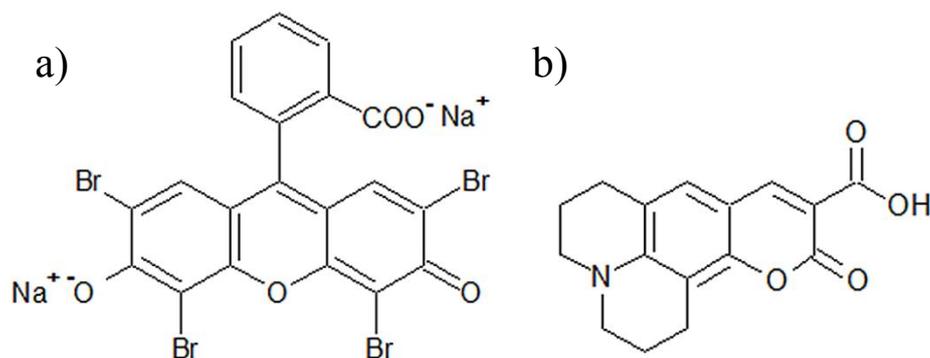


Abbildung 2-11. Dinatriumsalz des Farbstoffes Eosin Y (a) und Coumarin 343 (b).

Da das Wachstum der Zinkoxid/Farbstoff-Hybridfilme vom Substrat aus erfolgt, sind die erhaltenen nanoporösen Zinkoxidfilme im Gegensatz zu den nanopartikulären Titandioxidfilmen über ihre gesamte Höhe einkristallin. Daher sind keine Korngrenzen vorhanden, die den Elektronentransport hindern können, wie in Abbildung 2-10 b dargestellt, wodurch dieser schneller erfolgt [5]. Da sowohl die elektrochemische Abscheidung als auch das Trocknen und die anschließende Adsorption des Sensibilisatorfarbstoffs bei Temperaturen unterhalb von 150 °C durchgeführt werden können [6-8], ist ein weiterer Vorteil der elektrochemisch abgeschiedenen nanoporösen Zinkoxidfilme ein geringerer Energieaufwand im Gegensatz zu den nanopartikulären Titandioxidfilmen, die bei 450 °C kalziniert werden müssen [66]. Durch die niedrigen Temperaturen ist es möglich, die elektrochemische Abscheidung von nanoporösem Zinkoxid auch auf transparenten leitfähigen Polymersubstraten durchzuführen. Dies ermöglicht die Produktion flexibler farbstoffsensibilisierter Solarzellen [6,94].

Ein weiterer Vorteil der elektrochemischen Abscheidung ist, dass die Sperrschicht, die die Rückreaktionen der Photoelektronen vom Rückkontakt zum Elektrolyten verhindern soll, im gleichen Aufbau wie die nanoporösen Zinkoxidschicht abgeschieden werden kann. Dazu wird nach der Abscheidung der kompakten Zinkoxidschicht der Farbstoff in

die Abscheidungslösung gegeben, wodurch in der folgenden Abscheidung ein nanoporöser Zinkoxid/Farbstoff-Hybridfilm abgeschieden wird [40,95].

Strukturierte, poröse TCO-Rückkontakte

Neben der im vorangegangenen Abschnitt vorgestellten Möglichkeit, einkristalline nanoporöse Zinkoxidfilme zu verwenden, um den Elektronentransport in der farbstoffsensibilisierten Solarzelle zu verbessern, sollen hier unterschiedliche Konzepte strukturierter Rückkontakte vorgestellt werden. So wurde von Zaban *et al.* das Konzept der *collector-shell electrode* (Sammler-Hülle Elektrode) vorgeschlagen. Bei dieser wird anstatt des nanopartikulären Titandioxidfilms ein nanopartikulärer TCO-Film (ITO oder ATO) mit einer dünnen Schicht des Halbleiters beschichtet (siehe Abbildung 2-12 a) [3,4].

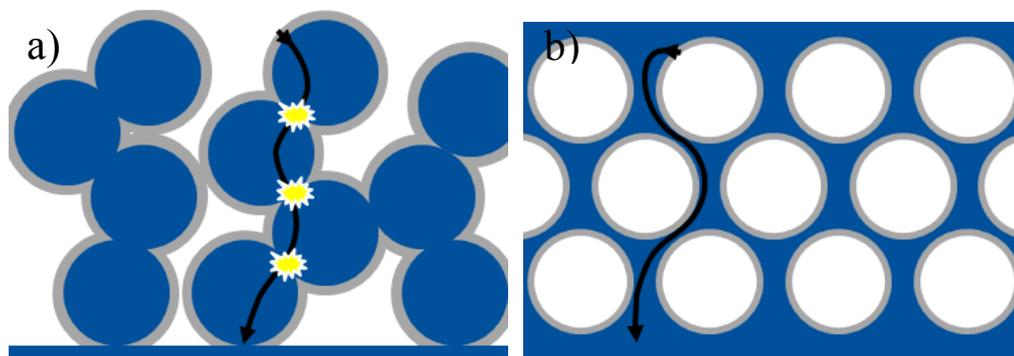


Abbildung 2-12. Leitungspfade für Elektronen in nanopartikulären TCOs mit dünner Halbleiterschicht *collector-shell* (a) und 3D mesoporösen TCOs mit dünner Halbleiterschicht (b) als Elektroden in Farbstoffsolarzellen.

Jedoch liegt in diesem Ansatz immer noch der Nachteil der Korngrenzen zwischen den einzelnen Nanopartikeln vor. Des Weiteren ist das poröse System irregular, die Poren sind unterschiedlich geformt, weisen enge Porenöffnungen und eine breite Variation der Porengrößen von micro- zu makroporös auf, wodurch die Abscheidung einer homogenen dünnen Halbleiterschicht auf den TCO-Partikeln und letztendlich die Benetzung mit dem Redoxelektrolyten erschwert wird. Ein weiterer Vorschlag ist der von Fattakhova-Rohlfing *et al.* [96], in dem ein 3D mesoporöser TCO-Film verwendet wird, dessen Porenwände mit einer dünnen Halbleiterschicht beschichtet sind (siehe Abbildung 2-12 b). Eine schematische Darstellung einer solchen farbstoffsensibilisierten Solarzelle ist in Abbildung 2-13 dargestellt. Die Herstellung und weitere denkbare Anwendungsmöglichkeiten solcher Filme werden in Kapitel 2.4.3 beschrieben.

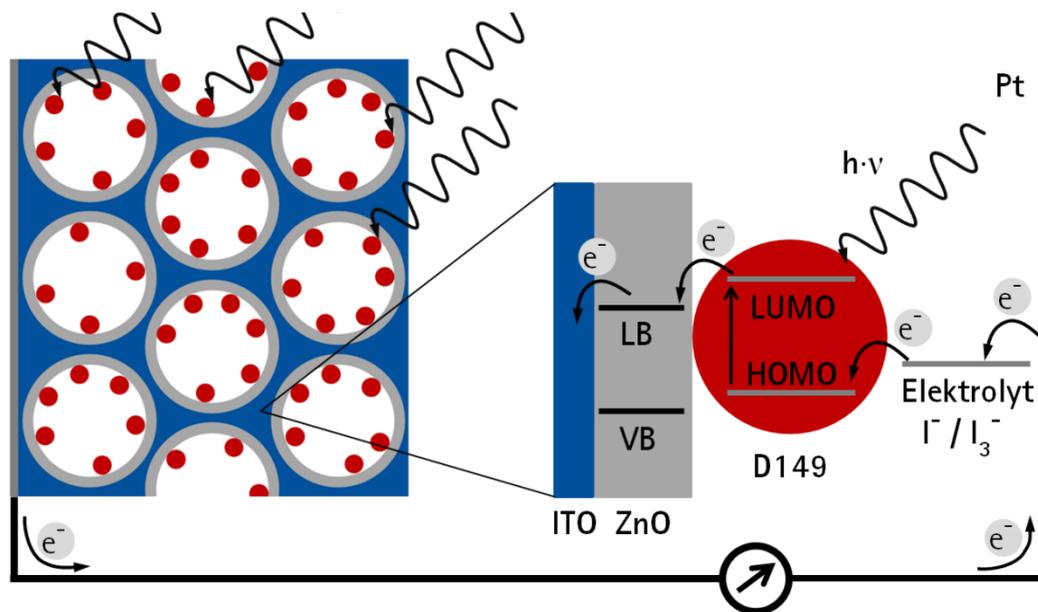


Abbildung 2-13. Schematische Darstellung einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle mit 3D-mesoporösem TCO-Film, Darstellung angelehnt an [96].

Damit die mesoporösen TCO-Filme als Rückkontakt in farbstoffsensibilisierten Solarzellen genutzt werden können, muss die Halbleiterschicht, die vor allem zur Unterdrückung der Rückreaktion von Photoelektronen vom TCO zum Elektrolyten dient, die folgenden Bedingungen erfüllen: Sie darf nur wenige Nanometer dick sein, muss aber trotzdem dicht auf die Porenwände abgeschieden sein, da sonst das Porensystem verstopft werden könnte und es dadurch nicht mehr für den zu adsorbierenden Sensibilisator-Farbstoff und/oder den Elektrolyten zugänglich ist, wodurch der von der Kathode notwendige Elektronentransport verhindert wird. Eine Möglichkeit, diese dünnen Halbleiterschichten zu erzeugen, ist die elektrochemische Abscheidung von Zinkoxid, die in Kapitel 2.2.1 vorgestellt wurde. Die in dieser Arbeit durchgeführte Untersuchung der Zinkoxidabscheidung in die mesoporösen ITO-Filme und die Anwendung in farbstoffsensibilisierten Solarzellen wird in Kapitel 4.2 behandelt.

2.3.6 Charakterisierungsmethoden

Zur Charakterisierung von farbstoffsensibilisierten Solarzellen stehen im Wesentlichen drei Methoden zur Verfügung. Über die Aufnahme von Strom-Spannungs-Kurven (Unterkapitel 2.3.6.1) kann der Wirkungsgrad, über intensitätsmodulierte Photostrom- bzw. Photospannungsspektroskopie (Unterkapitel 2.3.6.2) der Elektronentransport und über Impedanzspektroskopie (Unterkapitel 2.3.6.2) die Widerstände der einzelnen Elemente der Solarzelle bestimmt werden. Im Folgenden werden diese Methoden näher erläutert.

2.3.6.1 Strom-Spannungs-Kurven

Die Aufnahme von Strom-Spannungs-Kurven, im Folgenden durch U - J -Kurven abgekürzt, ist eine einfache und schnelle Methode, einen Eindruck von der Leistungsfähigkeit einer Solarzelle zu erhalten. Zudem werden über diese Messung die typischen Kenndaten einer Solarzelle erhalten. Eine U - J -Kurve einer Solarzelle ist in Abbildung 2-14 schematisch dargestellt. Dazu wird, unter Belichtung mit einer bekannten Lichtintensität, die Spannung der Zelle von 0 V bis zur Leerlaufspannung U_{OC} durchgestimmt. Dabei wird der resultierende Strom aufgezeichnet. Bei der Leerlaufspannung U_{OC} erfolgt kein Stromfluss mehr, die Rückreaktion und Generation an Elektronen ist gleich [97]. Da der Photostrom I proportional zur Fläche der Solarzelle ist, wird dieser typischerweise als Photostromdichte J angegeben. Die Photostromdichte J erreicht ihren Maximalwert bei 0 V gegenüber der Gegenelektrode und wird dann als Kurzschlussstromdichte J_{SC} bezeichnet.

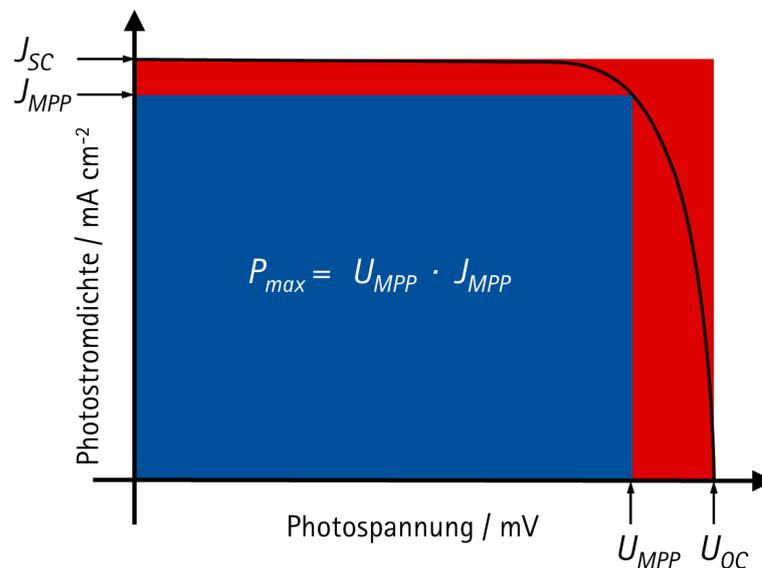


Abbildung 2-14. Schematische Darstellung einer Strom-Spannungs-Kurve einer Solarzelle.

Die Leistung P der Solarzelle ergibt sich aus dem Produkt von Stromdichte J und Spannung U (Gleichung 2-34). Der Punkt, in dem das Produkt sein Maximum erreicht, wird als *maximum power point* bezeichnet (Gleichung 2-35).

$$P = U \cdot J \quad (2-34)$$

$$P_{max} = U_{MPP} \cdot J_{MPP} \quad (2-35)$$

Wird dieser Wert durch das Produkt aus Kurzschlussstromspannung J_{SC} und Leerlaufspannung U_{OC} geteilt, wird der Füllfaktor FF der Solarzelle erhalten (Gleichung 2-36). Je dichter dieser Wert am Wert eins liegt, desto mehr entspricht das Verhalten der Solarzelle einer idealen Diode. Dieser Wert steht maßgeblich für die Qualität der Solarzelle. Bei einem hohen Wert verläuft die Kurve, ausgehend von J_{SC} , zunächst sehr weit parallel zur x-Achse und nimmt erst kurz vor Erreichen der Leerlaufspannung U_{OC}

durch den steigenden Widerstand durch den entgegengesetzten Elektronentransfer nahe dem Fermi-Niveau des Halbleiters ab.

$$FF = \frac{U_{MPP} \cdot J_{MPP}}{U_{OC} \cdot J_{SC}} \quad (2-36)$$

Der Wirkungsgrad η einer Solarzelle ist der Quotient aus maximaler Leistung (oder alternativ das Produkt aus Kurzschlussstromdichte J_{SC} , Leerlaufspannung U_{OC} und Füllfaktor FF) und der Leistungsdichte Φ des eingestrahlt Lichtes (Gleichung 2-37).

$$\eta = \frac{U_{OC} \cdot J_{SC} \cdot FF}{\Phi} = \frac{P_{max}}{\Phi} \quad (2-37)$$

Zur Messung der U - J -Kurven wird Licht von bekannter Intensität, möglichst simuliertes Sonnenlicht verwendet, welches dem Spektrum der Sonnenstrahlung ähnlich ist. Die Intensität der Sonnenstrahlung ist vom Winkel, in dem sie auf die Erde trifft, abhängig, da die Weglänge des Lichtes durch die Atmosphäre die Intensität vermindert. Die Weglänge wird über die Luftmasse (AM , *air mass*) nach Gleichung 2-38 beschrieben, dabei ist φ der Einfallswinkel der Sonne [1].

$$AM = 1/\cos\varphi \quad (2-38)$$

Außerhalb der Atmosphäre ist das Spektrum als $AM\ 0$ definiert, steht die Sonne genau im Zenit, ist AM folglich gleich 1. Für die Messung von Solarzellen wird hingegen der Standard $AM\ 1,5$ verwendet, wobei die Sonne in einem Winkel von $48,2^\circ$ einstrahlt und so die Sonnenstrahlung die 1,5-fache Strecke zu $AM\ 1$ durch die Atmosphäre zurücklegt. Dieser Standard berücksichtigt den diffusen Himmel und die diffuse Reflexion des Bodens bei einem Neigungswinkel der Solarzelle von 37° [98]. Es wird auf eine Strahlungsintensität von $1000\ \text{W m}^{-2}$ normiert [1]. Im $AM\ 1,5\ D$ Spektrum handelt es sich um das Spektrum bei direkter Einstrahlung ohne Berücksichtigung von Reflexion. Diese Spektren sind in Abbildung 2-15 dargestellt.

Alternativ lässt sich die Leistungsfähigkeit von farbstoffsensibilisierten Solarzellen mittels der externen Quantenausbeute ($IPCE$, *incident photon to current conversion efficiency*) bestimmen. Dabei wird die Solarzelle mit monochromatischem Licht bestrahlt und die bei der Wellenlänge resultierende Photostromdichte $J_{SC}(\lambda)$ gemessen [1]. Wird diese durch die Energie der einfallenden Photonen geteilt, wird die $IPCE$ erhalten (Gleichung 2-39). Dabei ist e die Elementarladung und $\Phi(\lambda)$ die Lichtintensität der Wellenlänge.

$$IPCE = \frac{J_{SC}(\lambda)}{e \cdot \Phi(\lambda)} \quad (2-39)$$

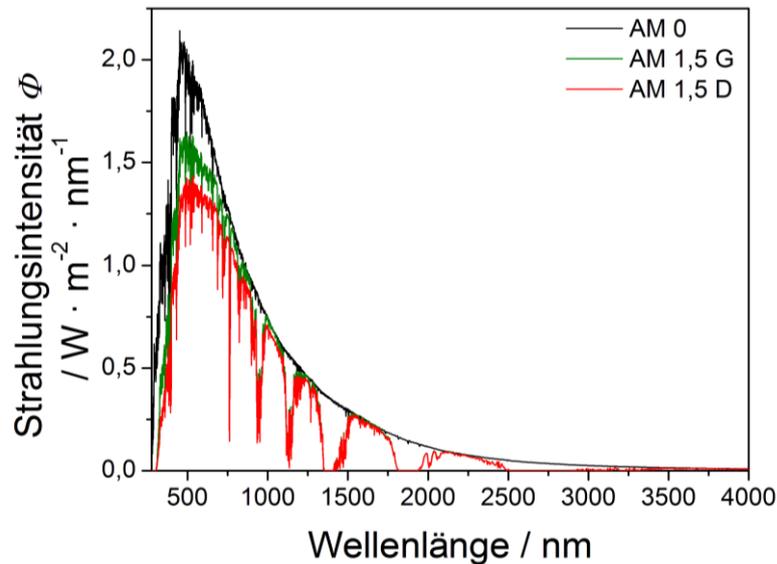


Abbildung 2-15. Referenzspektren der Sonnenstrahlung nach ASTM G173 mit dem Spektrum außerhalb der Atmosphäre (AM 0), dem globalen Spektrum (AM 1,5 G) und dem direkten Spektrum (AM 1,5 D) [98].

2.3.6.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS, *electrochemical impedance spectroscopy*) ist eine sehr gute Methode, um die elektrischen Eigenschaften von Materialien und ihrer Grenzfläche zu untersuchen. Mit ihr kann die Dynamik der gebundenen und mobilen Ladungsträger im Material oder an der Grenzfläche von festen oder flüssigen Stoffen untersucht werden, wobei diese ionischer, halbleitender, gemischt elektronisch-ionischer und sogar isolierender Natur sein können. Die Messung erfolgt durch das Anlegen einer elektrischen Stimulanz in Form eines Stroms oder einer Spannung und der Beobachtung der Antwort des resultierenden Strom- bzw. Spannungssignals. Dabei kann eine Vielzahl an Prozessen ablaufen, die zu der Antwort führen. Beispiele wären der Elektronentransport durch das Material, der Elektronentransfer an der Grenzfläche vom Material zum Elektrolyten zu oder von geladenen oder ungeladenen Teilchen, im Sinne eines Plattenkondensators, sowie der Fluss geladener Teilchen im Elektrolyten. Alle diese Prozesse sind abhängig vom Ohm'schen Widerstand der Komponenten und den Reaktionsraten an der Grenzfläche [99].

Grundlegend gibt es drei unterschiedliche Messvarianten, die Messung des Transienten einer Stufenfunktion, die Messung eines Antwortsignals auf ein weißes Rauschen und die Messung der Phasendifferenz und Amplitude des Antwortsignals gegenüber der Frequenz der angelegten Spannung oder des Stroms [99]. Da nur die letzte Variante bei der Untersuchung farbstoffsensibilisierter Solarzellen Anwendung findet, wird diese im Folgenden näher dargestellt.

Theorie der Impedanzspektroskopie

Bei der Impedanzspektroskopie wird ein harmonisches Wechselstromsignal mit kleiner Amplitude in einem Frequenzbereich von 10^{-4} bis 10^6 Hz moduliert. In Abbildung 2-16 ist das Messverfahren schematisch dargestellt. Durch das Anlegen eines monochromen Spannungssignals $u(t)$ (Gleichung 2-40) mit der Frequenz f an eine elektrochemische Zelle resultiert ein Stromsignal $i(t)$ (Gleichung 2-41). Die Frequenz f steht über Gleichung 2-42 mit der Kreisfrequenz ω in Zusammenhang. U_m und I_m sind die jeweiligen Amplituden des Spannungs- und Stromsignals, θ ist die Phasendifferenz zwischen Spannungs- und Stromsignal [99,100].

$$u(t) = U_m \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (2-40)$$

$$i(t) = I_m \cdot \sin(\omega \cdot t + \theta) \quad (2-41)$$

$$f \equiv \frac{\omega}{2 \cdot \pi} \quad (2-42)$$

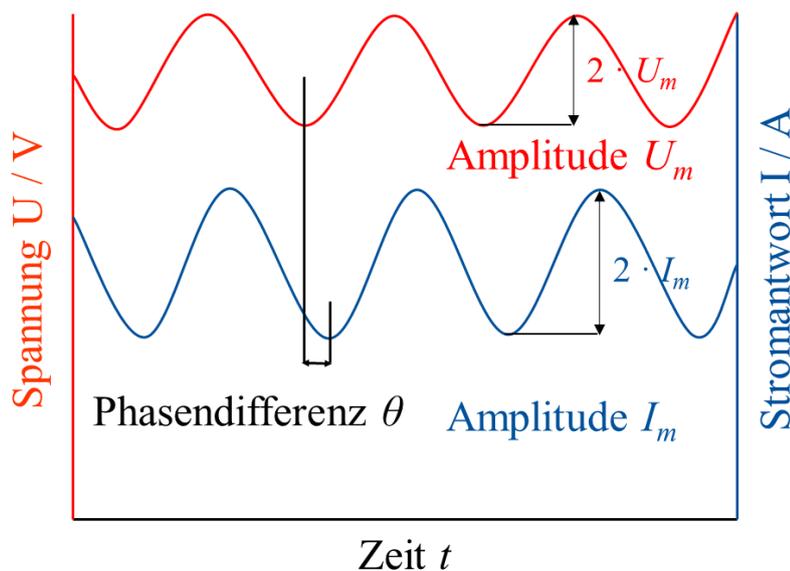


Abbildung 2-16. Schematische Darstellung der aus der modulierten Spannung resultierenden Stromantwort bei der Impedanzspektroskopie.

In Analogie zum Ohm'schen Gesetz lässt sich die Impedanz $Z(\omega)$ als Quotient aus dem eingegebenen Spannungssignal $u(t)$ und der Antwort des Stromsignals $i(t)$ bestimmen (Gleichung 2-43).

$$Z(\omega) = \frac{u(t)}{i(t)} = \frac{U_m \cdot \sin(\omega \cdot t)}{I_m \cdot \sin(\omega \cdot t + \theta)} = |Z(\omega)| \cdot \frac{\sin(\omega \cdot t)}{\sin(\omega \cdot t + \theta)} \quad (2-43)$$

Mittels der Euler'schen Formel ($e^{j\theta} = \cos \theta + j \cdot \sin \theta$) kann die Impedanz $Z(\omega)$ als komplexe Funktion, über die Spannung $u(t)$ und den Strom $i(t)$ (Gleichung 2-44 und 2-45), beschrieben werden (Gleichung 2-46). Dabei wird die imaginäre Zahl mit j bezeichnet, um eine Verwechslung mit der Stromstärke zu vermeiden. Per Definition ist $j = \sqrt{-1}$.

$$u(t) = U_m \cdot e^{j \cdot \omega \cdot t} \quad (2-44)$$

$$i(t) = I_m \cdot e^{j \cdot (\omega \cdot t - \theta)} \quad (2-45)$$

$$Z(\omega) = \frac{U_m}{I_m} \cdot e^{j \cdot \theta} = |Z(\omega)| \cdot e^{j \cdot \theta} \quad (2-46)$$

Graphische Darstellung

Die Auftragung der erhaltenen Impedanzspektren kann über zwei Ansätze erfolgen. Bei der Bode-Darstellung werden der Betrag der Impedanz $|Z(\omega)|$ und der Phasenwinkel θ gegen den Logarithmus der Frequenz f aufgetragen, wie in Abbildung 2-17 a für eine parallele Schaltung aus einem Widerstand und einem Kondensator dargestellt ist.

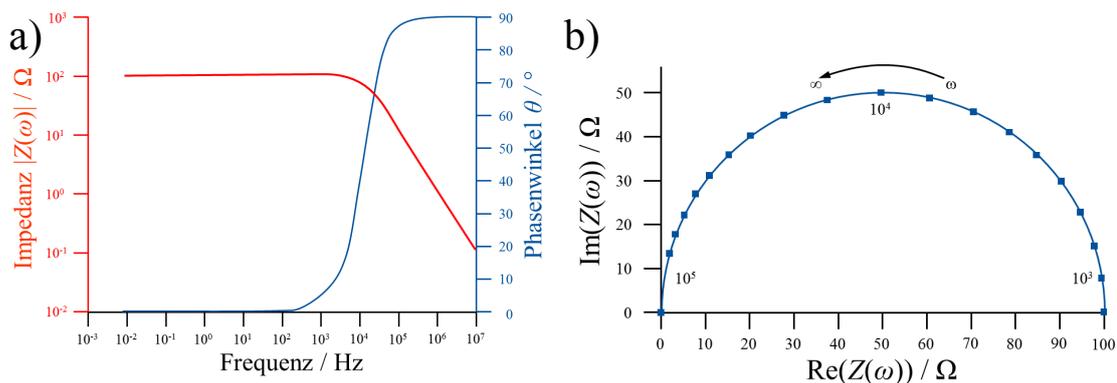


Abbildung 2-17. Bode-Diagramm (a) und Nyquist-Diagramm (b) eines parallel geschalteten Widerstandes ($R = 100 \Omega$) und Kondensators ($C = 1 \mu\text{F}$), Darstellung nach [99].

Bei der Darstellung nach Nyquist handelt es sich um die Vektordarstellung des Real- und Imaginärteils ($\text{Re}(Z(\omega))$ und $\text{Im}(Z(\omega))$) der Impedanz $Z(\omega)$ (Gleichung 2-47 bis 49). Diese Auftragungsart ist in Abbildung 2-17 b dargestellt. Die Frequenz nimmt darin von großen zu kleinen Widerständen zu.

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + j \cdot Z''(\omega) = \text{Re}(Z(\omega)) + \text{Im}(Z(\omega)) \quad (2-47)$$

$$\text{Re}(Z(\omega)) = Z'(\omega) = |Z(\omega)| \cdot \cos(\phi) \quad (2-48)$$

$$\text{Im}(Z(\omega)) = Z''(\omega) = |Z(\omega)| \cdot \sin(\phi) \quad (2-49)$$

Ersatzschaltbilder

Wie in Abbildung 2-17 bereits angedeutet, ist es möglich, die Impedanzspektren über Ersatzschaltbilder zu beschreiben. Bei der Simulation eines Impedanzspektrums ist es sehr wichtig, dass das verwendete Modell zutreffend ist und die verwendeten Startwerte beim Anpassen des Spektrums richtig gewählt werden, da sonst zwar ein gut angepasstes Spektrum (*fit*) erhalten wird, es aber nicht mit den Eigenschaften des untersuchten Systems übereinstimmt. Die dazu verwendeten Elemente werden im Folgenden beschrieben und sind in Abbildung 2-18 als Piktogramme dargestellt [101].

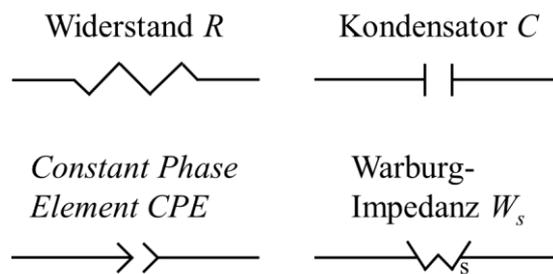


Abbildung 2-18. Piktogramme der Impedanzelemente in Ersatzschaltbildern [102].

Die Elemente können zum einen in Reihe geschaltet sein (Reihenschaltung), dann addieren sich die Impedanzen auf (Gleichung 2-50). Sind sie hingegen parallel geschaltet (Parallelschaltung), dann addieren sie sich reziprok auf (Gleichung 2-51) [99].

$$Z(\omega) = Z(\omega)_1 + Z(\omega)_2 \quad (2-50)$$

$$Z(\omega) = \left[\frac{1}{Z(\omega)_1} + \frac{1}{Z(\omega)_2} \right] \quad (2-51)$$

- **Ohm'scher Widerstand**

Bei einem Ohm'schen Widerstand ist die Phasendifferenz zwischen Spannung und Strom gleich null [99]. Dadurch vereinfacht sich Gleichung 2-46 und ergibt die Impedanz eines Widerstandes $Z(\omega)_R$ als dem Widerstand R (Gleichung 2-52).

$$Z(\omega)_R = R \quad (2-52)$$

- **Kondensator**

Im Fall des Kondensators ist die Phasendifferenz zwischen Spannung und Strom $-\frac{\pi}{2}$ bzw. 90° . Die Impedanz eines Kondensators $Z(\omega)_C$ mit der Kapazität C ergibt sich somit zu [101]:

$$Z(\omega)_C = \frac{1}{j \cdot \omega \cdot C} \quad (2-53)$$

- **Constant Phase Element**

Da der Halbkreis, der von einem Kondensator in der Nyquist-Darstellung verursacht wird, oft vom idealen Halbkreis abweicht, beispielsweise durch eine raue oder polykristalline Oberfläche, wird das *constant phase element* (CPE) verwendet, um die Abweichung vom idealkapazitiven Verhalten zu beschreiben [99].

$$Z(\omega)_{CPE} = \frac{1}{T \cdot (j \cdot \omega)^\varphi} \quad (2-54)$$

Dabei ist T ein Vorfaktor und φ der Index der CPE, welcher über $\theta = \varphi \cdot (\pi/2)$ mit dem Phasenwinkel θ verbunden ist. Ist $\varphi = 1$ liegt ein idealer Kondensator vor, bei $\varphi = 0$ hingegen ein Widerstand. Typischerweise liegt der Wert zwischen 0,9 und 0,99. Ist das CPE parallel zu einem Widerstand R_S geschaltet, kann die Kapazität der Doppelschicht C_{dl} mittels Gleichung 2-55 bestimmt werden [99].

$$C_{dl} = \varphi \sqrt{\frac{T}{R_S^{(\varphi-1)}}} \quad (2-55)$$

- **Warburg-Impedanz**

Mittels der Warburg-Impedanz lässt sich der Ionentransport der elektrochemisch aktiven Spezies des Redoxelektrolyten (i) beschreiben. Dabei wird angenommen, dass der Transport nach dem ersten Fick'schen Gesetz der Diffusion erfolgt [103].

$$Z(\omega)_W = R_{D,i} \cdot \sqrt{\frac{\omega_{D,i}}{i \cdot \omega}} \cdot \tanh \sqrt{\frac{i \cdot \omega}{\omega_{D,i}}} \quad (2-56)$$

$$R_{D,i} = \frac{k_b \cdot T \cdot \delta}{n^2 \cdot q_e^2 \cdot C_i^* \cdot D_i} \quad (2-57)$$

$$\omega_{D,i} = \frac{D_i}{\delta^2} \quad (2-58)$$

Dabei ist $R_{D,i}$ der Diffusionswiderstand der Spezies i ; dieser ergibt sich nach Gleichung 2-57. Darin sind k_b die Boltzmannkonstante, T die absolute Temperatur, n die Anzahl der in der Elektrodenreaktion übertragenen Elektronen und C_i^* die Konzentration der Spezies i . Die charakteristische Frequenz $\omega_{D,i}$ ist abhängig vom Diffusionskoeffizienten D_i der Spezies i und der Dicke der Diffusionsschicht δ (Gleichung 2-58) [103].

Ersatzschaltbild für DSSCs

Das Standardersatzschaltbild einer porösen Elektrode ist das sogenannte *transmission line*-Modell [104]. Die Anwendung dieses Modells auf DSSCs geht auf die Arbeiten von Bisquert *et al.* zurück. Dargestellt ist dies in Abbildung 2-19. In diesem Modell wird vereinfachend angenommen, dass die Porenkanäle perfekt zylindrisch und zudem sehr viel länger als ihr Durchmesser sind. Der Halbleiter wird als eine Aneinanderreihung von Widerständen r_t , diese ergeben multipliziert mit der Schichtdicke des porösen Halbleiters d den Transportwiderstand R_t , und der Elektrolyt durch eine Warburg-Impedanz Z_W beschrieben. Die Grenzfläche von Halbleiter und Redoxelektrolyt wird aus vielen Elementen einer Parallelschaltung aus Rekombinationswiderstand r_{ct} und Kapazität der porösen Halbleiterelektrode c_μ beschrieben. Der Rekombinationswiderstand R_{ct} und die Kapazität C_μ ergeben sich wiederum aus dem Produkt der einzelnen Komponenten und der Schichtdicke d des Films. Der Serienwiderstand R_S der Zelle ergibt sich aus dem Widerstand des Rückkontaktes. Die Grenzfläche zwischen Elektrolyt und der Platingegenelektrode wird ebenfalls über eine Parallelschaltung ihres Widerstandes R_{Pt} und ihrer Kapazität C_{Pt} beschrieben.

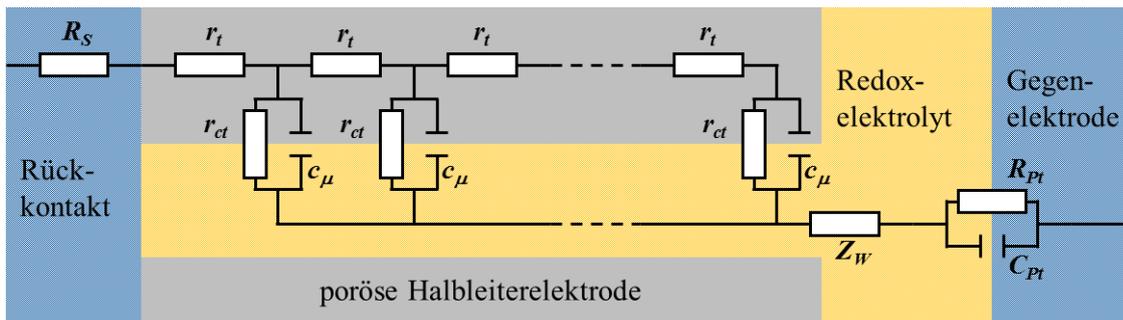


Abbildung 2-19. Ersatzschaltbild einer DSSC mit dem Widerstand des Rückkontaktes R_S , dem Widerstand des Elektronentransports r_t , dem Rekombinationswiderstand r_{ct} und der Kapazität der porösen Halbleiterelektrode c_μ , der Warburg-Impedanz des Redoxelektrolyten Z_W sowie dem Widerstand R_{Pt} und der Kapazität C_{Pt} der Gegenelektrode. Darstellung angelehnt an Literatur [103].

Werden die erhaltenen Impedanzspektren als Nyquist-Plot dargestellt, können diese Elemente der DSSC bestimmten Regionen des Spektrums zugewiesen werden (siehe Abbildung 2-20). Der Serienwiderstand und der Widerstand der Platingegenelektrode liegen im Bereich sehr hoher Frequenzen (typischerweise einige kHz). Diese ergeben den ersten Halbkreis, dabei ist R_S der Abstand zwischen diesem ersten Halbkreis und dem Ursprung. Der zweite Halbkreis, der typischerweise im Bereich 1 Hz und 1 kHz liegt, spiegelt den Rekombinationswiderstand R_{ct} wider, der dritte Halbkreis den Transportwiderstand des Redoxelektrolyten R_D . Er liegt im mHz-Bereich. Der Transportwiderstand des Halbleiterfilms R_t spiegelt sich in einem linearen Anstieg von 45° beginnend am zweiten Halbkreis wider. Die Widerstände weisen teilweise eine Potentialabhängigkeit auf. Da bei negativerem Potential die Elektronenkonzentration im Film hö-

her ist, nehmen der Transportwiderstand R_t und der Rekombinationswiderstand R_{ct} ab, während die restlichen Widerstände weitgehend potentialunabhängig sind.

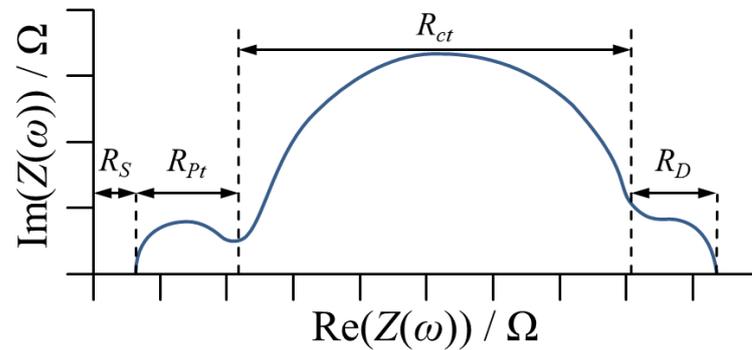


Abbildung 2-20. Schematische Darstellung des Impedanzspektrums als Nyquist-Plot und der zugewiesenen Widerstände der Elemente der DSSC. Darstellung angelehnt an Literatur [103].

2.3.6.3 Intensitätsmodulierte Photostrom- und Photospannungsspektroskopie (IMPS und IMVS)

Bei der intensitätsmodulierten Photostromspektroskopie (IMPS, *intensity modulated photocurrent spectroscopy*) wird, in Analogie zu der EIS, der Phasenshift und die Amplitude der Photostromantwort üblicherweise unter Kurzschlussbedingungen im Bezug zu der Modulation des Lichtes mit unterschiedlichen Frequenzen gemessen (siehe Abbildung 2-21 a). Bei der intensitätsmodulierten Photospannungsspektroskopie (IMVS, *intensity modulated photovoltage spectroscopy*) erfolgt die gleiche Messung nur für die Antwort der Photospannung, typischerweise unter Leerlaufbedingungen [105]. Die Darstellung der Spektren erfolgt ähnlich zu den Nyquist-Plots bei der EIS (siehe Abbildung 2-21 b).

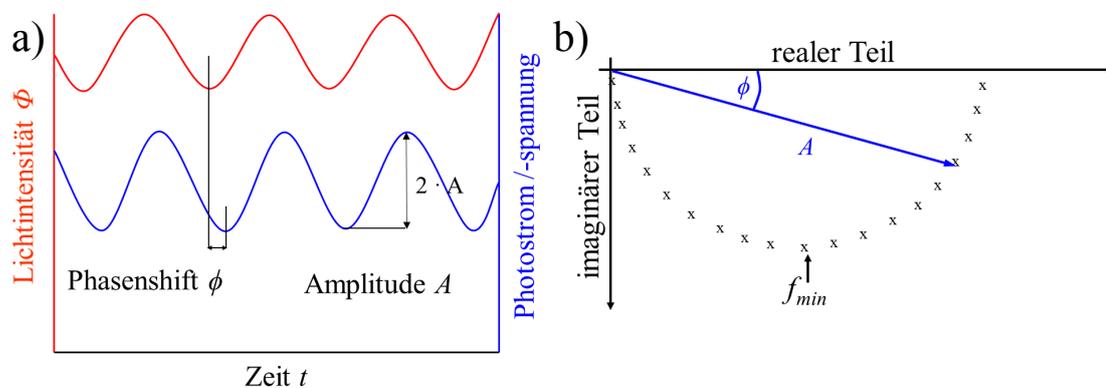


Abbildung 2-21. Schematische Darstellung der aus der Intensitätsmodulation resultierenden Photostrom- bzw. Photospannungsspektroskopie (a) und Darstellung der erhaltenen Spektren als Nyquist-Plot (b).

Aus den Minima der Frequenz f_{min} in dem Halbkreis kann im Fall von IMPS die Elektronentransportzeit τ_d und im Fall von IMVS die Elektronenlebenszeit τ_n über Gleichung 2-59 bestimmt werden [105].

$$\tau_d = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot f_{min (IMPS)}} \quad \text{bzw.} \quad \tau_n = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot f_{min (IMVS)}} \quad (2-59)$$

Damit eine farbstoffsensibilisierte Solarzelle wirkungsvoll ist, muss die Lebenszeit der Elektronen wesentlich größer sein als die Transportzeit. Näherungsweise kann aus den beiden Werten die Elektronensammeleffizienz η_{coll} über Gleichung 2-60 berechnet werden [106].

$$\eta_{coll} = 1 - \frac{\tau_d}{\tau_n} \quad (2-60)$$

2.4 Nanostrukturierte transparente leitfähige Oxide

Dieses Kapitel gibt einen Überblick über die Herstellung, Eigenschaften und Anwendungen der in dieser Arbeit verwendeten nanostrukturierten, transparenten leitfähigen Oxide, die als Stromabnehmer in DSSCs dienen. Die Herstellung mesoporöser Strukturen kann im Prinzip durch zwei unterschiedliche Ansätze erfolgen: zum einen durch die meist mechanische Zerkleinerung des Ausgangsmaterials, dies wird häufig als *top-down* Ansatz bezeichnet, zum anderen durch den Aufbau der Struktur aus den molekularen Bestandteilen mittels selbstanordnender Prozesse, dies wird als *bottom-up* Ansatz bezeichnet [107]. Dieses kann wiederum über zwei Routen erzielt werden. Im ersten Fall wird ein bereits bestehendes Gerüst genutzt, in dem das Metalloxid abgeschieden und anschließend wieder entfernt wird. Dies wird als hartes Templatieren (*hard templating*) bezeichnet und in Unterkapitel 2.4.3 für die Herstellung der inversen Opalfilme näher erläutert. Im zweiten Fall wird ein sich selbstanordnendes Templat genutzt, um welches sich das Metalloxid anordnet. Dies wird als weiches Templatieren (*soft templating*) bezeichnet und anhand des EISA-Prozesses (EISA, *evaporation-induced self-assembly*) in Unterkapitel 2.4.2 beschrieben. Zunächst wird jedoch in Unterkapitel 2.4.1 auf das Elektrosplennen von TCO-Nanofasern eingegangen, deren Filme ebenfalls ein poröses Gerüst darstellen.

2.4.1 TCO-Nanofasern

Elektrosplenn-Verfahren

Die Herstellung von sehr dünnen TCO-Nanofasern auf TCO-Substraten erfolgt über das sogenannte Elektrosplenn-Verfahren. Schematisch ist dies in Abbildung 2-22 dargestellt. Hierbei wird durch Anlegen eines elektrischen Feldes die Oberflächenspannung eines an einer Kapillardüse gebildeten Tropfens einer Polymerlösung überwunden, so dass ein feiner Flüssigkeitsstrahl aus dem Tropfen austritt und auf das gegenüberliegende Substrat, welches als Gegenelektrode fungiert, beschleunigt wird. Das Lösungsmittel verdunstet und auf dem Substrat werden TCO-Nanofasern abgeschieden. Dieser Prozess ist sehr stark abhängig von der Viskosität und Oberflächenspannung der verwendeten Polymerlösung, dem angelegten Feld und dem Fluss der Lösung aus der Kapillardüse.

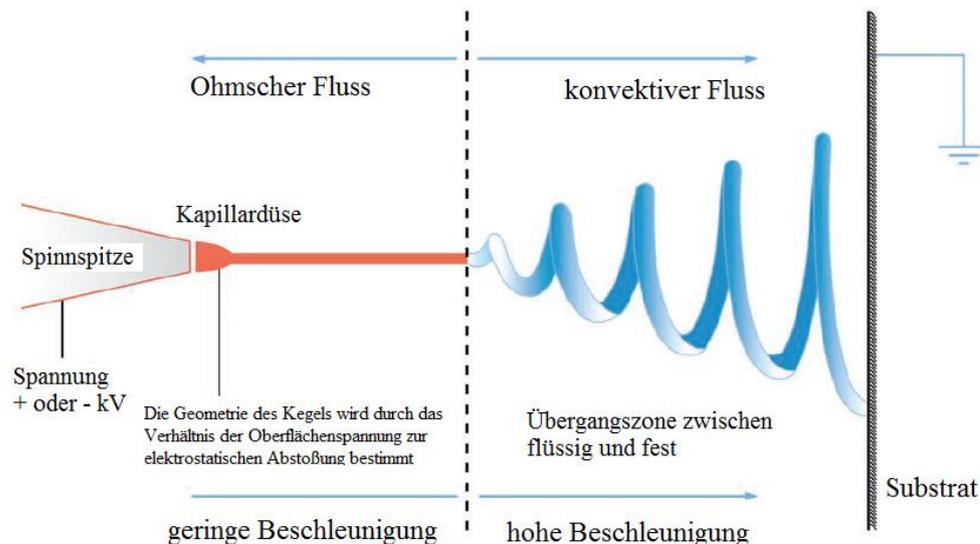


Abbildung 2-22. Schematische Darstellung des Elektrospinn-Verfahrens, modifiziert Darstellung nach [108].

Die Herstellungsparameter der in dieser Arbeit verwendeten Nanofasern sind Kapitel 3.1 zu entnehmen und Teil der Dissertation von Dr. Rainer Ostermann [109].

Anwendung in farbstoffsensibilisierten Solarzellen

In farbstoffsensibilisierten Solarzellen kann das Netzwerk aus TCO-Nanofasern als unterstützender Stromabnehmer genutzt werden, der mit dem porösen Halbleitermaterial beschichtet wird. Ostermann *et al.* schieden eine 500 nm dicke poröse Titandioxidschicht elektrochemisch auf einen Nanofaserfilm aus Antimon dotiertem Zinnoxid (ATO) ab. Dies führte im Vergleich zu flachen Substraten ohne Nanofasern zu einer Steigerung der Kurzschlussstromdichte J_{SC} von $0,9 \text{ mA cm}^{-2}$ auf $3,9 \text{ mA cm}^{-2}$ und einem Wirkungsgrad von 1 % [110]. Iskandar *et al.* beschichteten einen Film von ITO-Nanofasern mit nanokristallinem Titandioxid mittels der „Doctor Blade“ Technik. Dabei beobachteten sie einen Anstieg der Photostromdichte von $8,8 \text{ mA cm}^{-2}$ ohne Nanofasern auf $10,2 \text{ mA cm}^{-2}$ und einen Wirkungsgrad von ungefähr 4 % [111]. In beiden Studien wurde keine Sperrschicht zwischen der Nanofaser und der porösen Schicht aufgebracht, die typischerweise zur Unterdrückung der Rückreaktion der photogenerierten Elektronen von der leitfähigen Schicht mit dem Redoxelektrolyten aufgetragen wird [112].

In dieser Arbeit wurde die elektrochemische Abscheidung genutzt, um sowohl eine kompakte Sperrschicht als auch eine poröse Zinkoxidschicht auf TCO-Nanofasern aus ITO bzw. ATO abzuscheiden. Die erhaltenen Filme wurden auf ihre photovoltaischen Eigenschaften untersucht.

2.4.2 Mesoporöse ITO-Filme

Der EISA-Prozess

Die Synthese mesoporöser Silicafilme über den EISA-Prozess wurde erstmals 1996 von Ozin *et al.* veröffentlicht [113] und mittlerweile auf viele andere Metalloxide übertragen. Schematisch ist der EISA-Prozess für die Bildung mesoporöser ITO-Filme in Abbildung 2-23 dargestellt. Zunächst wird ein Sol aus den Vorstufen des Metalloxids (anorganischer Precursor) und dem Templat (Blockcopolymer) hergestellt. Aus diesem wird dann mittels Tauchbeschichten, oft auch als Dip-Coating-Verfahren bezeichnet, ein Film erzeugt. Dabei wird das zu beschichtende Substrat mit einer definierten Geschwindigkeit aus dem Sol herausgezogen. Während des Herausziehens aus der Lösung verdampft das Lösungsmittel im Meniskus und die Templatmoleküle werden ab einer kritischen Konzentration dazu gezwungen, Mizellen auszubilden. Diese Mizellen lagern sich zu einer dichten Packung zusammen und geben so die Struktur vor. Diese ist wiederum stark von dem Verhältnis von Alkohol, Wasser und Templat zueinander, aber auch von der umgebenden Luftfeuchtigkeit abhängig und kann somit dadurch gesteuert werden [114].

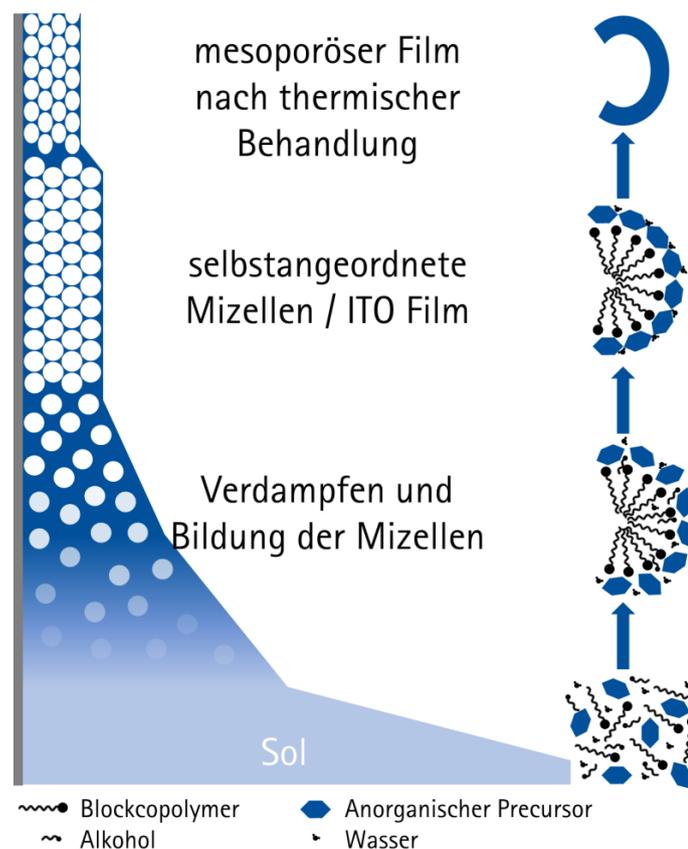


Abbildung 2-23. Schematische Darstellung des EISA-Prozesses; an Literatur [118] angelehnte Darstellung.

Je nach verwendetem Templat ist es daher möglich, die Größe der Mesoporen zwischen zwei und etwa fünfzig Nanometer zu kontrollieren [115-117]. Um die einzelnen Mizellen lagert sich der anorganische Precursor an. Durch anschließende thermische Behandlung bei höheren Temperaturen kondensieren die anorganischen Verbindungen, wobei der hydrophil/hydrophobe Kontrast des Templats für die Stabilität der Mizellen verantwortlich ist und es wichtig ist, dass die Mizellen noch nicht zerstört werden und so dem System die Stabilität verleihen. Durch weitere Temperaturerhöhung wird zum einen das organische Templat entfernt und zum anderen kristallisiert die anorganische Verbindung. Oft tritt durch die dabei wirkenden Kräfte ein Schrumpfen der Poren in z-Richtung auf, wodurch die Poren einen ellipsoiden Charakter erhalten.

Synthese mesoporöser ITO-Filme

Die Herstellung mesoporöser ITO-Schichten durch den EISA-Prozess wurde 2006 erstmals durch Fattakhova-Rohlfing *et al.* beschrieben [96]. Dabei wurden die Filme aus einem salzsaurer, ethanolischen Sol, in der Indium(III)-acetylacetonat, Zinn(IV)-chlorid und das Blockcopolymer KLE ($\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH})\text{CH}_2\text{CH}_3)_{89}(\text{OCH}_2\text{-CH}_2)_{79}\text{OH}$) gelöst waren, hergestellt. Aufgrund der Größe der Mizellen des KLEs führen diese zu der Ausbildung ellipsoider Poren mit einer Größe von 16 nm x 8 nm. In Abbildung 2-24 sind TEM-Dunkelfeld-Abbildungen eines solchen mesoporösen ITO-Films dargestellt.

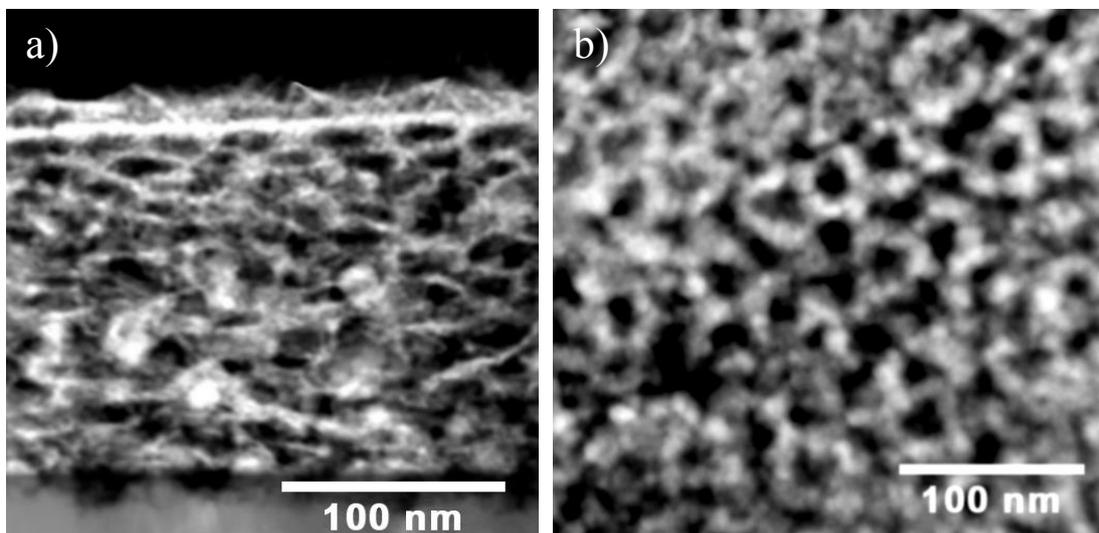


Abbildung 2-24. TEM-Dunkelfeld-Abbildungen eines mesoporösen ITO-Films im Querschnitt (a) und dessen Oberfläche (b) [96].

Ähnliche sphärische/ellipsoide Mesoporen werden erhalten, wenn das Blockcopolymer KLE durch Polyisobutylen-b-polyethylenoxid, das als PIB-PEO bezeichnet wird, ersetzt wird. In Abbildung 2-25 sind die beiden in dieser Arbeit verwendeten Modifikationen PIB-PEO 3000 und PIB-PEO 20000 dargestellt. Diese unterscheiden sich durch die jeweilige Länge der PIB- bzw. PEO-Ketten voneinander [119]. Gegenüber dem KLE bieten sie jedoch eine höhere thermische Stabilität der Mizellen während des Kalzinati-

onsprozesses [120]. Der Vorteil der PIB-PEO Blockcopolymeren neben den unterschiedlichen Größen ist aber ihr signifikant höheres Molekulargewicht, welches größere Poren im ITO-Film ermöglicht [117]. Diese werden in Kapitel 4.2 eingehender beschrieben.

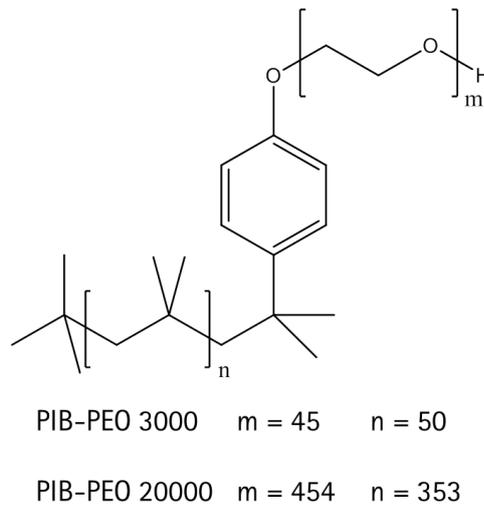


Abbildung 2-25. Strukturformel des in dieser Arbeit verwendeten Blockcopolymeren PIB-PEO.

Anwendungsmöglichkeiten

Neben der in Kapitel 2.3.5 vorgeschlagenen und in dieser Arbeit untersuchten Anwendung dieser Filme in farbstoffsensibilisierten Solarzellen existieren weitere vielseitige Anwendungsbeispiele. So kann eine Funktionalisierung mit Farbstoffen, wie Eosin Y [96], aber auch die Immobilisierung von Redoxproteinen, wie Cytochrom c, im mesoporösen Netzwerk erfolgen [117,119,121]. Die elektrochemische Abscheidung von Preußisch Blau in das mesoporöse Netzwerk und das elektrochrome Verhalten der Hybrid-Filme wurden im Rahmen der Dissertation von Dr. Britta Seelandt untersucht [117,122].

2.4.3 Synthetische Opale und inverse Opale

Eine weitere Methode, poröse Filme zu erhalten, ist das harte Templatieren. Hierzu wird, wie in der Einleitung dieses Kapitels bereits erwähnt, eine starre Matrix vorgegeben, in der dann das gewünschte Material abgeschieden wird, und die Matrix anschließend wieder entfernt. Es entsteht somit das Negativ der Matrix bzw. das Inverse der Matrix. Als Matrix werden in dieser Arbeit synthetische Opale verwendet, die ebenfalls über einen EISA-Prozess erhalten werden können. Diese verfügen über eine dreidimensionale geordnete Struktur von dichtest gepackten Mikrosphären. Sowohl die Opale als auch die inversen Opale haben, aufgrund ihrer Anordnung in der dichtesten Kugelpackung und der Größe der verwendeten Mikrosphären sowie der unterschiedlichen Brechungsindizes der Mikrosphären und der Luft bzw. der anstelle der Mikrosphären ent-

standenen Hohlräume und dem abgeschiedenen Material, die besondere Eigenschaft, dass sie die Ausbreitung des Lichtes beeinflussen. Sie beugen bzw. reflektieren das sichtbare Licht aufgrund ihrer Struktur nach Bragg, wie es bei der Röntgenstrahlung an Kristallen erfolgt. Diese Klasse von Materialien wird als photonischer Kristall bezeichnet. Dadurch, dass sich bestimmte Wellenlängen nicht im Kristall ausbreiten können, entsteht eine photonische Bandstruktur, analog zur elektronischen Bandstruktur, wodurch die Kristalle über eine photonische Bandlücke verfügen [123]. Die erste Bandlücke kann über das Bragg-Snell-Gesetz (2-61) berechnet werden, da die Netzebene Mikrosphären der Opalfilme parallel zum Substrat liegt [107].

$$m_\lambda = 2 \cdot d_{111} \cdot \sqrt{n_{eff}^2 - \sin^2(\theta)} \quad (2-61)$$

Dabei ist m_λ Reflexionspeak, der der optischen Bandlücke entspricht, d_{111} der Netzebenenabstand, θ der Winkel, in dem das Licht reflektiert wird, und n_{eff} der effektive Brechungsindex, der sich nach Gleichung (2-62) aus den Brechungsindizes $n_{(a)}$ bzw. $n_{(b)}$ und der Raumerfüllung f_{eff} bzw. $(1 - f_{eff})$ der einzelnen Materialien ergibt.

$$n_{eff}^2 = f_{eff} \cdot n_{(a)}^2 + (1 - f_{eff}) \cdot n_{(b)}^2 \quad (2-62)$$

In dieser Arbeit wurden kommerziell hergestellte Lösungen von Mikrosphären aus Polystyrol verwendet, da die Herstellung monodisperser Lösungen aufwendig und schwierig zu kontrollieren ist. Im Folgenden wird der Mechanismus der Selbstanordnung der Mikrosphären zu Opalfilmen erklärt und bisherige Methoden zur Herstellung inverser Opalfilme aus Halbleitern beschrieben, worauf die in dieser Arbeit verwendete elektrochemische Abscheidung von transparent leitfähigen Oxiden aufbaut.

Herstellung der Opalfilme

Opalfilme können über unterschiedliche Methoden, wie einfache Sedimentation, Elektrophorese, Spin-Coating, Langmuir-Blodgett-Prozess als einfache Schichten oder den EISA-Prozess erhalten werden. Letzterer ist experimentell nicht aufwendig und ermöglicht es, großflächige Beschichtungen zu erhalten. Im Unterschied zum EISA-Prozess, der bei den mesoporösen ITO-Filmen verwendet wurde, wird das Substrat nicht mittels Dip-Coating aus der Suspension gezogen, sondern das Lösungsmittel bei höherer Temperatur verdampft. Dabei gelangen die Mikrosphären über konvektive Kräfte in den Meniskus, wie in Abbildung 2-26 dargestellt. Dort kommt es durch das Verdampfen des Lösungsmittels und dabei wirkende Kapillarkräfte zur Selbstanlagerung der Mikrosphären zum kolloidalen Kristall bzw. Opalfilm. Die Dicke des Opalfilms ist dabei abhängig

von der Größe der Mikrosphären, der Konzentration der Suspension, der Temperatur und dem Kontaktwinkel des Substrats [107].

Die Mikrosphären lagern sich dabei in Schichten parallel zum Substrat an. Dabei fügen sie sich zur dichten Kugelpackung zusammen, die (111)-Ebene des Kristalls liegt somit parallel zum Substrat. Warum es bei der Abscheidung nicht zur ABABAB-Stapelung, also der hexagonal dichtesten Kugelpackung (hcp, *hexagonal close packing*), sondern einer ABCABC-Stapelfolge, der kubisch dichtesten Kugelpackung (ccp, *cubic close packing*) kommt, wurde von Norris *et al.* in dem Artikel „*Opaline Photonic Crystals: How Does Self-Assembly Work?*“ sehr ausführlich untersucht [124]. Dabei stellten sie die Hypothese auf, dass der Fluss des Lösungsmittels eine entscheidende Rolle bei der Organisation der Mikrosphären spielt. Wenn sich die Mikrosphären auf das Substrat niederlegen, legt sich die zweite Schicht in den Nischen zwischen den Kugeln ab. Das Lösungsmittel wird durch die Nischen gezogen, da sich nahe der trockenen Oberfläche des Substrats viele kleine Menisken ausbilden.

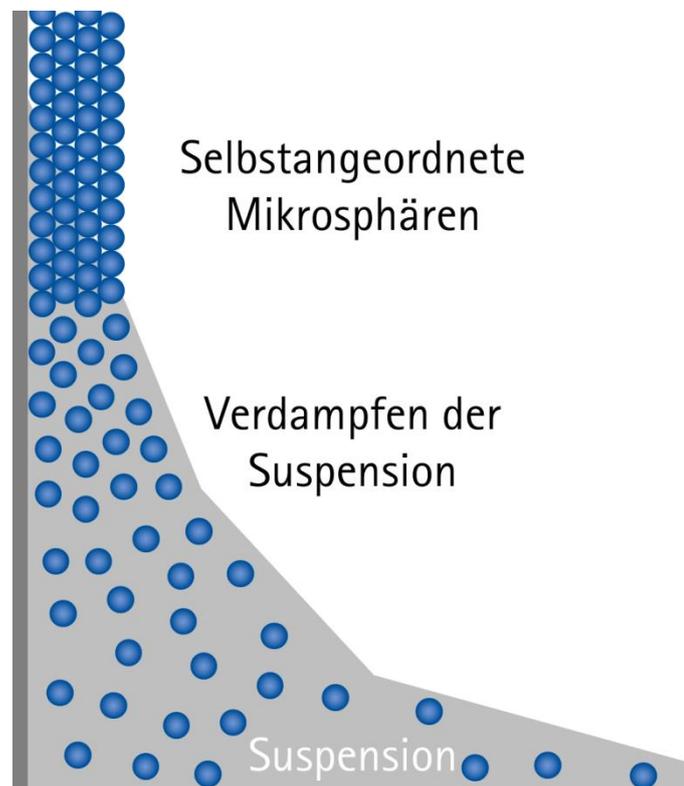


Abbildung 2-26. Schematische Darstellung des EISA-Prozesses zur Herstellung von Opalfilmen, wobei sich die Mikrosphären im Meniskus geordnet anlagern. Darstellung angelehnt an Literatur [107].

Bei der Ausbildung der dritten Schicht liegen nun, wie in Abbildung 2-27 a gezeigt, noch freie und versperrte Nischen vor. Das Lösungsmittel fließt schneller durch die freien Nischen und zieht so die Mikrosphäre auf diesen Platz. Auch bei höheren Stapeln ist der Lösungsmittelfluss über die so entstandene ABC-Stapelfolge bei den freien Ni-

schen schneller als bei einer AB-Stapelfolge, wodurch die kubisch dichteste Packung erhalten wird.

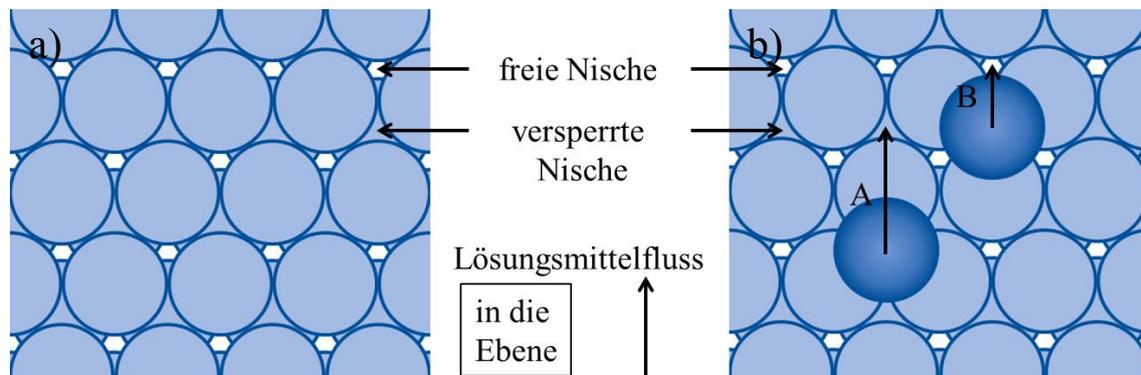


Abbildung 2-27. Schema des Erklärungsansatzes zur Anlagerung der Mikrosphären zur kubisch dichtesten Kugelpackung (ccp). Darstellung nach Literatur [124].

Neben dem Lösungsmittelfluss in die Ebene erfolgt auch ein Fluss entlang der Kristallachse. Die Mikrosphären haben nun die Möglichkeit, sich in Flussrichtung in eine versperrte oder freie Nische abzulegen, wie in Abbildung 2-27 b gezeigt. Legt sich die Mikrosphäre in eine freie Nische, muss sie über die darunter liegende „hüpfen“ (Pfeil A), liegt sie hingegen in einer versperrten Nische, muss sie nur durch das Tal zwischen zwei Mikrosphären hindurch (Pfeil B). Durch den lateralen Fluss ist es somit für die Mikrosphären einfacher, von einer versperrten auf eine freie Nische zu gelangen als von einer freien auf eine versperrte, womit ebenfalls eine ABC-Stapelfolge resultieren würde.

Die abgeschiedenen Opalfilme weisen sehr häufig ein Wellenmuster sowie unterschiedliche Bereiche auf [125]. Die Entstehung des Wellenmusters wird durch den sogenannten „pinning“-Effekt, oft auch als „stick-slip“-Effekt bezeichnet, im Meniskus der Lösung verursacht. Der Kontaktpunkt des Meniskus von Substrat, Flüssigkeit und Luft (Dreiphasenpunkt) haftet dabei zunächst starr („pin“ bzw. „stick“) an einem Punkt. Durch das Verdampfen des Lösungsmittels wird der Kontaktwinkel immer kleiner, bis zu dem Zeitpunkt, an dem sich der Dreiphasenpunkt ruckartig zurückzieht („slip“) und wieder einen stabilen Meniskus unterhalb des vorherigen Punktes ausbildet. Durch die ständige Wiederholung dieses Prozesses bildet sich so das Wellenmuster über den Film aus [126-128]. Die unterschiedlichen Bereiche entstehen infolge der steigenden Konzentration der Lösung. Zu Beginn ist die Konzentration gering und es wird ein dünner Film abgeschieden, durch die steigende Konzentration der Lösung während des Verdampfens steigt auch die Schichtdicke, die direkt von der Konzentration der Lösung abhängig ist. Gegen Ende der Abscheidung kann die Konzentration so hoch sein, dass die Mikrosphären nicht mehr ausreichend Zeit haben, sich geordnet abzuscheiden, wodurch ein Bereich geringer Ordnung erhalten wird [125].

Herstellung inverser Opale

Die Herstellung inverser Opale erfolgt über die Infiltration des Opalfilms und anschließende Entfernung der organischen Matrix. Für die Infiltration mit Halbleitern, wie Zinkoxid oder Titandioxid, können unterschiedliche Prozesse, wie Sol-Gel [129,130], CVD [131], ALD [132], und die elektrochemische Abscheidung [43,44,133] angewendet werden. Zurzeit sind zur Herstellung inverser Opale aus TCOs nur sehr wenige Arbeiten bekannt. So können beispielsweise inverse FTO-Opalfilme über die Infiltration mit einer Precursorlösung erhalten werden [134]. In dieser Arbeit soll die Infiltration des Opalfilms mit den TCOs AZO, IZO und ITO über die elektrochemische Abscheidung erfolgen. Dazu wird versucht, die geeigneten Bedingungen der Zinkoxidabscheidung in Opalfilme, die in Unterkapitel 2.2.1 vorgestellt wurden, auf die Abscheidung von AZO und IZO zu übertragen bzw. die elektrochemische Abscheidung von ITO nach Kovtyukhova [63] zu adaptieren.

3 Experimenteller Teil

3.1 Elektrosponnen von TCO-Nanofasern

Die Herstellung der TCO-Nanofasern erfolgte durch Dr. Rainer Ostermann aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Bernd M. Smarsly im Physikalisch-Chemischen Institut der Justus-Liebig-Universität Gießen.

3.1.1 Nanofasern aus Indiumzinnoxid (ITO)

Zunächst musste zum Elektrosponnen der ITO-Nanofasern eine Lösung der Metallsalze hergestellt werden. Es wurden 500 mg Indium(III)-acetylacetonat ($\text{In}(\text{acac})_3$) in 1 g Aceton gelöst. Hierzu wurde die Lösung unter Rühren so lange erwärmt, bis diese klar wurde und dann 500 mg Methanol und 40 mg Zinn(IV)-chlorid (SnCl_4) hinzugegeben. Anschließend wurde zu dieser Lösung weiterhin unter Rühren 650 mg einer methanolischen Lösung mit 15 wt.% Polyvinylpyrrolidon (PVP) hinzugegeben.

Das Elektrosponnen der Fasern (siehe Kapitel 2.4.1) erfolgte über 2 Minuten mit einer Fließgeschwindigkeit der Lösung von $0,4 \text{ mL min}^{-1}$ und einer Spannung von 7 kV bei einem Abstand von 7 cm zu dem FTO/Glas-Substrat (U Type TCO glass, $10 \Omega/\square$, $\geq 80\%$ Transmission, AGC Fabritech Co.). Die relative Luftfeuchtigkeit betrug dabei 30 bis 35 %. Die erhaltenen Filme wurden bei $550 \text{ }^\circ\text{C}$ für zehn Minuten zur Bildung der leitfähigen Oxide und zur Entfernung des Polymers kalziniert [109].

3.1.2 Nanofasern aus Antimon dotieren Zinnoxid (ATO)

Zunächst mussten die ATO-Nanopartikel hergestellt werden, um aus deren Dispersion die ATO-Nanofasern elektrosponnen zu können. Dazu wurden 0,2 mL Salzsäure, 980 mg SnCl_4 und 65 mg Antimon(III)-chlorid (SbCl_3) in 12 mL Ethanol gelöst. Zu dieser Lösung wurden unter Rühren tropfenweise 2,5 g einer wässrigen Ammoniaklösung (20 wt.%) gegeben, wobei weißer Niederschlag entstand, der nach Zentrifugieren abgetrennt und mehrmals mit Wasser gewaschen wurde. Die erhaltenen Nanopartikel wurden dann mittels Ultraschallbad in einer 4:1 Mischung aus Wasser und Diethylamin

zu einer 20 gewichtsprozentigen Lösung dispergiert. Zum Elektrosponnen wurden 0,5 g der Dispersion und 125 mg Ethanol in 625 mg einer methanolischen Lösung mit 12 wt.% PVP gegeben. Das Elektrosponnen der Fasern erfolgte über zwei Minuten mit einer Fließgeschwindigkeit dieser Lösung von $0,4 \text{ mL min}^{-1}$ und einer Spannung von 5 kV bei einem Abstand von 6,5 cm zu dem FTO/Glas-Substrat ($16 \Omega/\square$, 80 % Transmission, Haller Glaswerke GmbH). Die erhaltenen Filme wurden bei $550 \text{ }^\circ\text{C}$ für zehn Minuten zur Bildung des TCOs und zur Entfernung des Polymers kalziniert [109].

3.2 Dip-Coating mesoporöser ITO-Filme

Die Herstellung der mesoporösen ITO erfolgte durch Dr. Till von Graberg aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Bernd M. Smarsly im Physikalisch-Chemischen Institut der Justus-Liebig-Universität Gießen.

Für die Herstellung des Sols wurden 442 mg $\text{In}(\text{acac})_3$ in 3 mL eines Methanol/Aceton-Gemisches (Volumen: 1:1) bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ gelöst. In die abgekühlte Lösung wurden tropfenweise 35 mg SnCl_4 hinzugegeben und anschließend 70 mg des Blockcopolymers Polyisobutylen-b-polyethylenoxid „PIB-PEO 3000“ bzw. „PIB-PEO 20000“ mittels Ultraschallbad in der Lösung aufgelöst. Aus dem erhaltenen Sol wurden dann über den Dip-Coating-Prozess (siehe Kapitel 2.4.2) bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 18 bis 20 % und einer Ziehgeschwindigkeit von 10 mm s^{-1} Filme auf ITO/Glas-Substraten (ITOGLASS 12, $12 \Omega/\square$, 89 % Transmission, Visiontek Systems Ltd.) hergestellt. Die erhaltenen Filme wurden darauf in einem Ofen bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet und innerhalb von vier Stunden auf $300 \text{ }^\circ\text{C}$ geheizt und bei dieser Temperatur für zwölf Stunden gehalten. Dieser Schritt dient zum Stabilisieren des ITOs und zur Entfernung des Templats. Im Anschluss wurden die Filme zur vollständigen Kristallisation mit $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ auf $500 \text{ }^\circ\text{C}$ geheizt.

Bei der Herstellung der mehrschichtigen mesoporösen ITO-Filme wurden die frisch hergestellten Filme innerhalb von dreißig Minuten auf $200 \text{ }^\circ\text{C}$ geheizt und weitere dreißig Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurde die nächste Schicht aufgebracht und der Vorgang so oft wiederholt, bis fünf Schichten aufgetragen waren. Anschließend wurden die Filme ebenfalls bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$ kondensiert und bei $500 \text{ }^\circ\text{C}$ kristallisiert.

3.3 Herstellung von Opalfilmen

3.3.1 Substratvorbehandlung für die Herstellung der Opalfilme

Für die Abscheidung der Opalfilme wurden mit *Deconex*®-Lösung oder Sauerstoffplasma vorbehandelte und unbehandelte ITO/Glas-Substrate (ITOGLASS 12, $12 \Omega/\square$, 89 % Transmission, Visiontek Systems Ltd.) verwendet. Die unterschiedlichen Vorbehandlungsmethoden der Oberfläche wurden getestet und miteinander verglichen, da ein wesentlicher Einfluss der Oberflächeneigenschaften des ITO/Glas-Substrats auf das Haften der Mikrosphären und somit auf die Homogenität des Opalfilms besteht.

Für die Vorbehandlung durch *Deconex*® wurde das ITO/Glas-Substrat für fünfzehn Minuten in eine 1 %ige wässrige *Deconex*®-Lösung eingetaucht. Bei *Deconex*® 12 Basic (Borer Chemie AG) handelt es sich um ein mildbasisches Konzentrat zur Glasreinigung, das nicht näher ausgewiesene Alkalispender, Komplexbildner, Dispergiermittel, Lösungsvermittler, oberflächenaktive Stoffe und Netzmittel enthält. Nach der Vorbehandlung wurden die Substrate gründlich mit deionisiertem (DI) Wasser abgespült und im Druckluftstrom getrocknet.

Für die Vorbehandlung der ITO/Glas-Substrate durch ein Sauerstoffplasma wurde der Plasma-Reiniger Diener Fempto QLS der Firma Diener Elektronik verwendet. Nachdem die ITO/Glas-Substrate in den Probenraum eingebracht wurden, wurde dieser evakuiert und ein Sauerstoffvordruck von 1,5 bar eingestellt. Über zehn Minuten wurde die Probenkammer mehrfach kurz mit Sauerstoff gespült ($\geq 90 \text{ mL min}^{-1}$). Dann wurde für weitere zehn Minuten ein Sauerstoffplasma bei einer Generatorleistung von 50 % (100 % bei 40 kHz / 100 W) und einem Sauerstofffluss von $\sim 50 \text{ mL min}^{-1}$ erzeugt. Das Sauerstoffplasma aktiviert und hydrophilisiert die Oberfläche und verbrennt organische Verunreinigungen.

3.3.2 Abscheidung der Opalfilme

Es wurden zwei verschiedene Typen von Mikrosphären für die Herstellung der Opalfilme verwendet. Zum einen wurden reine Polystyrol-Kugeln eingesetzt, deren Oberflächen hydrophob sind (Typ 5000 Latex Microsphere Suspension, Duke Scientific Corporation). Der Feststoffgehalt der Suspension betrug 10%, der Durchmesser der Mikrosphären 260 nm und ihr Variationskoeffizient (coefficient of variation, COV) war $< 3 \%$. Beim zweiten Typ handelte es sich um carboxylat-modifizierte, hydrophile Polystyrolkugeln. (Typ Reagent Microspheres, Duke Scientific Corporation). Hier betrug der Feststoffgehalt der Suspension 4 wt.%, der Durchmesser der Mikrosphären 250 nm und der COV $< 5 \%$.

Die Suspension wurde vor jeder Verwendung für eine Minute im Ultraschallbad behandelt, um eine gleichmäßige Durchmischung der Lösung zu gewährleisten. Dann wurden jeweils 2 mL der im Verhältnis 1:25 bis 1:100 (nicht modifizierte Kugeln) bzw. 1:10 bis 1:40 (carboxylat-modifizierte Kugeln) mit DI-Wasser verdünnten Suspension hergestellt. Diese wurden nochmals im Ultraschallbad für zehn Minuten behandelt und danach in einen Teflonbecher gegeben, in dem das vorbehandelte ITO/Glas-Substrat bereits in einem Winkel θ von 0 bis 30° fixiert war (siehe Abbildung 3-1). Die befüllten Teflonbecher wurden anschließend in einen auf 45°C geheizten Trockenschrank gestellt, der zusätzlich ein Becherglas mit 50 mL DI-Wasser zum Einstellen einer Luftfeuchtigkeit auf ungefähr 20 % enthielt. Nach achtundvierzig Stunden war das Wasser der Suspension verdampft, und der Opalfilm blieb auf dem ITO/Glas-Substrat zurück.

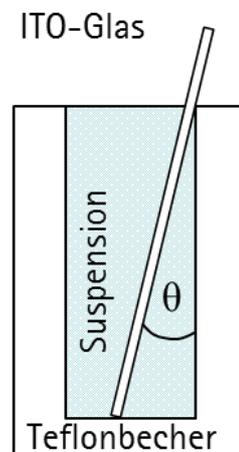


Abbildung 3-1. Schematische Darstellung des Aufbaus der Opalfilmabscheidung.

3.4 Elektrochemische Abscheidung

Die elektrochemische Abscheidung wird mit einer Drei-Elektroden-Anordnung durchgeführt, diese ist in Abbildung 3-2 dargestellt. Dabei dient jeweils ein beschichtetes leitfähiges Glassubstrat als Arbeitselektrode. Verwendet wurden TCO-Nanofaserfilme (Kapitel 3.4.1), mesoporöse ITO-Filme (Kapitel 3.4.2), Opalfilme (Kapitel 3.4.3) oder inverse Opalfilme (Kapitel 3.4.4) auf transparenten, leitfähigen ITO- oder FTO/Glas-Substraten. Als Gegenelektrode diente bei der Abscheidung von Zinkoxid- und dotierten Zinkoxidabscheidungen ein Zinkdraht. Für die Abscheidung von ITO wurde ein Platindraht verwendet. Das Abscheidungspotential wurde über einen Potentiostaten (Amel Instruments, Modell 7050) gegenüber einer Silber/Silberchlorid-Referenzelektrode (Ag/AgCl; Radiometer Analytical, XR300) eingestellt. Die Referenzelektrode wurde über eine Salzbrücke in die Abscheidungslösung eingebracht. Diese ist entsprechend dem bei der Abscheidung verwendeten Leitsalz mit 0,1 M Kaliumchlorid bzw. 0,1 M Kaliumnitrat gefüllt.

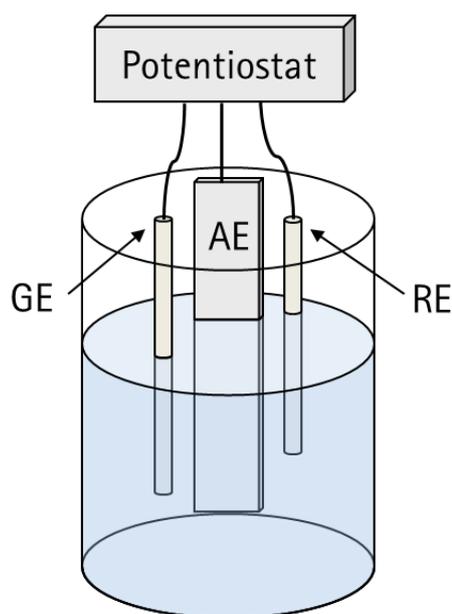


Abbildung 3-2. Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus der elektrochemischen Abscheidung in Drei-Elektroden-Anordnung bestehend aus Arbeitselektrode (AE), Gegenelektrode (GE) und Referenzelektrode (RE).

Für alle Experimente wurde ausschließlich DI-Wasser mit einem Widerstand von $18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ (Satorius, Arium 611 DI bzw. Werner, RO 100 mit CEDI 100) verwendet.

3.4.1 Kompaktes und poröses Zinkoxid auf TCO-Nanofasern

Die Abscheidung der kompakten Zinkoxidschicht erfolgte aus 70 mL einer 5 mM ZnCl_2 -Lösung mit 0,1 M KCl als Leitsalz. Für die anschließende Abscheidung der porösen Zinkoxidschicht wurde zu dieser Eosin Y ($80 \mu\text{M}$) hinzugegeben. Die Lösung wurde 15 Minuten vor Beginn der Abscheidung mit Sauerstoff gesättigt. Während der Abscheidung wurde ein geringer Sauerstoffstrom über der Lösung eingestellt. Das Abscheidungsbad wurde auf $70 \text{ }^\circ\text{C}$ temperiert und mit 200 Umdrehungen pro Minute gerührt. Das Potential der Abscheidung betrug $-0,91 \text{ V}$ gegenüber der Referenzelektrode und wurde für fünf bis fünfzehn Minuten für die kompakte Zinkoxidschicht und zehn bis fünfundvierzig Minuten für die poröse Zinkoxidschicht angelegt. Nach der Zinkoxidscheidung wurden die Filme für vierundzwanzig Stunden in eine Kalilauge ($\text{pH} = 10,5$) gelegt, um den EY-Farbstoff aus dem porösen Film herauszulösen.

Die Abscheidung wurde auf ATO-Nanofasern sowie auf reduzierten ITO-Nanofasern durchgeführt. Die Reduktion der ITO-Nanofasern erfolgte durch einen N_2 -Strom in einem Ofen, wobei diese mit einer Heizrate von $1 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ auf $300 \text{ }^\circ\text{C}$ geheizt, eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten und dann auf Raumtemperatur abgekühlt wurde.

Zum Vergleich der Nanofaserfilme mit Filmen ohne Nanofasern wurden Zinkoxidfilme über zehn (kompakte Schicht) bzw. dreißig Minuten (poröse Schicht) auf einem FTO/Glas-Substrat abgeschieden.

3.4.2 Zinkoxid in mesoporösen ITO-Filmen

Die Abscheidung des Zinkoxids wurde in drei unterschiedlich leitfähigen mesoporösen ITO-Filmen getestet. Dazu wurden die mesoporösen ITO-Filme vor der Zinkoxidabscheidung teilweise durch Stickstoff reduziert (Reduktion analog zu den ITO-Nanofasern in Kapitel 3.4.1) oder ca. 100 Tage an Luft gealtert (oxidiert).

Die Abscheidung des Zinkoxids erfolgte aus 70 mL einer 5 mM ZnCl_2 -Lösung mit 0,1 M KCl als Leitsalz. Die Lösung wurde fünfzehn Minuten vor Beginn der Abscheidung mit Sauerstoff gesättigt. Während der Abscheidung wurde ein geringer Sauerstoffstrom über der Lösung eingestellt. Das Abscheidungsbad wurde auf 70 °C temperiert und während der gesamten Abscheidung nicht gerührt. Das Abscheidungspotential betrug -0,91 V gegenüber der Referenzelektrode; die Abscheidungsdauer bei mit PIB-PEO 3000 hergestellten ITO-Filmen 1¼ bis zehn Sekunden, bei mit PIB-PEO 20000 hergestellten ITO-Filmen fünf bis zwanzig Sekunden.

3.4.3 Metalloxide und deren inverse Opale

Für die Herstellung der inversen Metalloxid-Opalfilme wurden stets Opalfilme verwendet, die auf Sauerstoffplasma vorbehandelten ITO/Glas-Substraten abgeschieden worden waren. Bei den carboxylat-modifizierten Mikrosphären betrug die Verdünnung der Suspension 1:15, bei den nicht-modifizierten Mikrosphären 1:50, wobei das ITO/Glas-Substrat in beiden Fällen in einem Winkel von 20 ° in der Lösung stand.

3.4.3.1 Zinkoxid

Die Abscheidung von Zinkoxid in die Opalfilme erfolgte nach der Vorschrift von Yang *et al.* [43]. Dazu wurden 70 mL einer wässrig-ethanolischen Lösung (im Verhältnis 1:1) mit 0,04 M Zinknitrat verwendet, die bei 62 °C gehalten wurde. Auf die Zugabe eines Leitsalzes konnte aufgrund der hohen Konzentration des Zinknitrats verzichtet werden, da die Konzentration des Zinknitrats ausreichend ist, um selbst als Leitsalz zu agieren. Die Abscheidung erfolgte bei kompakten Filmen über dreißig Minuten bei einer Abscheidungsspannung von -0,915 V gegenüber der Ag/AgCl-Referenzelektrode. Zur Abscheidung von inversen Opalfilmen wurde über zwanzig Minuten bei einer Abschei-

dungsspannung von $-0,915\text{ V}$ bzw. zehn Minuten bei einer Abscheidungsspannung von $-1,115\text{ V}$ gegenüber der Ag/AgCl-Referenzelektrode abgeschieden.

Die Entfernung der Mikrosphären erfolgt entweder durch Herauslösen mit Dichlormethan (DCM, $\sim 50\text{ mL}$) über achtundvierzig Stunden unter leichtem Rühren und einem Wechsel des DCMs nach vierundzwanzig Stunden (alternativ kann auch Toluol verwendet werden) oder durch Kalzination bei 400 °C mit einem Temperaturprotokoll, bei dem über 190 min mit 2 °C min^{-1} aufgeheizt, dann eine Stunde gehalten und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt wurde.

3.4.3.2 Aluminium-dotiertes Zinkoxid (AZO)

Die Abscheidung des mit Aluminium dotierten Zinkoxids erfolgte analog zur Zinkoxidabscheidung nach Yang *et al.* [43]. Es wurden lediglich ein bis fünf Atomprozent des Zinknitrats durch Aluminiumnitrat ersetzt. Die Abscheidung der kompakten Filme erfolgte über dreißig Minuten, bei einer Abscheidungsspannung von $-0,915\text{ V}$ gegenüber der Ag/AgCl-Referenzelektrode. Die Abscheidung der inversen Opale erfolgte bei gleichem Potential über zwanzig Minuten.

Die Entfernung der Mikrosphären erfolgte durch Lösen der Mikrosphären mit DCM über achtundvierzig Stunden unter leichtem Rühren und einem Wechsel des DCMs nach vierundzwanzig Stunden.

3.4.3.3 Indium-dotiertes Zinkoxid (IZO)

Die Abscheidung des mit Indium dotierten Zinkoxids erfolgte ebenfalls analog zur Zinkoxidabscheidung nach Yang *et al.* [43]. Allerdings wurden hierbei fünf oder zehn Atomprozent des Zinknitrats durch Indiumnitrat ersetzt. Die Abscheidung der kompakten Filme erfolgte über dreißig Minuten bei Abscheidungsspannung zwischen $-0,915$ und $-1,115\text{ V}$ gegenüber der Ag/AgCl-Referenzelektrode. Die Abscheidung der inversen Opale erfolgte bei $-1,115\text{ V}$ gegenüber der Ag/AgCl-Referenzelektrode über zehn Minuten.

Die Entfernung der Mikrosphären erfolgte durch Kalzination der Filme. Dabei wurden diese zunächst mit 2 °C min^{-1} auf 500 °C geheizt, dann für zwei Stunden bei dieser Temperatur gehalten und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt wurde.

3.4.3.4 Indiumzinnoxid (ITO)

Die elektrochemische Abscheidung von ITO erfolgte nach Kovtyukhova *et al.* [63]. Für die Herstellung von einfachen ITO-Filmen wurden 210,6 mg $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (10 mM) in 70 mL einer wässrigen Lösung von 4,6 mM Salpetersäure ($\text{pH} = 2,3$) mit 0,1 M KNO_3 als Leitsalz gelöst. In die saure Lösung wurden dann 54,7 mg $\text{SnCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (3 mM) gegeben, worauf ein weißer Niederschlag ausfiel, der sich nach ca. fünfzehn bis zwanzig Minuten Rühren bei einer Temperatur von 80 °C wieder auflöste. Aus der klaren Lösung wurden bei -1,3, -1,2, -1,1 und -1,0 V gegenüber der Ag/AgCl-Referenzelektrode jeweils über fünfzehn Minuten Filme auf FTO/Glas-Substraten abgeschieden. Hierbei diente ein Platindraht als Gegenelektrode. Die erhaltenen Sn-In-OH-Filme wurden nach dem Trocknen bei 500 °C kalziniert, wobei das Sn-In-Hydroxid zu ITO umgewandelt wurde. Bei dem verwendeten Temperaturprotokoll wurde mit 2 °C min^{-1} auf 500 °C geheizt, diese Temperatur für zwei Stunden gehalten und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt.

Da weder die hydrophoben noch die carboxylat-modifizierten Opalkugelfilme in dieser Lösung stabil waren (siehe Kapitel 4.3.3.4), wurde die wässrige Lösung durch eine wässrig-ethanolische Lösung mit Wasser-Ethanol-Verhältnissen von 1:1, 3:1 bzw. 9:1 ersetzt, wobei aufgrund des niedrigeren Siedepunkts des Ethanols die Temperatur des Abscheidungsbadens auf 62 °C gesenkt wurde. Die Abscheidung erfolgte bei -1,1 V gegenüber der Ag/AgCl-Referenzelektrode über zehn Minuten. Für die Umwandlung der erhaltenen Sn-In-OH/Opal-Hybridfilme zu inversen ITO-Opalen musste ein anderes Temperaturprotokoll verwendet werden, da, wie aus der Herstellung der mesoporösen ITO-Filme bekannt ist, das ITO zunächst bei 300 °C stabilisiert werden muss. Dazu wurden die Filme mit 0,3 °C min^{-1} auf 300 °C, dann mit 5 °C min^{-1} auf 450 °C erhitzt. Mit Erreichen dieser Temperatur wurden die Filme auf Raumtemperatur abgekühlt.

Ebenso wurde versucht, die Polystyrolkugeln nach Abscheidung des ITOs mit Hilfe eines Sauerstoffplasmas zu entfernen und dabei gleichzeitig das Hydroxid ins Oxid zu überführen. Dazu wurde ein Plasma Asher 100 der Firma TePla verwendet und mit einer Leistung von 400 W über zehn Minuten betrieben.

3.4.4 Zinkoxid in inverse Opale

Die Abscheidung des Zinkoxids in die inversen IZO- und ITO-Opalfilme erfolgte analog zu der Zinkoxidabscheidung in mesoporöse ITO-Filme (siehe Kapitel 3.4.2); die Abscheidungsdauer betrug jeweils 90 Sekunden.

3.5 Herstellung der farbstoffsensibilisierten Solarzellen

3.5.1 Farbstoffsensibilisierung der Halbleiterfilme

Die Halbleiterfilme wurden vor der Sensibilisierung für eine Stunde im Trockenschrank bei 120 °C getrocknet. Die Filme wurden dann heiß in die Farbstofflösung eingebracht und nach einer Stunde (Zinkoxid) bzw. vierundzwanzig Stunden (Titandioxid) entnommen und anschließend mit Acetonitril abgespült. Als Farbstofflösungen wurden für Zinkoxid eine 0,5 mM D149 Lösung in einer 1:1-Mischung aus Acetonitril und tertiär-Butanol mit 1 mM Cholsäure und für Titandioxid eine 0,5 mM N719 Lösung in einer 1:1-Mischung aus Acetonitril und tertiär-Butanol verwendet.

Zur Bestimmung der Menge an adsorbiertem Farbstoff wurden die Filme für fünfzehn Minuten in Dimethylsulfoxid (DMSO) für D149 bzw. 0,5 mM NaOH in einem 1:1-Gemisch aus DI-Wasser und Ethanol extrahiert. Die erhaltenen Lösungen wurden dann mittels UV-Vis-Spektroskopie (siehe 3.6.8) vermessen und der Farbstoffgehalt anhand einer Kalibrationsreihe bestimmt.

3.5.2 Sputtern der Platingenelektroden

Zur Herstellung der Platingenelektroden wurden leitfähige ITO/Glas-Substrate (13-18 Ω/\square , VisionTek Systems Ltd.) verwendet. Zum Aufdampfen der Platinschicht wurde ein Sputter Coater 108 der Firma Cressington verwendet. Bei diesem Gerät handelt es sich um einen Gleichstrom-Magnetronsputtercoater. Nach Einbringen der Gläser auf den Probenhalter wurde die Probenkammer evakuiert. Bei Erreichen eines Druckes von weniger als 0,05 mbar wurde zweimal mit Argon gespült und danach auf den Zieldruck von 0,1 mbar eingestellt. Danach wurde über zwei Minuten ein Strom von 30 mA angelegt, wobei das Argonplasma zündet und die ionisierten Argonionen durch die starke Beschleunigung auf das Platintarget beim Auftreffen für den Austrag von Platinpartikeln sorgten. Diese schlugen sich dann auf dem ITO/Glas-Substrat nieder und bildeten den Platinfilm aus.

Bei Messungen mit Titandioxidfilmen wurden mit Platin beschichtete FTO/Glas-Substrate (Pt-coated test cell TEC15 FTO glasses) der Firma Dyesol verwendet.

3.5.3 Zusammenbau der farbstoffsensibilisierten Solarzelle

Der farbstoffsensibilisierte Film wurde für eine Stunde auf 80 °C ausgeheizt, um eventuelle noch vorhandene Wasser- oder Lösungsmittelrückstände zu entfernen. Auf den erkalteten Film wurde dann, wie in Abbildung 3-3 gezeigt, ein Stück Teflonband (100 µm Dicke) mit einem kreisrunden Ausschnitt von 5 mm Durchmesser als Abstandshalter zwischen den Elektroden sowie zur Begrenzung der mit Elektrolyt benetzten Fläche gelegt. Anschließend wurde auf dieses die Platingegenelektrode gelegt und seitlich durch Klammern fixiert. Durch einen schmalen Einschnitt im Teflonband zum kreisrunden Ausschnitt wurden dann wenige Tropfen Elektrolytlösung über Kapillarkräfte zwischen die beiden Elektroden eingebracht, bis die Elektroden vollständig benetzt waren.

Für Zinkoxid-Farbstoffsolarzellen wurde ein Elektrolyt aus 0,5 M Tetrapropylammoniumiodid (TPAI) und 0,05 M Iod in einer Mischung aus Acetonitril und Ethylencarbonat (Volumenverhältnis von 1:4) verwendet. Bei Titandioxid-Farbstoffsolarzellen wurde der Elektrolyt EL-HSE der Firma Dyesol eingesetzt. Dieser Elektrolyt enthält ebenfalls Iodid/Triiodid als Redoxpaar, aber 3-Butoxypropionitril als Lösungsmittel sowie nicht näher beschriebene anorganische und organische Iodidsalze sowie eine Imidazolverbindung als Additive [135].

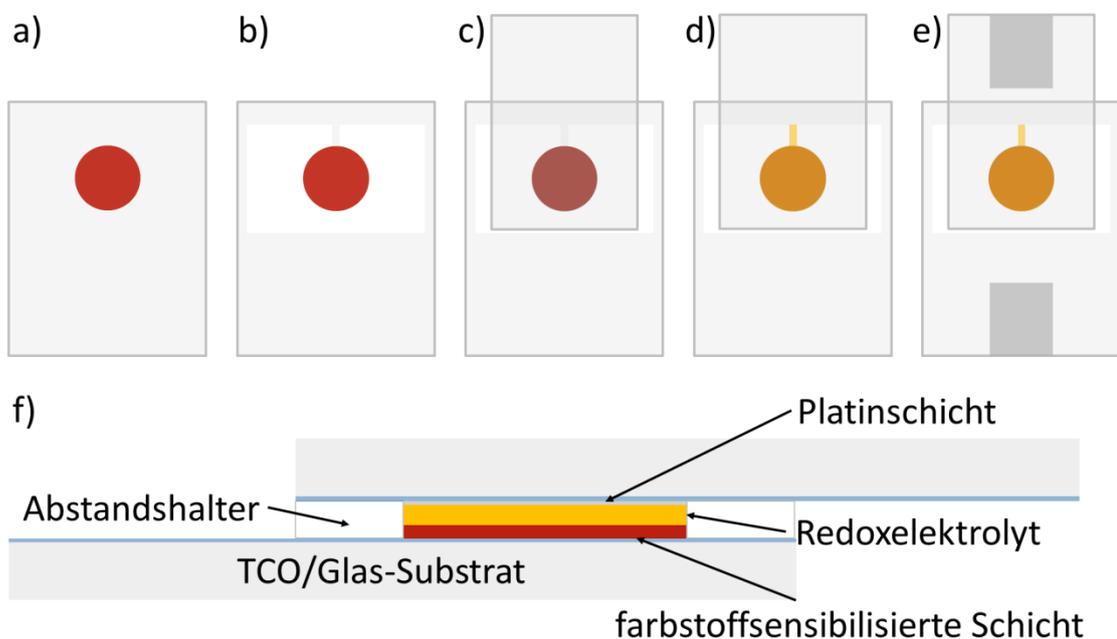


Abbildung 3-3. Zusammenbau der Testzellen: TCO/Glas-Substrat mit farbstoffsensibilisierter Schicht (a), Auflegen des Abstandshalters (b), darüber gelegte Gegenelektrode mit Platinschicht (c), Einbringen des Redoxelektrolyten (d), Auftragen des Silberleitlacks (e) und Querschnitt durch die DSSC.

3.6 Verwendete Methoden zur Filmcharakterisierung

3.6.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

In der vorliegenden Arbeit wurde das Rasterelektronenmikroskop (REM) JSM 6700 F FE der Firma Jeol zur Charakterisierung der Probenoberflächen und deren Querschnitte verwendet. Dieses arbeitet mit einer kalten Feldemissionskathode, welche Beschleunigungsspannungen von 0,5 bis 30 kV ermöglicht. Die Punktauflösung liegt bei 0,5 kV bei 2,2 nm, bei 30 kV bei 1,0 nm. Eine 500.000fache Vergrößerung des Objektes ist möglich. In der Regel wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 2 kV gearbeitet. Bei einem Arbeitsabstand von 8 mm wurden die Abbildungen mit dem LEI-Detektor und bei 3 mm mit dem SEI-Detektor aufgenommen, die jeweils den Sekundärelektronenkontrast abbilden.

Für die Betrachtung der Oberfläche des Films erfolgte die Präparation der Proben, indem ein Stück von ca. 5 x 5 mm auf einem Kohlenstoffpad (Leit-Tabs G3347, Plano), das wiederum auf den Messingprobenhalter geklebt war, fixiert und mittels Silberleitlack (Acheson Silver DAG 1415, Plano) über die Ränder des Films mit dem Kohlenstoffpad kontaktiert wurde. Bei Betrachtung des Querschnitts eines Films wurde ein Messingprobenhalter verwendet, der eine Stufe mit 90 °-Winkel besitzt. An dieser Kante wurde der Film wie zuvor beschrieben so fixiert, dass die Bruchkante mit der Oberfläche des Probenhalters abschließt.

3.6.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Es wurde ein Transmissionselektronenmikroskop (TEM) JEM 2100F UHR der Firma Jeol verwendet. Die Schottky-Feldemissions-Kathode des Gerätes ermöglicht Beschleunigungsspannungen von 80 bis 200 kV, wobei stets mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV gearbeitet wurde. Die maximale Vergrößerung beträgt 1.500.000, wobei die Punktauflösung bei 0,19 nm und die Linienauflösung bei 0,14 nm liegt. Der scannende Modus (STEM) wurde genutzt, um Dunkelfeldaufnahmen (HAADF, *high-angle annular dark field*) zu machen.

Die Präparation der Probenvorbereitung erfolgte, indem zunächst ein ca. 5 x 5 mm der Probe mit Epoxidharz bei 80 °C im Trockenschrank gegen einen Siliziumwafer geklebt wurde. Diesem wurde dann mit einer Diamantsäge ein ca. 1,0 x 1,5 mm großes Stück entnommen, das mit unterschiedlich körnigen, diamanthaltigen Polymerschleiffohlen mit einer Poliermaschine (Allied High Tech Multiprep) auf eine Dicke von ca. 10 µm abgeschliffen wurde. Zum Erreichen der Elektronentransparenz wurde dieses Stück an-

schließlich durch einen Ar^+ -Ionenstrahl (Gatan 691 PIPS) mit 3 kV und einem Einfallswinkel von 2 bis 4 ° auf eine Dicke von 30 bis 70 nm ausgedünnt.

3.6.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDXS)

Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDXS) wurde sowohl am REM als auch am TEM durchgeführt. Beide Geräte besitzen einen INCA 200 System der Firma Oxford Instruments. Bei der Analyse am REM wurde bei Aluminium-dotierten Zinkoxidfilmen eine Beschleunigungsspannung von 3 kV verwendet, bei Indium-dotiertem Zinkoxid und Indiumzinnoxidfilmen 15 kV. Am TEM wurde eine Beschleunigungsspannung von 200 kV verwendet.

3.6.4 μ -Röntgenfluoreszenzanalyse (μ -RFA)

Die μ -Röntgenfluoreszenzanalysen (μ -RFA) erfolgten mit dem Gerät Eagle μ Probe der Firma EDAX mit Rhodium-Röntgenröhre und Si(Li)-Detektor.

Die Aluminium-dotierten Zinkoxidfilme wurden vor der Messung mechanisch vom ITO/Glas-Substrat entfernt und das erhaltene Pulver jeweils an fünf Probenstellen von 50 μm Durchmesser gemessen. Bei der Analyse der Proben wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 23 kV gearbeitet.

3.6.5 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Röntgendiffraktogramme der untersuchten Filme wurden mit einem Theta/Theta Diffraktometer der Firma STOE aufgenommen. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur und in Reflexionsgeometrie. Die Röntgenquelle strahlt polychromatische Röntgenstrahlung aus, jedoch ist dem Detektor ein Sekundär-Monochromator aus Graphit vorgeschaltet, der nur für Cu K_α Strahlung durchlässig ist.

Die Messungen der reinen Zinkoxidfilme, der mit Aluminium bzw. Indium dotierten Zinkoxidfilme sowie deren inverser Opale wurden in einem Winkelbereich von 20 bis 60 ° 2θ bei einer Schrittweite von 0,02 ° 2θ und einer Messzeit von 20 Sekunden pro Messschritt durchgeführt. Bei den ITO-Filmen und deren inversen Opalen wurde in einem Winkelbereich von 20 bis 70 ° 2θ bei einer Schrittweite von 0,02 ° 2θ und einer Messzeit von 11 Sekunden pro Messschritt gemessen.

3.6.6 Profilometrie - Schichtdickenmessung

Die Schichtdicke der Filme wurde mit einem Dektak 6 M Stylus Profilometer der Firma Veeco Instruments gemessen. Der Aufnahmestift, dessen Spitze einen Durchmesser von 12,5 μm hat, wurde mit einer Kraft von 10 mg und einer Geschwindigkeit von 1 bzw. 2 mm min^{-1} über die Probe geführt.

3.6.7 Konfokalmikroskopie

Bei Opalfilmen und inversen Opalfilmen, die durch ein Abfahren mit einem Aufnahmestift, wie bei der Profilometrie, verändert oder zerstört werden würden, wurde die Topographie der Proben mit einem Leica DCM 3D Dual-Core 3D-Messmikroskop von Leica Microsystems aufgenommen, aus der dann die Schichtdicke bestimmt werden kann. Dazu wurde bei zehnfacher Vergrößerung über 12 mm die Topographie in mehreren Bildern aufgenommen. Anschließend wurden diese zu einem Bild zusammengesetzt. Die dabei verwendete Software war Leica Scan 3.2.0.

3.6.8 UV/Vis-Spektroskopie

Die UV-Spektren wurden mit einem Cary 4000 UV-Vis Spektrophotometer der Firma Varian (175 bis 900 nm) bzw. mit einem Cary 5000 UV-Vis-NIR Spektrophotometer der Firma Agilent Technology (175 bis 3300 nm) aufgenommen. Spektren von Farbstofflösungen zur Bestimmung des Farbstoffgehaltes wurden in Transmission gemessen. Filme wurden in Transmission oder Absorption mit dem entsprechenden TCO/Glas-Substrat als Referenz bzw. in der Ulbrich-Kugel in Reflexion gemessen.

Die Reflexion R_∞ wurde zunächst in die Kubelka-Munk-Funktion $F(R_\infty)$ umgewandelt. Die Berechnung der Bandkantenenergie E_g erfolgte nach dem Ansatz von Beranek *et al.* [136] mittels der Gleichung:

$$\alpha = A \cdot \frac{(h \cdot \nu - E_g)^n}{h \cdot \nu} \quad (3-1)$$

In dieser Gleichung ist α der optische Absorptionskoeffizient, A eine Konstante, $h \cdot \nu$ die Energie des eingestrahlt Lichtes und n eine Konstante, die die Natur des Elektronenüberganges beschreibt. Unter der Annahme, dass α proportional zu $F(R_\infty)$ ist und dass Zinkoxid, Indiumoxid und Zinnoxid eine direkte Bandlücke ($n = 1/2$) haben bzw. die Anatasmofifikation des Titandioxids eine indirekte Bandlücke ($n = 2$) hat, wird die Gleichung zu $(F(R_\infty) \cdot h \cdot \nu)^2 = A \cdot (h \cdot \nu - E_g)$ bzw. $(F(R_\infty) \cdot h \cdot \nu)^{0,5} = A \cdot (h \cdot \nu - E_g)$.

Durch die Auftragung von $(F(R_\infty) \cdot h \cdot \nu)^2$ bzw. $(F(R_\infty) \cdot h \cdot \nu)^{0.5}$ gegen $h \cdot \nu$ und Extrapolation des linearen Teils der Kurve zur x-Achse wird an deren Schnittpunkt die Bandkantenenergie E_g erhalten.

3.6.9 IR-Spektroskopie

Es wurde für die Aufnahme der Spektren ein Bruker IFS 88 FTIR-Spektrometer mit IR-Scope II (Bruker) verwendet. Die Steuerung und Aufnahme der Spektren erfolgte über die Software Opus 6.5.

Bei der temperaturabhängigen Messung der Aluminium-dotierten Zinkoxidfilme wurde die Probe auf einem Heiztisch in den Strahlengang eingebracht. Die Detektion erfolgte durch einen MCT/InSb-Sandwich-Detektor von 500 bis 5000 cm^{-1} .

Zur Aufnahme der winkelabhängigen Spektren der Opalfilme und inversen Opalfilme wurden die Proben in einem Halter befestigt, der in 10 °-Schritten gedreht werden kann. Die Detektion erfolgte über eine Si-Diode von 8000 bis 25000 cm^{-1} (400 bis 1249 nm) bzw. eine GaP-Diode von 17000 bis 31000 cm^{-1} (322 bis 588 nm).

3.6.10 Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma und Laserablation (LA-ICP-MS)

Die Ablation der jeweiligen Filme erfolgte durch den ns-Laser UP-213-2078, 8X objective der Firma New Wave. Dabei handelt es sich um einen Nd-YAG-Laser der Klasse 4 mit einer Wellenlänge von 213 nm. Gesteuert wurde der Laser über die Laser Ablation Software (Version 1.5.3.3). Die Ablation erfolgte in einer Durchflusskammer, die mit Helium gespült wurde, um das abgetragene Material zum Massenspektrometer Thermo X7 (Thermo Electron Corp.) mit Quadrupol-Massenfilter zu befördern.

Die AZO-Filme wurden mit einer Leistung von 40 %, einer Schussfrequenz des Lasers von 4 Hz und einer Geschwindigkeit von 40 $\mu\text{m s}^{-1}$ abgetragen, die Vorablation erfolgte mit einer Leistung von 35 %, einer Frequenz von 1 Hz und einer Geschwindigkeit von 20 $\mu\text{m s}^{-1}$.

Die ITO-Filme wurden mit einer Leistung von 35 %, einer Schussfrequenz des Lasers von 2 Hz und einer Geschwindigkeit von 20 $\mu\text{m s}^{-1}$ abgetragen.

Die Auswertung der Spektren erfolgte semi-quantitativ [137]. Dazu wurde zunächst die Konzentration $c(x)$ der einzelnen Elemente bestimmt und anschließend ihr prozentualer Anteil am Gesamtmetallanteil bestimmt. Dabei ist $I(x)$ die gemessene Intensität des

Elements, $F_{MS}(x)$ der Korrekturfaktor des jeweiligen Elements des Massenspektrometers und $A(x)$ die Isotopenhäufigkeit.

$$c(x) = I(x) \cdot F_{MS}(x) \cdot A(x) \quad (3-2)$$

3.6.11 Gasadsorptionsmessungen (BET)

Für die Gasadsorptionsmessungen wurden die zu untersuchenden Filme mittels Dip-Coating auf beidseitig polierten Siliziumsubstraten abgeschieden. Nach der thermischen Behandlung wurden die Fläche und die Dicke der Filme, letzteres über Profilometrie, bestimmt. Die Filme wurden danach in ca. 1 - 2 mm² große Teile geschnitten, in die Probenkammer gegeben und für zwölf Stunden bei 120 °C ausgeheizt. Die Messungen erfolgten dann mit einem Quantachrome Autosorb 1 System (Universität Gießen) mit Krypton bei 77 K als Adsorbat bei den mesoporösen ITO-Filmen bzw. mit Stickstoff bei 77 K als Adsorbat bei den mehrschichtigen mesoporösen Titandioxidfilmen. Die Oberfläche wurde mittels der Methode nach Brunauer, Emmett und Teller (BET) bestimmt.

3.6.12 Röntgen Photoelektronen Spektroskopie (XPS)

Die XPS-Messungen wurden an einem ESCA (*elektron spectroscopy for chemical analysis*) von Leybold-Heraeus mit einer Al-Mg-Anode, die mit 7 kV und 30 mA betrieben wurde, und einem Halbkugeldetektor (130 mm Radius), im CAE-Modus (CAE, *constant analyser energy*) mit 100 eV pass Energie betrieben (es gelangen nur Elektronen mit 100 eV oder mehr den Detektor), durchgeführt. Das Messsignal wurde mit der institutseigenen Software ESPEC 2.3 des Instituts für Festkörperphysik aufgezeichnet.

Zur Berechnung der Zusammensetzung der Filme wurde die Fläche unter den Peaks der Sauerstoff 1s-, Zinn 3d_{5/2}- und Indium 3d_{5/2}-Orbitale, nach Korrektur des Untergrunds nach dem Shirley-Verfahren [138], mit dem jeweiligen atomaren Empfindlichkeitsfaktoren (ASF, *atomic sensitivity factor*) [139] multipliziert, wodurch die relative Intensität der Elemente zueinander erhalten wird.

3.6.13 Leitfähigkeitsmessungen (4-Punkt-Messung)

Die Messung der Leitfähigkeiten der mit mesoporösem ITO beschichteten Gläser erfolgte an einem institutseigenen 4-Messspitzenaufbau, bei dem die vier Spitzen in einem Abstand von 1,5 mm in einer Reihe angeordnet sind, mit einem Keithley 193 system DMM (Keithley Instruments).

Der erhaltene Widerstand ρ wurde über Gleichung (3-3) in den Flächenwiderstand ρ_{\square} umgerechnet.

$$\rho_{\square} = \frac{\rho \cdot \pi}{\ln(2)} \quad (3-3)$$

3.6.14 Cyclovoltammetrie (CV)

Die Aufnahme der Cyclovoltammogramme erfolgte mit dem Modell 7050 Potentiostaten (Amel Instruments) unter Verwendung einer Ag/AgCl-Referenzelektrode (Radiometer Analytical, XR300). Es wurden jeweils 70 mL der zu untersuchenden Lösung, ITO/Glas-Substrate als Arbeitselektrode und die bei der jeweiligen elektrochemischen Abscheidung genutzte Gegenelektrode (Zink bei AZO und IZO, Platin bei ITO) verwendet. Die Vorschubspannung betrug jeweils 50 mV s^{-1} und es wurden 100 Punkte pro Sekunde aufgenommen.

3.6.15 Mott-Schottky-Messung

Bei der Mott-Schottky-Messung wird die Raumladungskapazität C_{SC} der Filme bei unterschiedlichen Potentialen ϕ gemessen. Über die Mott-Schottky-Gleichung (Gleichung 3-4) können diese mit dem Dotierungsgrad N_D in Zusammenhang gebracht werden [38].

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \left(\frac{2}{e \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot N_D} \right) \cdot \left(-\Delta\phi - \frac{k_B \cdot T}{e} \right) \quad (3-4)$$

Dabei sind e die Elementarladung, ε die Dielektrizitätskonstante des Materials, ε_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums und $\Delta\phi$ der Potentialabfall in der Raumladungszone. Bei Raumtemperatur (298 K) ergibt sich vereinfachend Gleichung 3-5.

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \left(\frac{1,41 \cdot 10^{20}}{\varepsilon \cdot N_D} \cdot \frac{1}{\text{A}^3 \cdot \text{s}^5 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{kg}^{-1}} \right) \cdot (-\Delta\phi - 0,0247\text{V}) \quad (3-5)$$

Diese kann als Geradengleichung der Form $y = m \cdot x$ betrachtet werden, dabei wäre $y = \frac{1}{C_{SC}^2}$ und $x = \Delta\phi - 0,0247\text{V}$. Das Flachbandpotential E_{FB} lässt sich durch Extrapolation des linearen Teils der Kurve zur x-Achse im deren Schnittpunkt bestimmen. Über die Steigung der Geraden kann der Dotierungsgrad N_D über Gleichung 3-6 berechnet werden.

$$m \left[\frac{\frac{\text{cm}^4}{\mu\text{F}^2}}{\text{V}} \right] = \frac{1,41 \cdot 10^{20}}{\varepsilon \cdot N_D} \cdot \frac{1}{\text{A}^3 \cdot \text{s}^5 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{kg}^{-1}} \Rightarrow N_D = \frac{1,41 \cdot 10^{20}}{\varepsilon \cdot m} \text{ cm}^{-3} \quad (3-6)$$

Die Mott-Schottky-Messungen wurden mit einer Zahner IM6e electrochemical workstation (Zahner-Elektrik GmbH & Co.KG) aufgenommen. Die kompakten Zinkoxid-, AZO-, IZO- und ITO-Filme wurden im Programmmodus Mott-Schottky-Seriell bei einer Frequenz von 27 Hz und einer Potentialamplitude von 10 mV im Spannungsbereich von +0,75 V bis -0,75 V vs. Ag/AgCl für die zinkbasierten Oxide bzw. +1,0 bis 0 V vs. Ag/AgCl für Indiumzinnoxid mit einer Schrittweite von 0,05 V und jeweils 10 Sekunden Wartezeit gemessen. Die verwendete Dielektrizitätskonstante von Zinkoxid $\epsilon_{(\text{ZnO})}$ beträgt 7,46 [140], die des Indiumoxids $\epsilon_{(\text{In}_2\text{O}_3)}$ 4,0 [141].

3.7 Methoden zur Charakterisierung von Farbstoffsolarzellen

Die Messungen der U - I -Kennlinien, der lichtintensitätsmodulierten Photostrom- und Photospannungsspektren (IMPS und IMVS) und der Impedanzspektren erfolgte mit einer Zahner IM6e electrochemical workstation, die mit dem Hilfspotentiostat PP210 (Zahner-Elektrik GmbH & Co.KG) verbunden ist, welcher die LED-Lampe für die IMPS und IMVS Messungen betreibt. Die Software Thales (Version 4.12) wurde dabei zur Steuerung verwendet. Die Grundlagen dieser Messverfahren sind in Kapitel 2.3.6 ausführlich erklärt.

3.7.1 U - I -Kennlinien

Die hergestellten Farbstoffsolarzellen wurden stets durch den farbstoffsensibilisierten Film mit Licht einer weißen Xenonbogenlampe (LOT Oriol Instruments, 250 W) beleuchtet. Das Licht wurde durch zwei Filter (AM 0 und AM 1,5 D) gefiltert und mit Hilfe eines Pyranometers (CA 2, Kipp & Zonen, Niederlande) auf eine Lichtintensität von 100 mW cm^{-2} (1 sun) eingestellt, um das Sonnenlicht zu simulieren. Die U - I -Kurven wurden mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV s^{-1} aufgenommen.

3.7.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) wurde an verschiedenen Stellen der jeweiligen U - I -Kurven zwischen der Leerlaufspannung U_{OC} und 0 mV (in Abständen von 50 mV bei den mesoporösen ITO-Filmen bzw. in Abständen von 100 mV bei den mesoporösen Titandioxidfilmen) durchgeführt, wobei dem konstanten Potential jeweils eine Potentialamplitude von 20 mV überlagert wurde. Die Frequenz der Potentialamplitude wurde von 100 kHz bis 100 mHz variiert. Während der Messung wurden die Proben, wie bei den U - I -Kennlinien, mit dem gefilterten, weißen Licht der Xenonbogenlampe beleuchtet.

Die erhaltenen Impedanzspektren wurden mit der Software Zview (Version 3.1, Scribner Associates Inc.) ausgewertet.

3.7.3 Lichtintensitätsmodulierte Photostrom- und Photospannungsspektroskopie (IMPS und IMVS)

Die lichtintensitätsmodulierte Photostrom- und Photospannungsspektroskopie (IMPS und IMVS) erfolgte unter der Belichtung mit grünem Licht, das von einer lichtemittierenden Diode (LED, 530 nm) erzeugt wurde. Das angelegte Potential von $-7,85$ V und Potentialamplitude von $0,4$ V führen zu einer Lichtintensität von 10 mW cm^{-2} ($0,1 \text{ sun}$) und einer Amplitude der Lichtintensität von $0,6 \text{ mW cm}^{-2}$. Bei den IMPS Messungen erfolgte die Messung beim Kurzschlussstrom J_{SC} der Farbstoffsolarzelle, bei IMVS erfolgte die Messung bei der Leerlaufspannung U_{OC} .

4 Ergebnisse und deren Diskussion

4.1 Nanofasern aus transparenten leitfähigen Oxiden

Elektrogesponnene ATO- und ITO-Nanofasern auf ITO- bzw. FTO/Glas-Substraten wurden für Zinkoxid-Farbstoffsolarzellen als Stromabnehmer verwendet. Dabei wurden jeweils eine kompakte und eine poröse Schicht aufgebracht. Die kompakte Schicht dient zum Unterdrücken der Rückreaktion der Elektronen vom leitfähigen Substrat zum Elektrolyten, die poröse sorgt für eine größere Oberfläche, auf die der Farbstoff adsorbiert und womit ein höherer Photostrom generiert werden kann. Die Struktur und die Eigenschaften dieser Filme werden im folgenden Kapitel 4.1.1 und ihre Anwendung in farbstoffsensibilisierten Solarzellen im Kapitel 4.1.2 beschrieben. Zudem werden diese mit ansonsten identisch hergestellten Solarzellen ohne Nanofasern verglichen.

4.1.1 Struktur und Eigenschaften der TCO-Nanofasern

In Abbildung 4-1 sind exemplarisch je eine Photographie eines transparenten ITO- (a) und ATO-Nanofaserfilms (b) dargestellt. Die ITO-Nanofasern wurden auf einem FTO/Glas-Substrat und die ATO-Nanofasern auf einem ITO/Glas-Substrat abgeschieden. Der ITO-Nanofaserfilm ist nahezu transparent, der ATO-Nanofaserfilm hingegen blau-grau. Die deutliche Färbung des ATO-Nanofaserfilms kommt vermutlich dadurch zustande, dass das Zinnoxid durch den Einbau von Antimon leicht blau bis grau wird [12] und die Dicke des Nanofaserfilms (mit $\sim 5 \mu\text{m}$, siehe TEM auf Seite 68) im Vergleich zu dünnen Schichten, die eine hohe Transparenz aufweisen, relativ hoch ist, wodurch dieser farbig erscheint. Dass die ITO-Nanofaserfilme hingegen nahezu transparent sind, liegt daran, dass sie dünner sind ($\sim 1,4 \mu\text{m}$, siehe TEM auf Seite 68) und ITO als Pulver lediglich leicht gelblich ist [142]. Die Beschaffenheit der ITO-Nanofaserfilme ist sehr homogen, die ATO-Nanofaserfilme erscheinen etwas unregelmäßiger. Die ITO/Glas-Substrate werden aus prozesstechnischen Gründen nicht vollständig bedeckt.

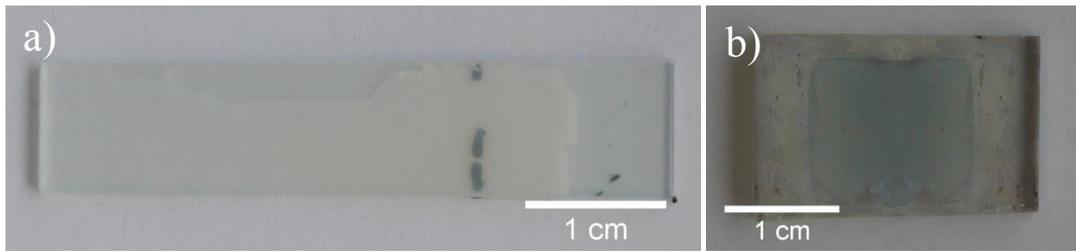


Abbildung 4-1. Exemplarische Fotografien der elektrogesponnenen ITO- (a) und ATO-Nanofaserfilme (b).

Abbildung 4-2 zeigt die von Dr. Rainer Ostermann an der Universität Gießen aufgenommenen REM-Abbildungen elektrogesponnener ITO- (a) und ATO-Nanofaserfilme (b). Die Filme bestehen aus einem fein gewobenen Geflecht aus Nanofasern, das auf dem mit ITO bzw. FTO beschichteten Glassubstrat aufliegt. Während die ITO-Nanofasern einen Durchmesser von 200 bis 300 nm besitzen, sind die ATO-Nanofasern mit Durchmessern von 100 bis 200 nm etwas dünner.

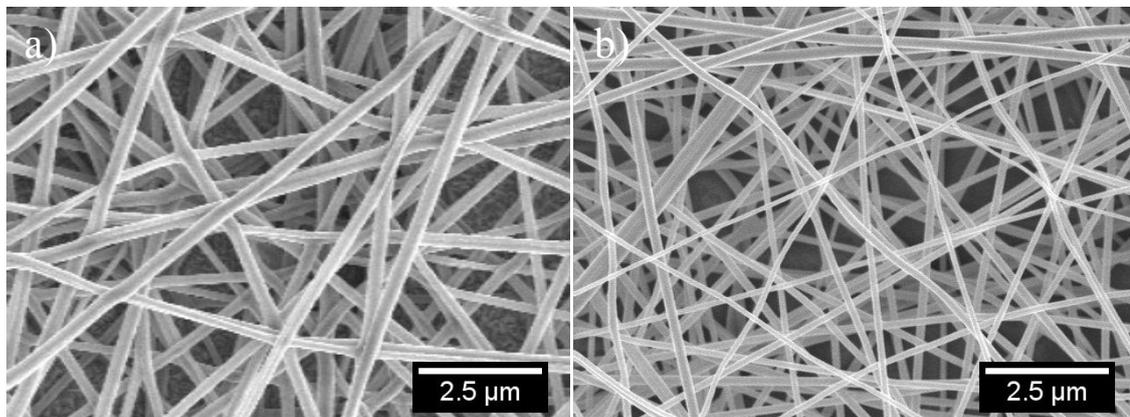


Abbildung 4-2. REM-Abbildungen der elektrogesponnenen ITO- (a) und ATO-Nanofasern (b).

Die Betrachtung der Dunkelfeld-Abbildungen der Nanofasern im Querschnitt (Abbildung 4-3) zeigt, dass die Nanofasern aus vielen 5 bis 10 nm großen Kristallen bestehen. Beide TCO-Nanofasern unterscheiden sich deutlich in ihrer Oberflächenbeschaffenheit. Während die ATO-Nanofasern ausschließlich aus Nanokristallen aufgebaut sind, verfügen die ITO-Nanofasern an ihrer Oberfläche über eine ca. 10 nm dicke kompakte Schicht, die nicht wie der Kern der Faser aus einzelnen Kristallen besteht. Dieser Unterschied ist vermutlich auf die unterschiedlichen Herstellungsprozesse zurückzuführen. Die ITO-Nanofasern werden aus einer Metallsalzlösung gesponnen, die ATO-Nanofasern hingegen aus einer Suspension der ATO-Nanopartikel (siehe Kapitel 3.1.1 und 3.1.2). Infolgedessen könnte es möglich sein, dass die bei den ATO-Nanofasern bereits vorhandenen Nanopartikel nicht zu einer geschlossenen Schicht sintern, welches bei den ITO-Nanofasern hingegen geschieht, da diese noch in einer dem Sol ähnlichen Form vorliegen.

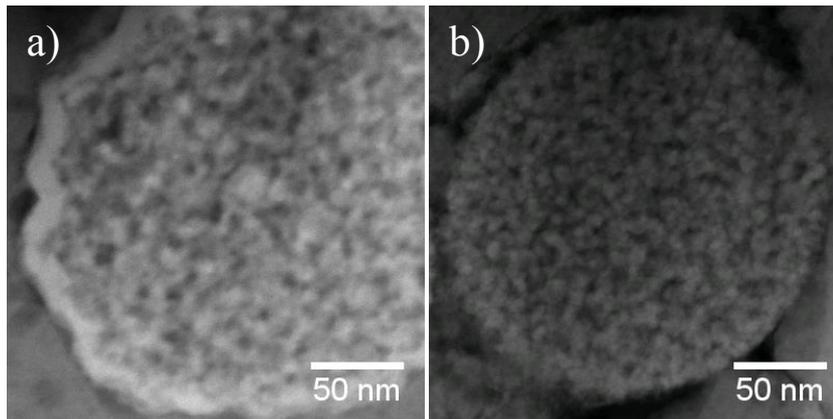


Abbildung 4-3. HAADF-Abbildungen einzelner ITO- (a) und ATO-Nanofasern (b) im Querschnitt.

Die Widerstände der Nanofaserfilme und die spezifischen Leitfähigkeiten der einzelnen Nanofasern wurden durch Dr. Rainer Ostermann an der Universität Gießen gemessen. Bei Schichtdicken von ca. 1,2 bis 1,5 μm beträgt der Widerstand der Nanofaserfilme ungefähr $2 \text{ k}\Omega \text{ cm}^{-1}$. Die spezifische Leitfähigkeit einzelner Nanofasern liegt für ATO bei 1 S cm^{-1} und für ITO nach Reduktion bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$ im Stickstoffstrom bei 5 S cm^{-1} [143]. Dass der Schichtwiderstand der beiden Nanofasertypen trotz unterschiedlicher spezifischer Leitfähigkeiten der einzelnen Fasern gleich ist, kann durch Übergangswiderstände zwischen den Fasern und/oder durch die Dichte des jeweiligen Films erklärt werden, da in dichteren Filmen der Transportweg über die Nanofasern kürzer sein sollte als in weniger dichten Filmen.

Aufgrund des höheren Brechungsindex der Nanofasern als der Luft streuen die Fasern das Licht, wodurch die Aufnahme von UV-Vis-Transmissionspektren nur in Flüssigkeit oder Polymerfilmen möglich ist.

4.1.2 TCO-Nanofasern in Zinkoxid-Farbstoffsolarzellen

Elektronenmikroskopische Untersuchung der Zinkoxidabscheidung auf ITO-Nanofasern

In Abbildung 4-4 sind REM-Aufnahmen eines Zinkoxidfilms auf ITO-Nanofasern dargestellt. Die kompakte Zinkoxidschicht wurde über zehn Minuten und die poröse Schicht wurde über dreißig Minuten abgeschieden. Die linke Abbildung (a) zeigt die Mitte des Films und die rechte Abbildung (b) die rechte Seite des Films. Bedingt durch das inhomogene Anströmungsprofil, das bei der statischen elektrochemischen Abscheidung durch das Rühren entsteht, sind die Nanofasern in der Mitte mit einer sehr gleichmäßigen porösen Schicht und an der rechten Seite des Films nur ungleichmäßig beschichtet. Ebenso ist zu erkennen, dass die Zwischenräume der Nanofasern durch das vom Substrat ausgehend wachsende Zinkoxid bedeckt sind. Der Durchschnitt der ober-

ten ummantelten Nanofasern beträgt ca. $2\ \mu\text{m}$, so dass auf eine ungefähre Zinkoxidschichtdicke von 850-900 nm geschlossen werden kann.

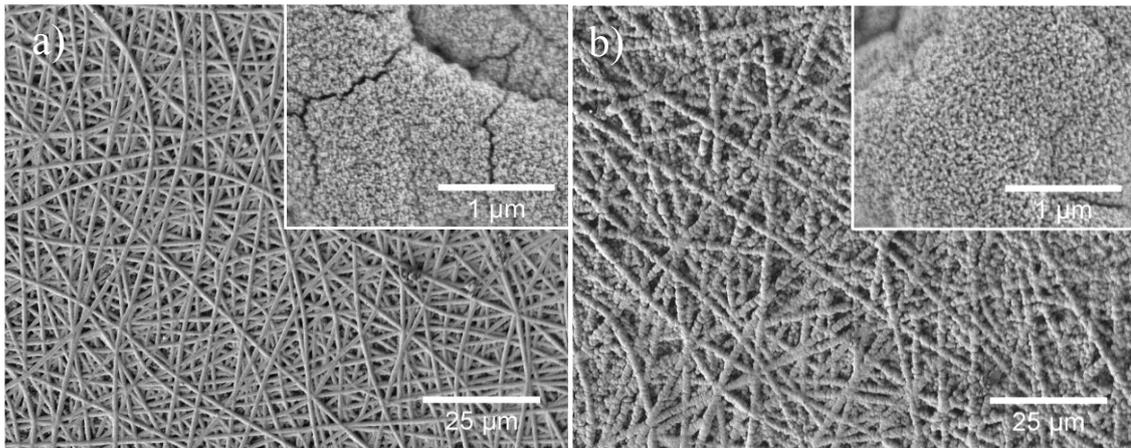


Abbildung 4-4. REM-Abbildungen der Mitte (a) und der rechten Seite (b) eines ITO-Nanofaserfilms nach Abscheidung einer kompakten und einer porösen Zinkoxidschicht über zehn bzw. dreißig Minuten. In der eingesetzten Abbildung ist jeweils eine hochaufgelöste Aufnahme der Probenstelle dargestellt.

Von der rechten Seite dieses Films wurde ein Querschnitt für transmissionsmikroskopische Aufnahmen angefertigt. Die STEM-Dunkelfeld-Aufnahmen sind in Abbildung 4-5 dargestellt. In der oberen Hälfte der Aufnahme ist der poröse Zinkoxidteil sehr gut zu erkennen, dessen Schichtdicke 1,6 bis $2,2\ \mu\text{m}$ beträgt. Die poröse Schicht wächst von den darunter liegenden ITO-Nanofasern, die mit einer dichten Zinkoxidschicht ummantelt sind. Die Dicke dieser Schicht beträgt 1,4 bis $1,6\ \mu\text{m}$. Aus Abbildung 4-5 b wird ersichtlich, dass die Nanofasern von einer ca. 150-230 nm dicken kompakten Zinkoxidschicht ummantelt sind und das poröse Zinkoxid von dieser radial wächst, dieses jedoch im Wachstum durch die darunter liegenden ummantelten Nanofasern und wachsendes poröses Zinkoxid gestört wird. Im Inneren des 1,3 bis $1,4\ \mu\text{m}$ dicken Nanofasergeflechts befindet sich fast ausschließlich kompaktes Zinkoxid und nur noch sehr geringe Mengen porösen Zinkoxids, wie in Abbildung 4-5 c dargestellt ist. Im untersuchten Probenbereich waren keine ITO-Nanofasern vorhanden, die nicht von einer kompakten Schicht ummantelt waren. Dies deutet darauf hin, dass zwischen den ITO-Nanofasern untereinander sowie zum ITO/Glas-Substrat eine leitfähige Verbindung besteht, wodurch ein Stromfluss durch das gesamte Nanofasergeflecht möglich wird.

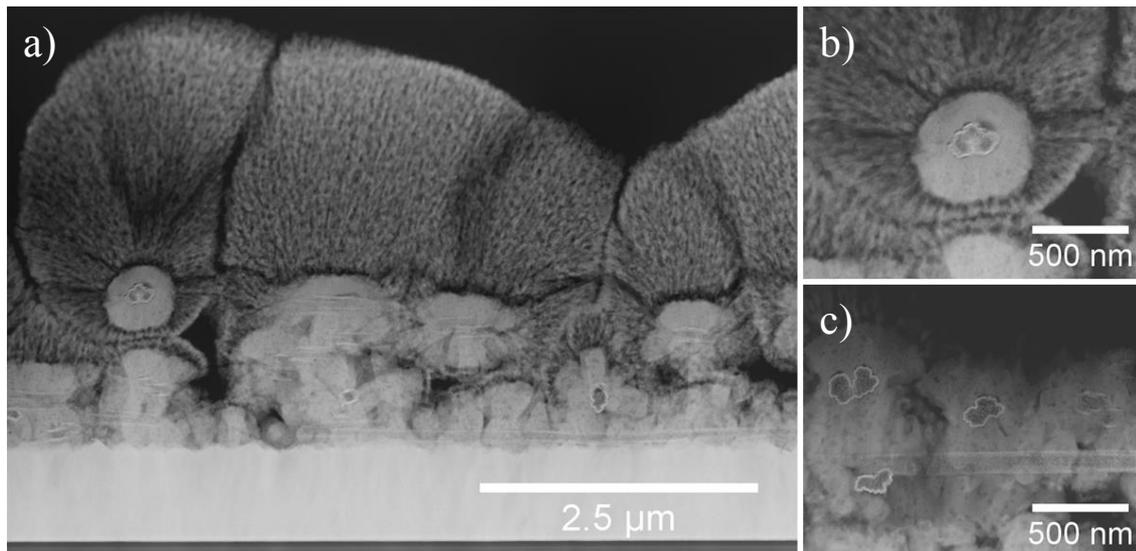


Abbildung 4-5. STEM-Dunkelfeld-Abbildung des Querschnitts eines elektrochemisch abgeschiedenen Zinkoxidfilms auf ITO-Nanofasern (a), ummantelte ITO-Nanofasern aus dem oberen (b) und mittleren Teil des Geflechts (c).

Von der in Abbildung 4-5 b dargestellten mit Zinkoxid ummantelten ITO-Nanofaser wurde eine kombinierte TEM/EDXS-Analyse durchgeführt, um genauere Informationen über die Menge an kompaktem und porösem Zinkoxid, das die Nanofaser ummantelt, zu erhalten. Die STEM Abbildung der ummantelten ITO-Nanofaser ist in Abbildung 4-6 zusammen mit den Elementverteilungen des Zinks und Indiums, gemessen anhand der $Zn K_{\alpha 1}$ bzw. $In L_{\alpha 1}$ Röntgenstrahlungsintensität, dargestellt. In letzterer ist eindeutig die ITO-Nanofaser in der Mitte ersichtlich. In der Zinkverteilung spiegelt sich die 150 bis 230 nm dicke kompakte Zinkoxidschicht deutlich durch eine hohe Signalintensität wider. Die umgebende poröse Schicht ist durch die niedrigere Signalintensität zu erkennen. Die STEM-Dunkelfeld-Abbildung zeigt sehr gut, dass die ITO-Nanofaser vollständig von einer kompakten Schicht aus Zinkoxid umgeben ist.

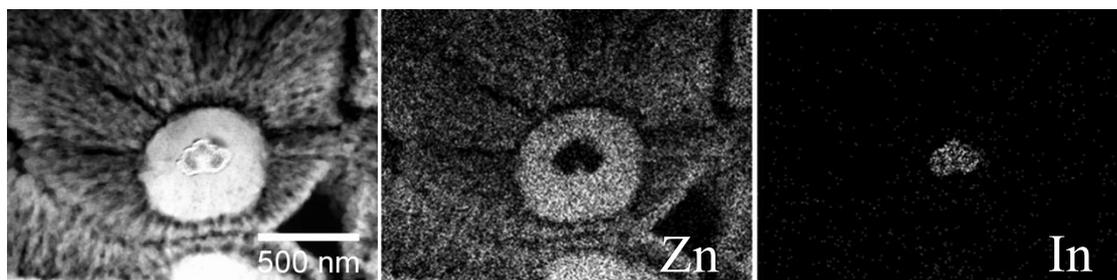


Abbildung 4-6. STEM-Dunkelfeld-Abbildung einer einzelnen ITO-Nanofaser beschichtet mit Zinkoxid und der zugehörigen Zink- und Indium-Elementverteilung aus der EDXS-Analyse.

Um die Orientierung des Zinkoxids genauer zu untersuchen, wurden von der in Abbildung 4-5 b gezeigten ITO-Nanofaser HR-TEM-Abbildungen angefertigt. Diese sind in Abbildung 4-7 dargestellt. Bei Abbildung 4-7 a handelt es sich um die HR-TEM-Hellfeld-Abbildung und bei den Abbildungen b-d um deren Dunkelfeld-Abbildungen.

In den Dunkelfeld-Abbildungen werden verschiedene Bereiche der Zinkoxidkristalle in unterschiedlichem Maße angeregt, was durch ihre unterschiedliche Helligkeit zu erkennen ist. Dies weist darauf hin, dass unterschiedliche kristallographische Orientierungen im nanoporösen Zinkoxid vorliegen.

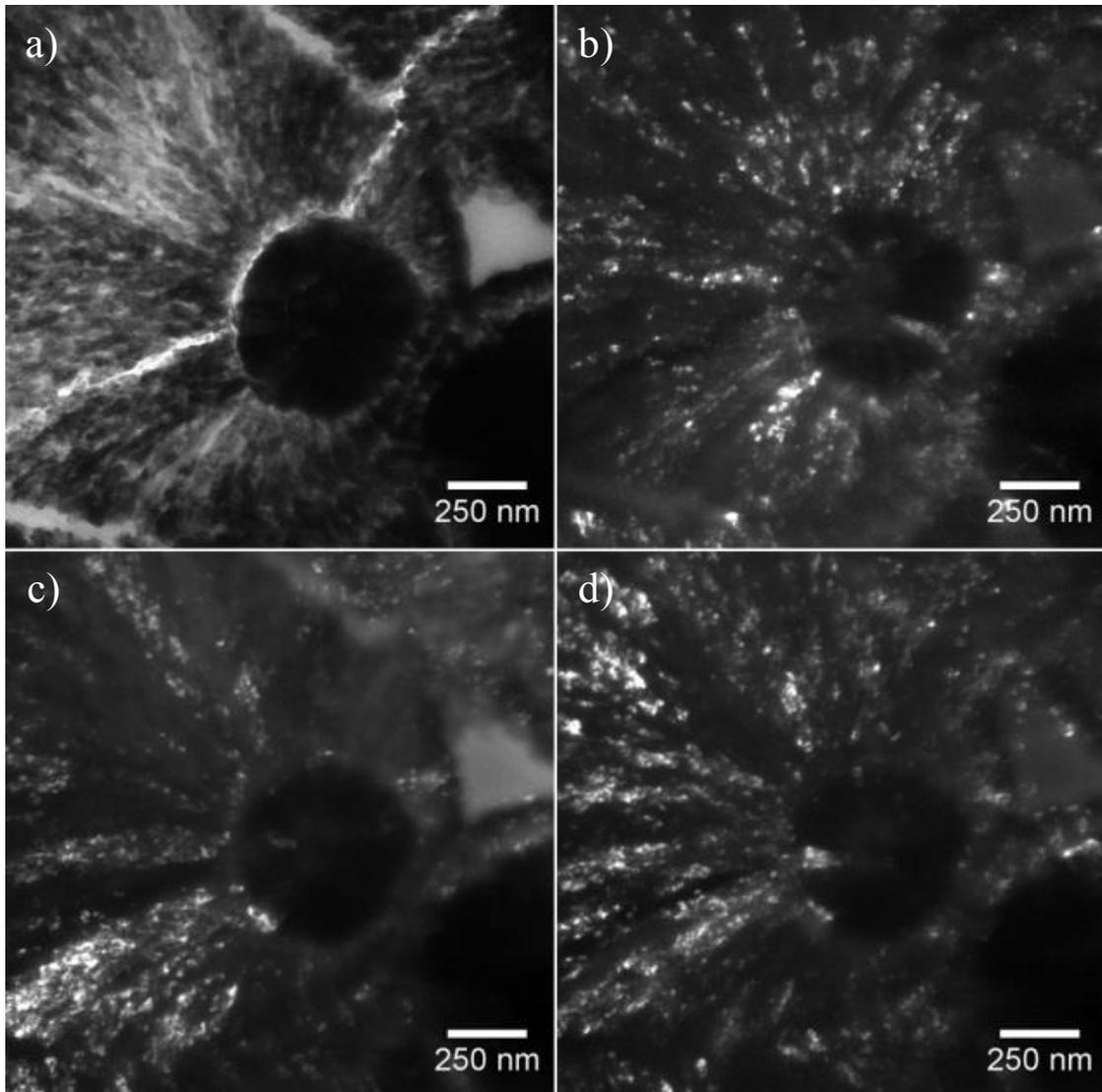


Abbildung 4-7. HR-TEM-Hellfeld-Abbildung der ummantelten ITO-Nanofaser (a) und unterschiedlich angeregte Zinkoxidkristalle in deren HR-TEM-Dunkelfeld-Abbildung (b-d).

Zur näheren Untersuchung der Orientierung des Zinkoxids um die Nanofaser wurden Feinbereichselektronenbeugungsbilder an drei Probenstellen aufgenommen. Die Bereiche, in denen der Elektronenstrahl gebeugt wurde, sind in der TEM-Abbildung in Abbildung 4-8 markiert. Die drei erhaltenen Beugungsbilder unterscheiden sich sehr deutlich voneinander. Typischerweise wächst Zinkoxid bei der elektrochemischen Abscheidung vom Substrat bevorzugt in Richtung der c -Achse [39,40,42], diese ist in Form der gestrichelten Linie in den Feinbereichselektronenbeugungsbildern eingezeichnet. Im SAED01 des ersten Bereichs ist das Beugungsmuster sehr gut zu erkennen. Die c -Achse des porösen Zinkoxidkristalls ist um ca. 20° gekippt, welches in Übereinstimmung mit

der in der TEM-Abbildung beobachteten Wachstumsrichtung des Kristalls ist. Die merkliche Verbreiterung der Punkte zeigt bereits, dass sich der poröse Kristall in seinem Wachstum leicht auffächert. In dem zweiten Beugungsbild ist die c-Achse des Zinkoxidkristalls nur teilweise zu erkennen, liegt aber horizontal in der Ebene, in Übereinstimmung mit dem Wachstum des Kristalls in Richtung der c-Achse von der ITO-Nanofaser aus. Im dritten Beugungsbild ist die c-Achse des Kristalls nicht mehr zu erkennen (sie sollte jedoch in ähnlichem Winkel wie im SAED01 nach oben links zeigen). Dies zeigt sehr anschaulich, dass sich die Orientierung des porösen Zinkoxidkristalls um die ITO-Nanofaser sehr deutlich ändert und dass das Zinkoxid radial von der Nanofaser aus wächst.

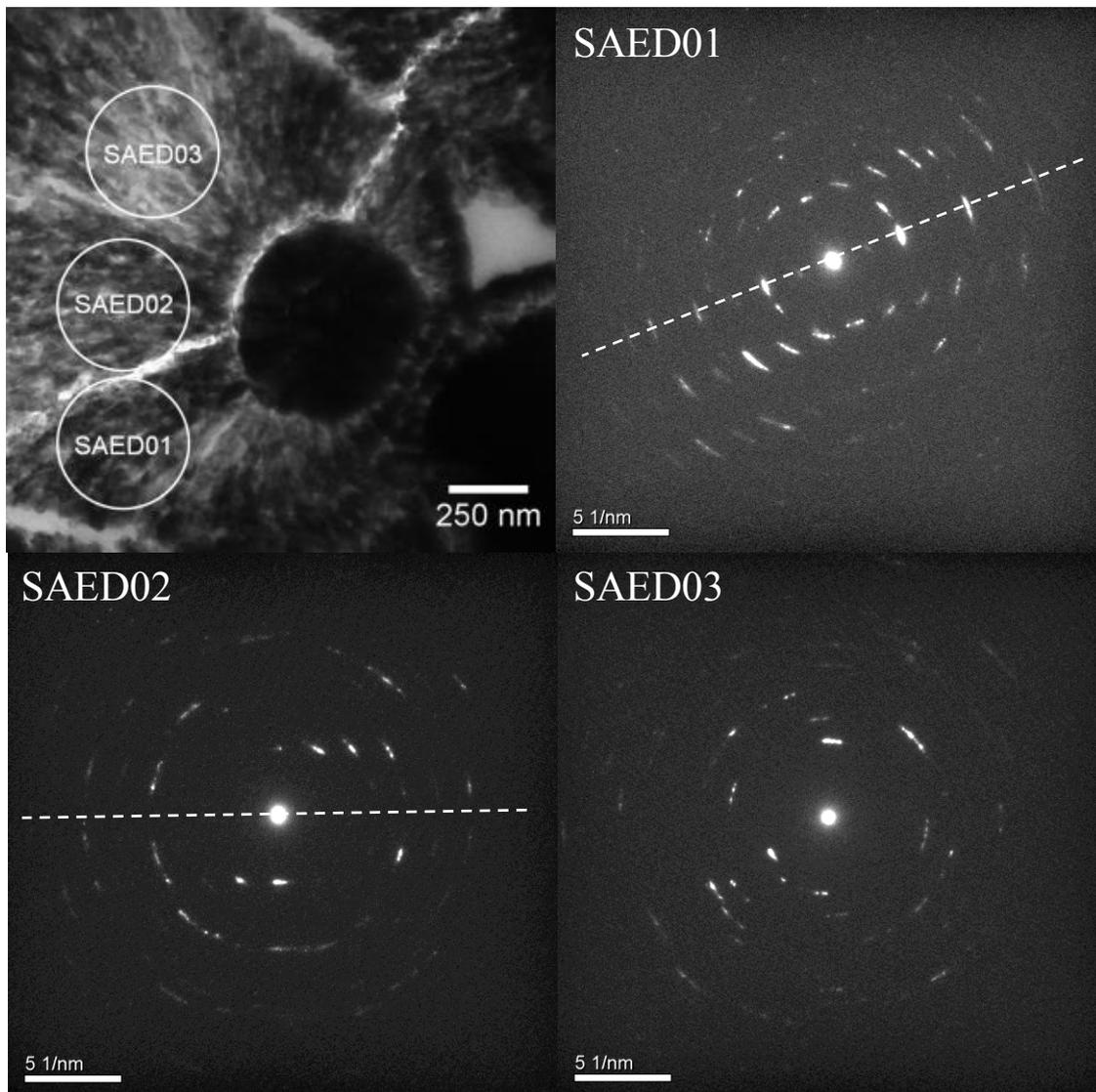


Abbildung 4-8. HR-TEM-Hellfeld-Abbildung mit markierten Probenstellen, an denen die Feinbereichselektronenbeugungsbilder SAED01-03 aufgenommen wurden.

Von den porösen Zinkoxidfilmen wurde jeweils ein Röntgendiffraktogramm auf ITO-Nanofasern und auf dem FTO/Glas-Substrat aufgenommen, dargestellt in Abbildung 4-9. Als Referenz dient das Zinkoxid in der hexagonalen Wurtzitstruktur [144] aus der Datenbank des *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS). Die

relativen Intensitäten der Röntgenreflexe sind in Tabelle 4-1 aufgetragen. Die Reflexe sind eindeutig entweder denen des Zinkoxids oder des Zinn(IV)-oxids des FTO/Glas-Substrates zuzuordnen. Es sind keine Reflexe zu beobachten, die dem Indium(III)-oxid der ITO-Nanofaser zuzuordnen wären, vermutlich wegen ihres verhältnismäßig geringen Anteils am Film und ihrer Lage im unteren Teil des Films. Aufgrund der in den TEM-Abbildungen beobachteten unterschiedlichen Orientierung der Zinkoxidkristalle um die ITO-Nanofasern wäre zu erwarten, dass sich die Intensität der Reflexe gegenüber dem Film ohne Nanofasern ändert. Jedoch tritt der entgegengesetzte Effekt auf: Die Intensität der (002)-Ebene des Zinkoxids ist bei dem Film mit Nanofasern etwas höher als bei den reinen Zinkoxidfilmen. Die oberflächliche Orientierung der Nanofaserfilme ist höher als bei den Filmen ohne Nanofasern. Das Überbleiben des starken Reflexes der (002)-Ebene resultiert aus dem abgebrochenen Wachstum aller anderen Orientierungen außer der der c-Achse orthogonal zum Substrat, wie es in den TEM-Abbildungen in Abbildung 4-5 a zu erkennen war.

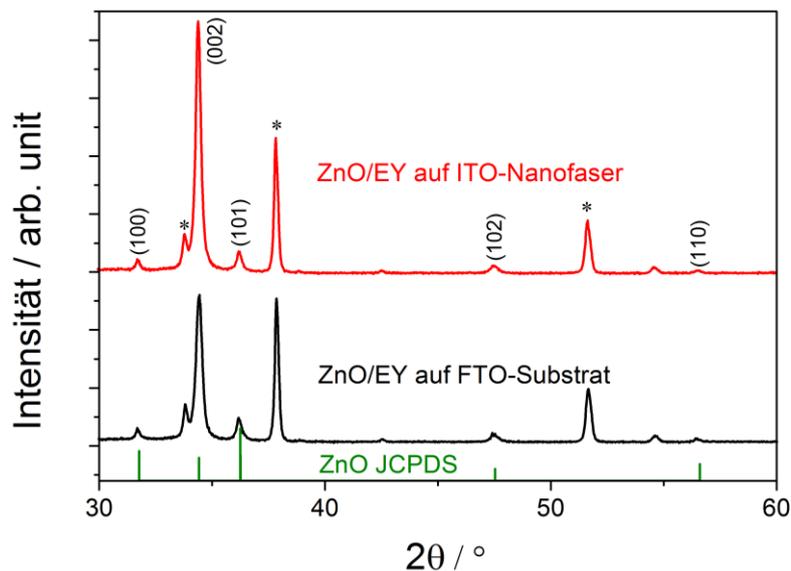


Abbildung 4-9. Röntgendiffraktogramme poröser Zinkoxidfilme auf ITO-Nanofasern (rot) bzw. auf FTO/Glas-Substrat (schwarz), als Referenz Zink(II)-oxid aus der JCPDS-Datenbank (grün). Die durch Asteriske markierten Reflexe resultieren vom Zinn(IV)-oxid des FTO/Glas-Substrats.

Tabelle 4-1. Vergleich der relativen Intensitäten (jeweils bezogen auf den intensivsten Peak, dessen Intensität = 100 % gesetzt wurde) der Röntgenreflexe der porösen Zinkoxidfilme mit und ohne ITO-Nanofasern.

poröser Zinkoxidfilm	relative Intensität des Reflexes (%)				
	(100)	(002)	(101)	(102)	(110)
ohne ITO-Nanofasern	9	100	16	6	2
mit ITO-Nanofasern	6	100	9	3	1

Elektronenmikroskopische Untersuchung der Zinkoxidabscheidung auf ATO-Nanofasern

Das Zinkoxidwachstum wurde, wie bei den ITO-Nanofasern, nach Abscheidung der kompakten Schicht über zehn Minuten und der porösen Schicht über dreißig Minuten im REM untersucht. Die erhaltenen Aufnahmen sind in Abbildung 4-10 dargestellt. Analog zu den ITO-Nanofasern kann ebenfalls bei den ATO-Nanofasern eine inhomogene Zinkoxidabscheidung beobachtet werden. Im Gegensatz zu den ITO-Nanofasern sind die ATO-Nanofasern in der Mitte des Films (Abbildung 4-10 a) von sehr kleinen und eher hexagonalen Zinkoxidkristallen umgeben. Diese Zinkoxidkristalle weisen zunächst keine erkennbare Porosität auf. Dies wäre für elektrochemisch abgeschiedenes Zinkoxid mit EY als Porenbildner aber untypisch und wurde (noch) nicht beobachtet. Auf der rechten Seite des Films (Abbildung 4-10 b) sind die ATO-Nanofasern dagegen von einer $\sim 1,5 \mu\text{m}$ dicken porösen Zinkoxidschicht umgeben. Jedoch weist die poröse Schicht deutliche Grenzen zwischen den einzelnen porösen Kristallen auf. Dies lässt sich, wie bei den ITO-Nanofasern, durch das inhomogene Anströmungsprofil erklären. Dabei erfährt die rechte Seite des Films durch das Rühren der Lösung eine starke Anströmung, während beim restlichen Film primär die Rückseite angeströmt wird und es auf der Seite, auf der das Nanofasergeflecht ist, zu Verwirbelungen kommt. Dadurch wird in der Mitte des Films (und der linken Seite) weniger EY angeliefert, das zusammen mit dem Zinkoxid abgeschieden werden kann, als auf der rechten Seite.

Insgesamt deuten diese Beobachtungen darauf hin, dass sich das Abscheidungsverhalten auf den ATO-Nanofasern von dem der ITO-Nanofasern unterscheidet.

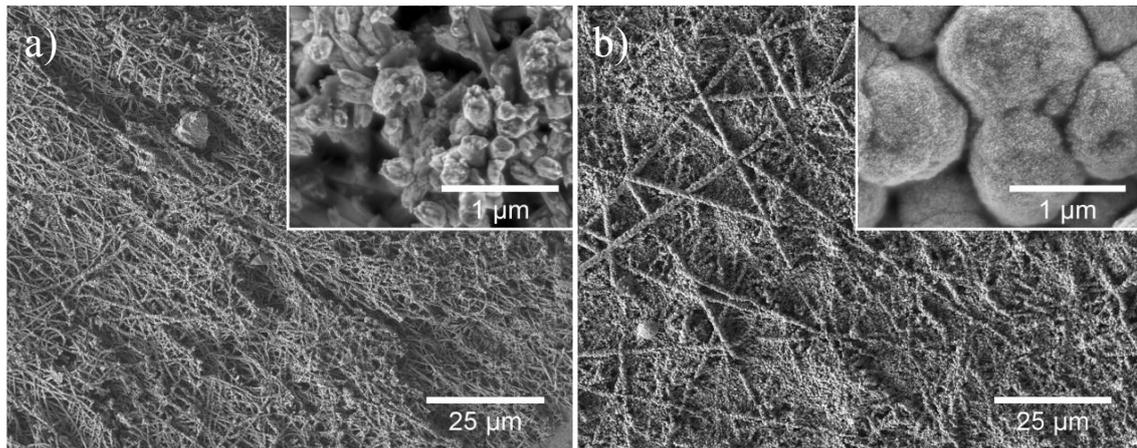


Abbildung 4-10. REM-Abbildungen der Mitte (a) und der rechten Seite (b) eines ATO-Nanofaserfilms nach Abscheidung einer kompakten und einer porösen Schicht über zehn bzw. dreißig Minuten. In der eingesetzten Abbildung ist jeweils eine hochaufgelöste Aufnahme der Probenstelle dargestellt.

Die transmissionsmikroskopische Untersuchung des Querschnitts der rechten Probenstelle ist in Form von STEM-Dunkelfeld-Aufnahmen in Abbildung 4-11 dargestellt. Ähnlich wie bei den ITO-Nanofasern sind auch hier wieder zwei unterschiedliche Bereiche zu erkennen: die obere Schicht, in der das poröse Zinkoxid ca. 2 µm hoch gewachsen ist, und das darunter liegende ca. 5 µm hohe ATO-Nanofasergeflecht, in dem ebenfalls Zinkoxid wächst. In Abbildung 4-11 c ist exemplarisch eine beschichtete ATO-Nanofaser abgebildet. Im Vergleich zu den ITO-Nanofasern ist jedoch nur eine poröse Schicht zu erkennen, aber keine kompakte Zinkoxidschicht. Im Inneren des Geflechts der ATO-Nanofasern wurde das Zinkoxid, wie Abbildung 4-11 d zeigt, sehr inhomogen abgeschieden. Die ATO-Nanofasern liegen teilweise komplett frei, oder es wachsen nur wenige hexagonale, aber poröse Zinkoxidkristalle von den Nanofasern aus. Dies ist zum einen durch die schlechtere spezifische Leitfähigkeit der ATO-Nanofasern gegenüber den ITO-Nanofasern zu erklären, zum anderen lassen die nicht beschichteten Nanofasern darauf schließen, dass die ATO-Nanofasern untereinander unzureichend kontaktiert sind.

Dieser Unterschied wird noch deutlicher im Abscheidungsverhalten beim Vergleich der STEM-Dunkelfeld-Aufnahme (Abbildung 4-11 a) mit dem Querschnitt einer Probenstelle, die sich außerhalb des Nanofasergeflechts befindet (Abbildung 4-11 b). Außerhalb des Nanofasergeflechts ist auf der ITO-Schicht eine 400 bis 500 nm dicke Schicht aus kompakten Zinkoxidkristallen, von denen aus die 3,4 bis 3,6 µm dicke poröse Schicht wächst. Somit bildet sich eindeutig eine kompakte Zinkoxidschicht auf dem ITO/Glas-Substrat aus, während es auf den ATO-Nanofasern nicht dazu kommt.

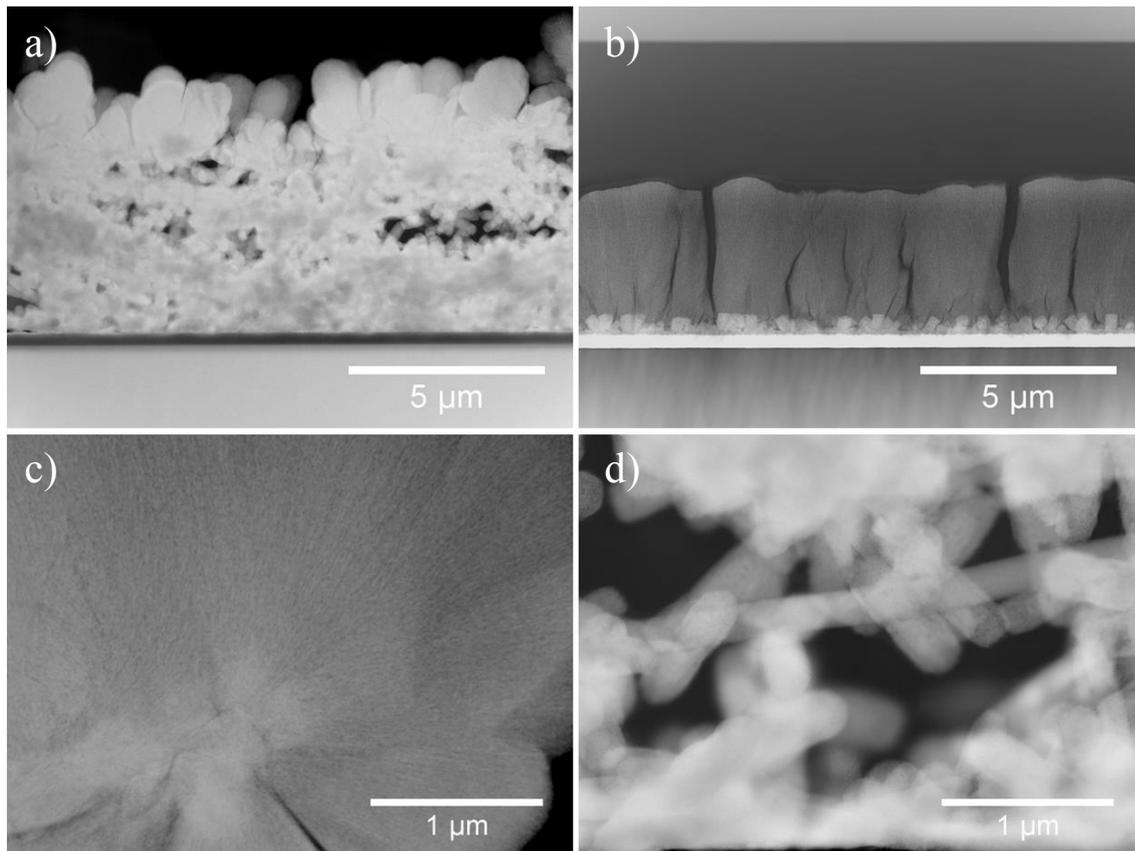


Abbildung 4-11. STEM-Dunkelfeld-Abbildungen des Querschnitts eines elektrochemisch abgeschiedenen Zinkoxidfilms auf ATO-Nanofasern (a) und auf einem flachen ITO/Glas-Substrat desselben Films ohne Nanofasern (b). Hochoaufgelöste Abbildung einer mit porösem Zinkoxid ummantelten Nanofaser aus dem oberen Teil des Geflechts (c) und einer nicht beschichteten Nanofaser aus dem mittleren Teil des Geflechts (d).

Wie bei den ITO-Nanofasern wurde auch von der ummantelten ATO-Nanofaser eine EDXS-Analyse durchgeführt. In Abbildung 4-12 sind die STEM-Dunkelfeld-Abbildung und die dazugehörigen Elementverteilungen des Zinks und Zinns, gemessen anhand der $Zn K_{\alpha 1}$ und $Sn L_{\alpha 1}$ Röntgenstrahlungsintensität, dargestellt. Im Gegensatz zu der ITO-Nanofaser sind in der Zinkverteilung um die ATO-Nanofaser herum keine Unterschiede zu beobachten. Dies belegt eindeutig die Abwesenheit der kompakten Schicht, die die Rückreaktion der Elektronen unterdrücken soll.

Die Abwesenheit der kompakten Zinkoxidschicht lässt darauf schließen, dass auf dem ATO vor Zugabe des EYs keine Abscheidung von Zinkoxid stattfindet, sondern lediglich auf dem ITO/Glas-Substrat. Nach Zugabe von EY zur Abscheidungslösung wird ebenfalls die Abscheidung auf der ATO-Nanofaser begünstigt. Eine mögliche Erklärung ist die bekannte katalytische Wirkung des EYs, die bei der Abscheidung von Zinkoxid dessen Abscheidung beschleunigt [94]. Des Weiteren erklärt die Abwesenheit der kompakten Schicht zusammen mit dem bereits erwähnten geringeren Durchmesser der ATO-Nanofaser den geringeren Durchmesser der beschichteten ATO-Nanofasern im Vergleich zu den ITO-Nanofasern, der in Abbildung 4-10 b beobachtet wurde.

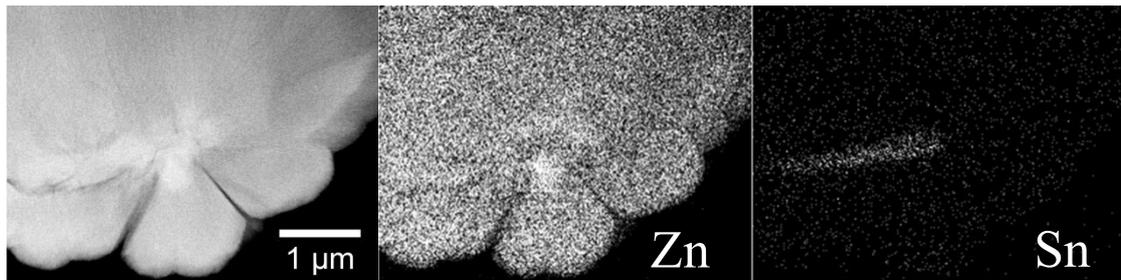


Abbildung 4-12. STEM-Dunkelfeld-Abbildung einer einzelnen ATO-Nanofaser, beschichtet mit Zinkoxid und der zugehörigen Zink- und Zinn-Elementverteilung aus der EDXS-Analyse.

Einfluss der ATO-Nanofasern auf die Leistungsfähigkeit der Zinkoxid-Farbstoffsolarzellen

In Abbildung 4-13 sind jeweils die gemessenen U - J -Kurven der mit D149 sensibilisierten Zinkoxidfilme mit und ohne ATO-Nanofasern, die ansonsten unter identischen Bedingungen abgeschieden wurden, dargestellt. Die Kenndaten der beiden Farbstoffsolarzellen sind Tabelle 4-2 zu entnehmen. Die Kurzschlussstromdichte J_{SC} der Zellen mit Nanofasern fällt mit $10,65 \text{ mA cm}^{-1}$ um $0,3 \text{ mA cm}^{-1}$ etwas höher aus, die Leerlaufspannung U_{OC} liegt um 10 mV niedriger (598 mV). An dem sehr flachen Anstieg der Kurve bei hohen Spannungen ist jedoch zu erkennen, dass der Gesamtwiderstand der Zelle mit Nanofasern sehr hoch ist, was zu einem deutlich schlechteren Füllfaktor FF von 36% gegenüber 49% sowie der um 10 mV geringeren Leerlaufspannung U_{OC} und damit zu einem deutlich geringeren Wirkungsgrad η von $2,27 \%$ gegenüber $3,03 \%$ führt.

Tabelle 4-2. Vergleich der Kurzschlussstromdichte J_{SC} , der Leerlaufspannung U_{OC} , des Füllfaktors FF und des Wirkungsgrades η in Farbstoffsolarzellen mit und ohne ATO-Nanofasern.

	J_{SC} / mA cm^{-2}	U_{OC} / mV	FF / %	η / %
mit ATO-Nanofasern	10,7	598	36	2,27
ohne ATO-Nanofasern	10,3	607	49	3,03

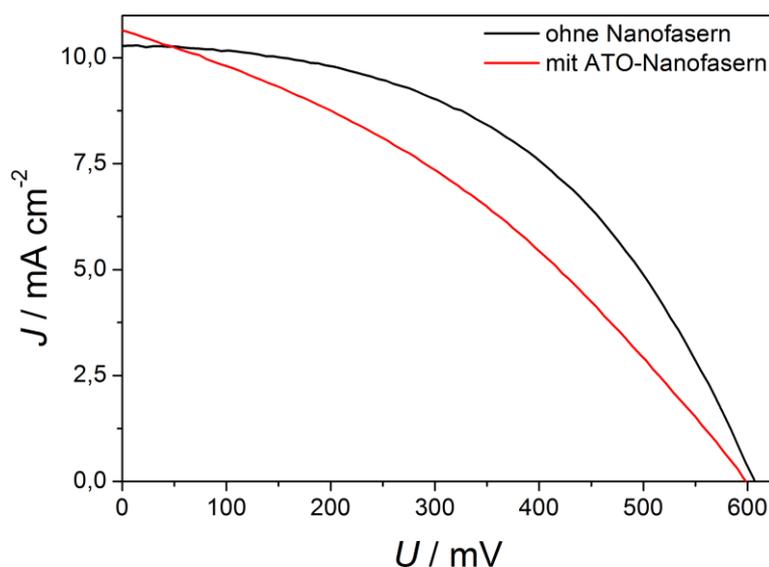


Abbildung 4-13. Vergleich der U - J -Kurven D149 sensibilisierter nanoporöser Zinkoxidfilme mit ATO-Nanofasern (—) und ohne ATO-Nanofasern (—). Die kompakte Schicht wurde über zehn Minuten und die poröse Schicht über dreißig Minuten abgeschieden.

Aufgrund der Tatsache, dass es bei ATO-Nanofasern nicht zu der gewünschten Abscheidung einer kompakten Zinkoxidschicht kam, die notwendig ist, um die Rückreaktion der Elektronen von der Nanofaser zum Elektrolyten in der arbeitenden Farbstoffsolarzelle zu unterdrücken, was dazu führte, dass der Gesamtwiderstand der Farbstoffsolarzelle mit ATO-Nanofasern in der arbeitenden Zelle gegenüber der Zelle ohne Nanofasern deutlich erhöht wurde, wurden die weiteren Untersuchungen an den ITO-Nanofasern durchgeführt.

Ermittlung der optimalen Abscheidungsdauer des Zinkoxids auf die ITO-Nanofasern

Die Abscheidungsdauer der kompakten Zinkoxidschicht wurde zwischen fünf und fünfzehn Minuten variiert, um die blockierende Wirkung dieser Schicht zu untersuchen. Dabei wurde die Abscheidungsdauer der porösen Zinkoxidschicht konstant bei dreißig Minuten gehalten, um eine vergleichbare Schichtdicke zu erhalten. Die von diesen Farbstoffsolarzellen gemessenen U - J -Kurven sind in Abbildung 4-14 und die daraus erhaltenen Kenndaten in Tabelle 4-3 dargestellt. Die höchsten Werte für Leerlaufspannung U_{OC} , Kurzschlussstromdichte J_{SC} und Wirkungsgrad η werden nach einer Abscheidungsdauer von zehn Minuten der kompakten Schicht erreicht. Nach fünf Minuten ist die kompakte Schicht noch nicht vollständig ausgebildet, wodurch es zu Verlusten der photogenerierten Elektronen durch die Rückreaktion von den ITO-Nanofasern oder vom FTO-Rückkontakt zum Elektrolyten kommt, welches zu einer niedrigeren Leerlaufspannung U_{OC} und Kurzschlussstromdichte J_{SC} führt. Mit steigender Abscheidungs-

dauer von mehr als zehn Minuten sinken U_{OC} und J_{SC} und damit verbunden ebenfalls der Wirkungsgrad η trotz steigendem Füllfaktor FF wieder ab. Dies ist auf die steigende Schichtdicke der kompakten Zinkoxidschicht zurückzuführen. Zwischen den Nanofasern wird immer mehr Platz durch das kompakte Zinkoxid eingenommen. Somit ist kaum mehr Raum für das poröse Zinkoxid, wodurch es fast nur noch in einer Schicht oberhalb des ITO-Nanofasergeflechtes wachsen kann, die daher entsprechend dicker wird. Dadurch wird wiederum der Weg, den die photogenerierten Elektronen in dieser porösen Zinkoxidschicht durch Diffusion zurücklegen müssen, im Durchschnitt verlängert. Weiterhin müssen fast alle Elektronen die Schicht mit den ITO-Nanofasern vollständig durchqueren, was ebenfalls zu einer Verlängerung der Transportzeit führt, wie im Vergleich der Zellen mit und ohne Nanofasern (siehe Seite 83) noch gezeigt wird.

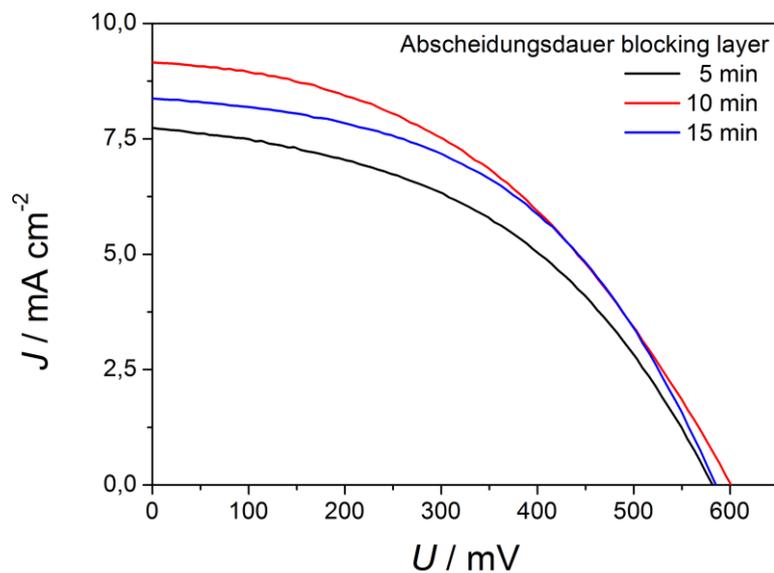


Abbildung 4-14. Vergleich der U - J -Kurven D149 sensibilisierter nanoporöser Zinkoxidfilme auf ITO-Nanofasern mit kompakten Zinkoxidschichten, die über fünf (—), zehn (—) und fünfzehn (—) Minuten abgeschieden wurden. Die nanoporöse Schicht wurde jeweils über dreißig Minuten abgeschieden.

Tabelle 4-3. Vergleich der Kurzschlussstromdichte J_{SC} , der Leerlaufspannung U_{OC} , des Füllfaktors FF und des Wirkungsgrades η in Farbstoffsolarzellen mit unterschiedlichen Abscheidungsauern der kompakten Zinkoxidschicht.

Abscheidungsdauer der kompakten Schicht / min	J_{SC} / mA cm^{-2}	U_{OC} / mV	FF / %	η / %
5	7,7	582	45	2,04
10	9,2	601	44	2,41
15	8,4	586	48	2,36

Im nächsten Schritt wurde, auf Grundlage der optimalen Abscheidungsdauer von zehn Minuten für das kompakte Zinkoxid, die Abscheidungsdauer des porösen Zinkoxids zwischen zehn und 45 Minuten variiert, um den Photostrom zu optimieren. Die gemessenen U - J -Kurven sind in Abbildung 4-15 und die sich daraus ergebenden Kenndaten in Tabelle 4-4 dargestellt. Mit steigender Abscheidungsdauer bis zu dreißig Minuten steigen ebenfalls die Werte der Leerlaufspannung U_{OC} , der Kurzschlussstromdichte J_{SC} und des Wirkungsgrades η . Bei längerer Abscheidungsdauer sinken diese dann aber wieder. Wie erwartet steigt die Kurzschlussstromdichte durch die sich erhöhende Oberfläche der porösen Schicht und der dadurch erhöhten Farbstoffbeladung an D149 (siehe Anhang Kapitel 7.1.1), womit durch die dadurch erhöhte Elektronendichte im Zinkoxidfilm auch die Leerlaufspannung U_{OC} steigt.

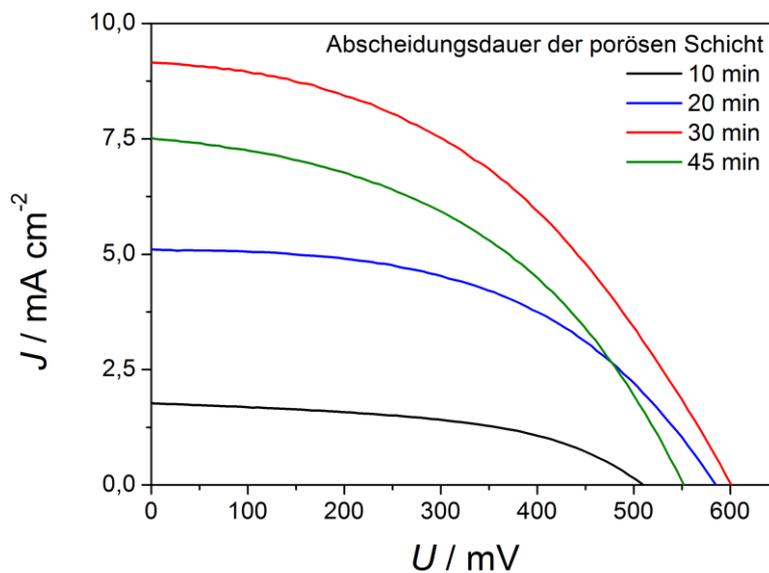


Abbildung 4-15. Vergleich der U - J -Kurven D149 sensibilisierter nanoporöser Zinkoxidfilme auf ITO-Nanofasern mit nanoporösen Schichten abgeschieden in zehn (—), zwanzig (—), dreißig (—) und 45 Minuten (—), die kompakte Zinkoxidschicht wurde jeweils über zehn Minuten abgeschieden.

Tabelle 4-4. Vergleich der Kurzschlussstromdichte J_{SC} , der Leerlaufspannung U_{OC} , des Füllfaktors FF und des Wirkungsgrades η in den Farbstoffsolarzellen mit unterschiedlichen Abscheidungsauern der nanoporösen Schicht.

Abscheidungsdauer der nanoporösen Schicht / min	J_{SC} / mA cm^{-2}	U_{OC} / mV	FF / %	η / %
10	1,9	507	46	0,45
20	5,2	593	51	1,56
30	9,2	601	44	2,41
45	7,5	552	45	1,86

Dass die Werte bei noch höheren Abscheidungsauern und damit noch höherer Schichtdicke der porösen Schicht wieder sinken, ist ein bekanntes Phänomen, das durch die sinkende Elektronensammelleffizienz aus den äußeren Bereichen des Films erklärt werden kann [145].

Vergleich von Farbstoffsolarzellen mit und ohne ITO-Nanofasern

Die Zellen mit dem höchsten erreichten Wirkungsgrad von 2,41 % (zehn Minuten kompakte und dreißig Minuten poröse Zinkoxidschicht) wurden mit Zellen verglichen, die unter identischen Abscheidungsbedingungen auf flachen FTO/Glas-Substraten ohne ITO-Nanofasern hergestellt wurden, um den Effekt der ITO-Nanofasern auf die photovoltaische Leistungsfähigkeit der Farbstoffsolarzellen zu eruieren. Die gemessenen U - J -Kurven sind in Abbildung 4-16 und die daraus erhaltenen Kenndaten in Tabelle 4-5 dargestellt. Die Leerlaufspannung U_{OC} der beiden Farbstoffsolarzellen ist mit 600 mV nahezu identisch. Jedoch weisen die Zellen mit ITO-Nanofasern eine geringere Kurzschlussstromdichte J_{SC} und einen geringeren Füllfaktor FF auf. Somit sinkt durch die Anwesenheit der Nanofasern der Wirkungsgrad η von 3,03 auf 2,41 %. Die geringere Kurzschlussstromdichte der Zellen mit Nanofasern kann zum einen durch eine geringere Farbstoffbeladung von 17,9 nmol cm⁻² im Vergleich zu 19,5 nmol cm⁻² ohne Nanofasern und damit verbunden einer geringeren Oberfläche des porösen Zinkoxidfilms erklärt werden. Auch der erhöhte Gesamtwiderstand der Zellen mit Nanofasern, der sich in dem geringeren Anstieg der Steigung in der U - J -Kurve, beginnend bei U_{OC} , widerspiegelt, führt zu einem geringeren Füllfaktor FF , wodurch der Wirkungsgrad verringert wird.

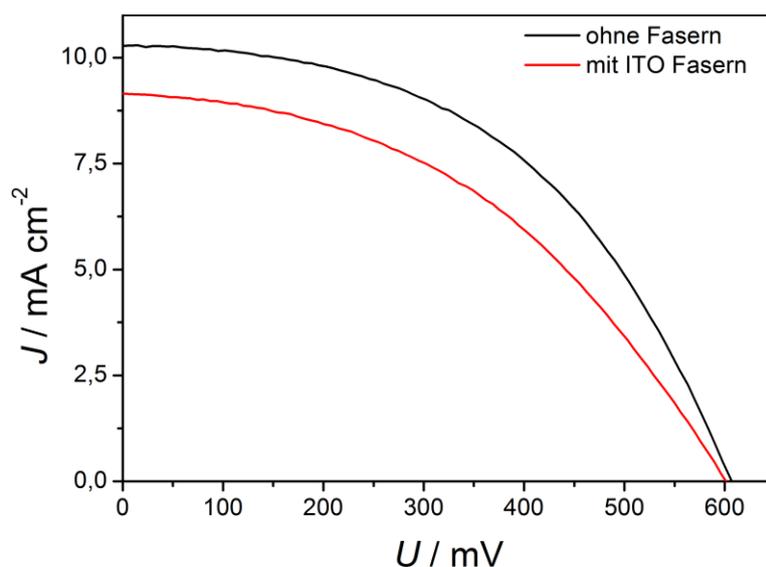


Abbildung 4-16. Vergleich der U - J -Kurven D149 sensibilisierter nanoporöser Zinkoxidfilme mit ITO-Nanofasern (—) und ohne ITO-Nanofasern (—).

Tabelle 4-5. Vergleich der Kurzschlussstromdichte J_{SC} , der Leerlaufspannung U_{OC} , des Füllfaktors FF und des Wirkungsgrades η in Farbstoffsolarzellen mit und ohne ITO-Nanofasern.

	J_{SC} / mA cm^{-2}	U_{OC} / mV	FF / %	η / %
mit ITO-Nanofasern	9,2	601	44	2,41
ohne ITO-Nanofasern	10,3	607	49	3,03

Der Befund, dass der Gesamtwiderstand der Zellen durch die Nanofasern erhöht wird, widerspricht der ursprünglichen Erwartung, dass durch die ITO-Nanofasern der Elektronentransport verbessert wird. Um herauszufinden, warum die Zellen mit Nanofasern sogar schlechter sind als Zellen ohne Nanofasern, wurden der Elektronentransport und die Lebensdauer der Elektronen von beiden Zelltypen im Vergleich mittels intensitätsmodulierter Photostrom- und Photospannungsspektroskopie (IMVS und IMPS) untersucht. Die mittels IMVS und IMPS gemessenen Nyquist-Plots sind in Abbildung 4-17 dargestellt. Die Frequenzminima f_{min} der Halbkreise, die daraus bestimmten Elektronentransportzeiten τ_d (aus IMPS) und Elektronenlebenszeiten τ_n (aus IMVS) sowie die daraus berechnete Elektronensammeleffizienz η_{coll} sind in Tabelle 4-6 dargestellt. Die Lebensdauer τ_n der Elektronen ist in beiden Zelltypen annähernd identisch, was darauf hindeutet, dass die Ummantelung der Nanofasern mit der kompakten Zinkoxidschicht ihre blockierende Funktion erfüllt und die Rückreaktion der Elektronen trotz der deutlich erhöhten Oberfläche des ITOs unterdrückt. Jedoch steigt in Anwesenheit der ITO-Nanofasern die Transportzeit τ_d der Elektronen um einen Faktor von fünf an. Dies zeigt eindeutig, dass die Nanofasern den Elektronentransport deutlich verlangsamen, obwohl ihre Leitfähigkeit im Vergleich zu Zinkoxid höher ist (ITO-Nanofaser 5 S cm^{-1} , Zinkoxid $0,4 \text{ bis } 3 \text{ S cm}^{-1}$ [146]). Die höhere Elektronentransportzeit führt zu einer geringeren Elektronensammeleffizienz η_{coll} . Dies trägt, neben der geringfügig geringeren Farbstoffbeladung, zu einem niedrigeren Photostrom bei.

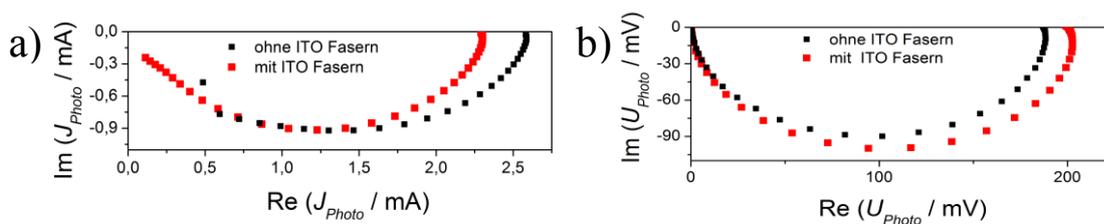


Abbildung 4-17. Nyquist-Plots aus den IMPS- (a) und IMVS-Messungen (b) der D149 sensibilisierten nanoporösen Zinkoxidfilme mit und ohne ITO-Nanofasern.

Tabelle 4-6. Frequenzminima f_{min} der Nyquist-Plots der IMPS- und IMVS-Messungen, die daraus resultierende Elektronentransportzeit τ_d , Elektronenlebensdauer τ_n und Elektronen-sammeleffizienz η_{coll} der Farbstoffsolarzellen mit und ohne ITO-Nanofasern.

	$f_{min}(\text{IMPS})$ / Hz	$f_{min}(\text{IMVS})$ / Hz	τ_d / ms	τ_n / ms	η_{coll} / %
ohne ITO-Nanofasern	1792	67	0,09	2,36	96,2
mit ITO-Nanofasern	337	76	0,47	2,11	77,6

Die Erklärung für den negativen Einfluss der ITO-Nanofasern auf den Elektronentransport liegt vermutlich in der Orientierung der Nanofasern. Die Nanofasern liegen parallel zum Rückkontakt. Da die Nanofasern zudem sehr lang sind und es wenige Schnittstellen zwischen den Fasern gibt, an denen die Elektronen zur nächst tiefer liegenden Nanofaser übergehen können, kommt es zu einer deutlichen Verlängerung der Transportwege.

Diese Interpretation wirft nun allerdings die Frage auf, warum dieser negative Einfluss noch nicht in der früheren Studie von Ostermann *et al.* mit elektrochemisch abgeschiedenem Titandioxid als Halbleiter [110] beobachtet wurde. Eine mögliche Erklärung liegt in den unterschiedlichen Eigenschaften des Elektronentransportes der beiden verwendeten Halbleiter. Bereits bekannt ist, dass die Elektronen im Zinkoxid eine höhere Mobilität besitzen als die im Titandioxid [147]. Die Elektronenmobilität von Zinkoxid beträgt $180 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [148], die Rutil-Modifikation, in der elektrochemisch abgeschiedenes Titandioxid vorliegt [149], weist hingegen nur eine Elektronenmobilität von $0,1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ auf [150]. Des Weiteren wurde gezeigt, dass der Diffusionskoeffizient der photogenerierten Elektronen in dem elektrochemisch abgeschiedenen, porösen Zinkoxid, wie es hier verwendet wurde, bedeutend höher ist als bei nanopartikulären Titandioxidfilmen und auch höher als bei nanopartikulären Zinkoxidfilmen [5]. Dies ist auf die Struktur des elektrochemisch abgeschiedenen Zinkoxids zurückzuführen, welches aus nanoporösen Einkristallen besteht und im Gegensatz zu nanopartikulären Filmen kaum Korngrenzen aufweist, wovon angenommen wird, dass diese den Elektronentransport verlangsamen. Dadurch wird deutlich, dass die Eigenschaften des Elektronentransportes in elektrochemisch abgeschiedenem Zinkoxid bereits sehr gut sind und durch den Einbau der ITO-Nanofasern nicht weiter verbessert werden können. Würden diese hingegen senkrecht stehen (wie z.B. Nanostäbchen), könnten die Nanofasern durchaus einen positiven Effekt erzielen. Die Nanofasern haben sogar einen negativen Einfluss auf das Wachstum des Zinkoxids, da es nun nicht mehr als großer poröser Einkristall vom Substrat aus wächst (siehe Abbildung 4-11 b), sondern ihr Wachstum durch die ITO-Nanofasern diffus ist (siehe Abbildung 4-5 a) und die Zinkoxidkristalle gegeneinander wachsen, wodurch neue Korngrenzen entstehen, die den Elektronentransport stören. Hingegen sind die ITO-Nanofasern bei Materialien mit deutlich schlechteren

Elektronentransporteigenschaften, wie bei Titandioxid, förderlich, da diese durch ihre höhere Leitfähigkeit den Nachteil der längeren Leitungspfade kompensieren können.

4.1.3 Schlussfolgerungen zu den TCO-Nanofaser-Farbstoffsolarzellen

Lediglich im Fall der elektrogesponnenen ITO-Nanofasern ist es möglich, elektrochemisch eine kompakte Zinkoxidschicht zum Unterdrücken der Rückreaktion der Elektronen, gefolgt von einer porösen Zinkoxidschicht, auf den Nanofasern abzuscheiden, allerdings nicht auf den ATO-Nanofasern. Die Zinkoxidfilme der nacheinander mit einer kompakten und einer porösen Zinkoxidschicht versehenen ITO-Nanofasern konnten erfolgreich in Farbstoffsolarzellen getestet werden. Diese zeigten jedoch im Vergleich zu identisch abgeschiedenen Zinkoxidfilmen ohne Nanofasern einen geringeren Wirkungsgrad. Die Untersuchung mittels IMPS und IMVS zeigte, dass die Elektronentransportzeit in den Zellen mit Nanofasern um den Faktor fünf erhöht ist, was eine deutliche Verlangsamung des Elektronentransports bedeutet. Diese Beobachtung steht im Gegensatz zu der Verbesserung, die bei nanopartikulären Titandioxidfilmen durch ATO-Nanofasern erzielt wurde. Der Grund für diesen Unterschied liegt in dem verwendeten Zinkoxid als Halbleiter, welches eine höhere Leitfähigkeit und Elektronenmobilität als Titandioxid besitzt. Das Zinkoxid ist durch die elektrochemische Abscheidung zudem einkristallin und bietet weniger Korngrenzen als das nanopartikuläre Titandioxid, wodurch das Zinkoxid bereits hervorragende Eigenschaften für den Elektronentransport besitzt. Diese Ergebnisse zeigen somit, dass es nicht möglich ist, den Elektronentransport durch die TCO-Nanofasern zu verbessern. Wäre die Ausrichtung der Nanofasern nicht waagrecht zum Substrat, wodurch der Elektronentransport verzögert wird, sondern perpendicular, zum Beispiel bei Nanostäben, könnten diese durchaus eine positive Auswirkung auf den Elektronentransport haben.

4.2 Mesoporöse ITO-Filme

Mesoporöse ITO-Filme wurden als eine weitere Art von nanostrukturierten Stromabnehmern für Farbstoffsolarzellen untersucht. Die Struktur und Eigenschaften dieser Filme werden im folgenden Unterkapitel 4.2.1 beschrieben. Die Untersuchung der Zinkoxidabscheidung in den mesoporösen ITO-Filmen und die anschließende Verwendung der Filme in Farbstoffsolarzellen werden für die einschichtigen Filme in Unterkapitel 4.2.2 beschrieben. Des Weiteren wurde versucht, die Schichtdicke der Filme durch mehrfaches Wiederholen des Beschichtungsvorgangs zu erhöhen. Die Eigenschaften der mehrschichtigen Filme sind Thema des Unterkapitels 4.2.3, die Zinkoxidabscheidung und Verwendung dieser mehrschichtigen Filme in Farbstoffsolarzellen des Unterkapitels 4.2.4.

4.2.1 Struktur und Eigenschaften der einschichtigen mesoporösen ITO-Filme

Die Kristallinität der mesoporösen ITO-Filme nach der Kalzination bei 500 °C wurde mittels XRD an der Universität Gießen von Dr. Till von Graberg untersucht. Die erhaltenen Röntgendiffraktogramme der mit PIB-PEO 3000 und PIB-PEO 20000 als porenbildende Template hergestellten ITO-Filme sind in Abbildung 4-18 dargestellt [117]. Die Untersuchung erfolgte jedoch nicht auf den sonst verwendeten ITO/Glas-Substraten, sondern auf Siliziumsubstraten, um nur ITO-Röntgenreflexe vom porösen ITO-Film zu erhalten. Die Röntgenreflexe des Siliziums [151] sind im Röntgendiffraktogramm durch Asteriske gekennzeichnet. ITO hat dieselbe Gitterstruktur wie reines Indium(III)-oxid, die Zinnatome ersetzen lediglich Indiumatome, wodurch das Beugungsmuster dem des Indium(III)-oxids entsprechen sollte. Die Lagen der drei weiteren deutlich sichtbaren Röntgenreflexe stimmen mit Literaturdaten der JCPDS-Datenbank für Indium(III)-oxid [152] überein, zum Vergleich sind diese in Abbildung 12 dargestellt. Da keine weiteren Röntgenreflexe vorliegen, liegen somit auch keine anderen Indiumoxidphasen oder durch das Zinn verursachte Fremdphasen wie Zinn(IV)-oxid vor (die Hauptpeaks würden bei 33,89 ° (101), 37,95 ° (200) und 51,78 ° (211) auftreten [153]). Das ITO liegt somit phasenrein in der Phase des Bixpyit-Strukturtyps vor.

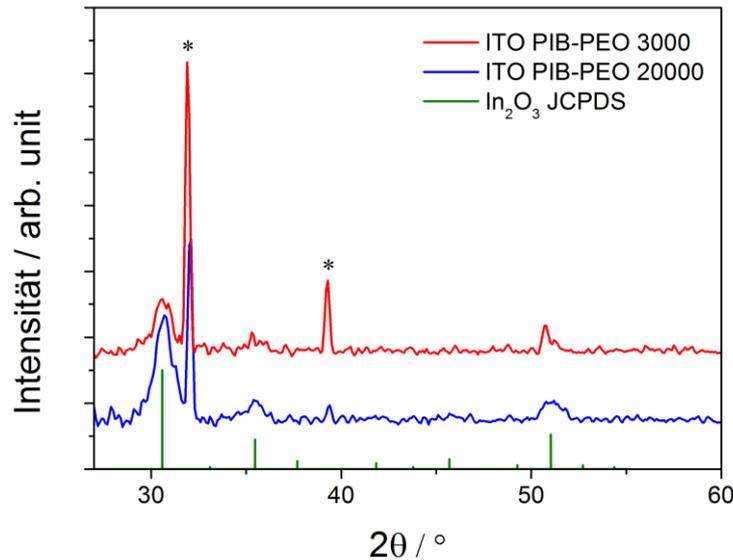


Abbildung 4-18. Röntgendiffraktogramme der mit PIB-PEO 3000 (rot) bzw. PIB-PEO 20000 (blau) hergestellten mesoporösen ITO-Filme [117] und als Referenz Indium(III)-oxid aus der JCPDS Datenbank (grün) [152]. Die durch Asteriske markierten Reflexe resultieren vom Siliziumsubstrat [151].

Die poröse Struktur der ITO-Filme wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. In Abbildung 4-19 sind REM-Abbildungen der Oberseiten der mit dem Blockcopolymer PIB-PEO 3000 und PIB-PEO 20000 hergestellten Filme dargestellt. Die mit PIB-PEO 3000 präparierten Filme (Abbildung 4-19 a) weisen eine relativ homogene Struktur mit wenigen Unregelmäßigkeiten auf. Die Poren, mit Porendurchmessern von 20 bis 25 nm und Dicke der Porenwände von ca. 8 und 10 nm, erscheinen annähernd rund.

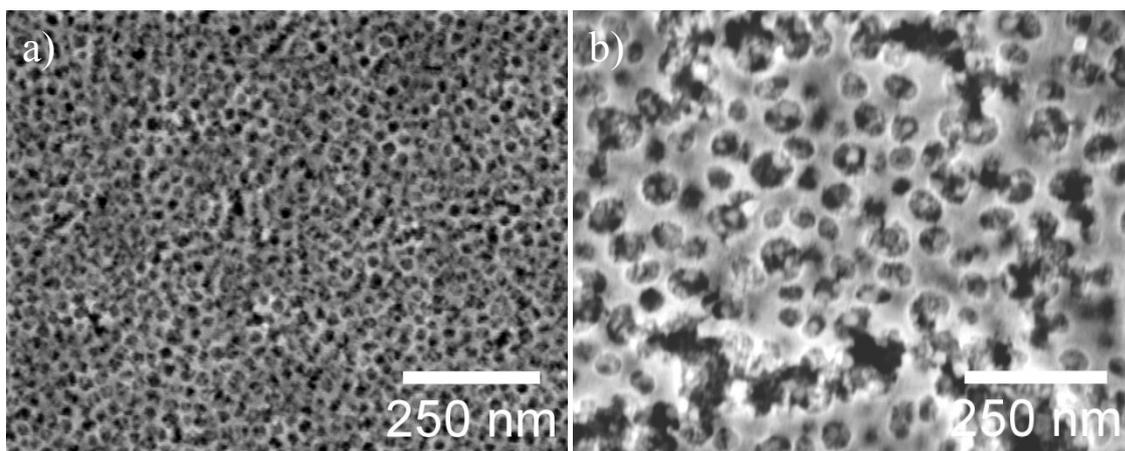


Abbildung 4-19. REM-Abbildung mesoporöser ITO-Filme, präpariert mit dem Blockcopolymer PIB-PEO 3000 (a) und PIB-PEO 20000 (b).

Im Vergleich dazu ist die Struktur der mit PIB-PEO 20000 präparierten Filme (Abbildung 4-19 b) weniger homogen und weist einige Risse auf. Die Poren sind eben-

falls rund, jedoch sind sowohl die Porengrößen mit Werten von 35 bis 45 nm als auch die Dicken der Porenwände von 12 bis 18 nm wesentlich höher.

In Abbildung 4-20 sind STEM-Dunkelfeld-Abbildungen der untersuchten Proben im Querschnitt dargestellt. In der Dunkelfeldabbildung erscheinen die Poren dunkel, die Porenwände weiß. Aus diesem Blickwinkel weisen die Poren eine ellipsoide und keine runde Form auf. Die Ursache hierfür liegt im Zusammenschrumpfen des Films während des Kalzinierens. Die Schichtdicke der mit PIB-PEO 3000 präparierten ITO-Filme beträgt 200 nm, die der mit PIB-PEO 20000 präparierten 220 nm. Da die Schichtdicke nach dem Dip-Coaten der Filme gleich sein sollte, ist davon auszugehen, dass die dickeren Wandungen des mit PIB-PEO 20000 hergestellten ITO-Films dem Film eine höhere Stabilität gewähren und dadurch beim Kalzinieren nicht so stark zusammenschrumpfen wie die mit PIB-PEO 3000 hergestellten Filme.

Die qualitative Analyse der EDX-Spektren mittels des Cliff-Lorimer-Verfahrens zur Verhältnisbestimmung [154] ergab einen Zinnanteil am Gesamtmetallgehalt von Indium und Zinn von 8,2 at.% für PIB-PEO 3000 und 10,8 at.% für PIB-PEO 20000 präparierte ITO-Filme. Diese Werte stimmen sehr gut mit dem im Sol eingesetzten Verhältnis von 1:10 Zinn zu Indium überein.

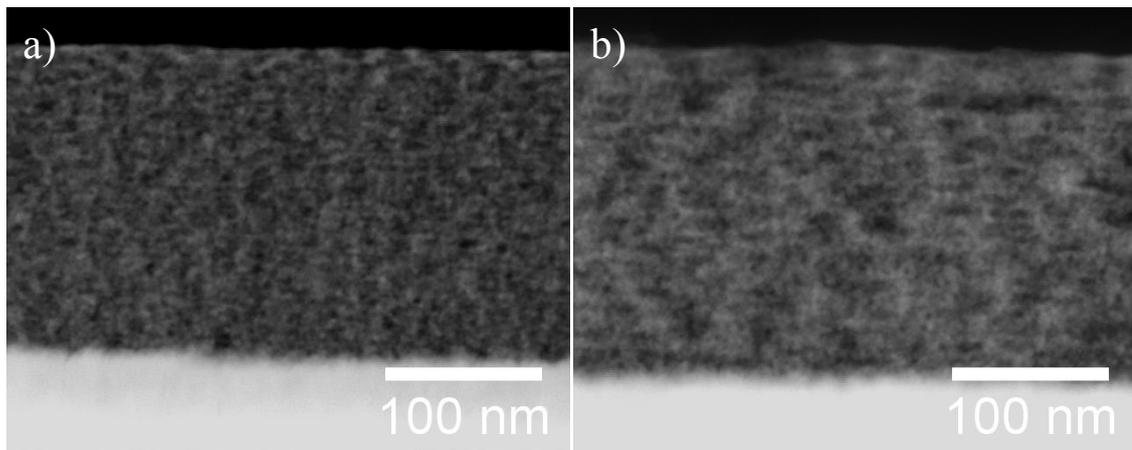


Abbildung 4-20. STEM-Dunkelfeld-Abbildung der mesoporösen ITO-Filme im Querschnitt, präpariert mit PIB-PEO 3000 (a) und PIB-PEO 20000 (b).

Für die Anwendung der mesoporösen ITO-Filme in Farbstoffsolarzellen ist eine hohe Oberfläche der Filme notwendig, um eine große Oberfläche des darauf abgeschiedenen Zinkoxids zu erhalten, worauf dann wiederum der Farbstoff adsorbiert wird. Die BET-Oberfläche der mesoporösen ITO-Filme wurde durch Krypton-Adsorptionsmessungen bei 77 K in der Universität Gießen durch Dr. Till von Graberg bestimmt. Die Adsorptionsisothermen der PIB-PEO 3000 und PIB-PEO 20000 der ebenfalls auf Siliziumsubstraten präparierten ITO-Filme sind in Abbildung 4-21 dargestellt. Es wurden nur Adsorptionsisothermen und keine Desorptionsisothermen aufgenommen. Der relativ flache Verlauf der beiden Adsorptionskurven weist in beiden Fällen auf eine hohe Porosität des ITOs hin. Dabei findet bis zu einem relativen Druck von

~0,4 die Monoschichtadsorption statt. Darauf folgt die Multischichtadsorption, die schließlich mit einem sehr starken Anstieg in der Füllung der Poren endet. Die BET-Oberfläche des in diesem Fall 110 nm dicken mit PIB-PEO 3000 hergestellten ITO-Films betrug $410 \text{ m}^2 \text{ cm}^{-3}$, die des 145 nm dicken mit PIB-PEO 20000 hergestellten ITO-Films $496 \text{ m}^2 \text{ cm}^{-3}$ [117]. Somit sollte die Oberfläche der in dieser Arbeit verwendeten 200 nm dicken mit PIB-PEO 3000 hergestellten ITO-Filme $82 \text{ cm}^2 \text{ cm}^{-2}$ betragen, die der 220 nm dicken mit PIB-PEO 20000 hergestellten ITO-Filme $109 \text{ cm}^2 \text{ cm}^{-2}$. Die geringere Oberfläche der mit PIB-PEO 3000 hergestellten ITO-Filme kann dadurch erklärt werden, dass die Physisorption des Kryptons durch partielle Unzugänglichkeiten der sphärischen Mesoporen inhibiert ist.

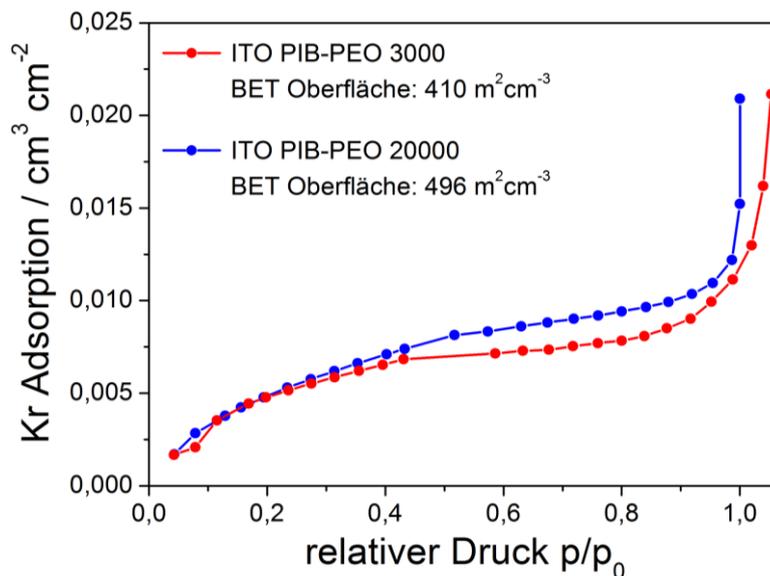


Abbildung 4-21. Krypton-Adsorptionsmessung der mit PIB-PEO 3000 (rot) und PIB-PEO 20000 (blau) templatierten mesoporösen ITO-Filme [117].

Neben einer hohen Oberfläche ist auch die Transparenz der mesoporösen ITO-Filme in der Anwendung als Farbstoffsolarzelle sehr wichtig, um Verluste des eingestrahlten Lichtes möglichst gering zu halten. Die Transmissionsspektren des verwendeten ITO/Glas-Substrats mit und ohne mesoporöse ITO-Filme sind in Abbildung 4-22 dargestellt. Im Bereich von 350 bis 625 nm, in denen der in dieser Arbeit verwendete Sensibilisator-Farbstoff D149 das Licht absorbiert, besitzen beide mesoporösen ITO-Filmtypen eine ähnlich hohe Transparenz wie das ITO/Glas-Substrat, auf das diese abgeschieden wurden; die Transparenz der mesoporösen ITO-Filme liegt über 80 %. Jedoch werden die mesoporösen Filme schon ab $\sim 320 \text{ nm}$ lichtundurchlässig und nicht erst ab $\sim 305 \text{ nm}$ wie bei dem verwendeten ITO/Glas-Substrat. Demzufolge ist die optische Bandlücke der mesoporösen ITO-Filme etwas kleiner als die des ITO/Glas-Substrats. Bedingt ist dieses durch einen unterschiedlichen Dotierungsgrad des mesoporösen ITOs, entweder durch ein anderes Indium-Zinn-Verhältnis oder durch einen anderen Sauerstoffgehalt (siehe Kapitel 2.1.4).

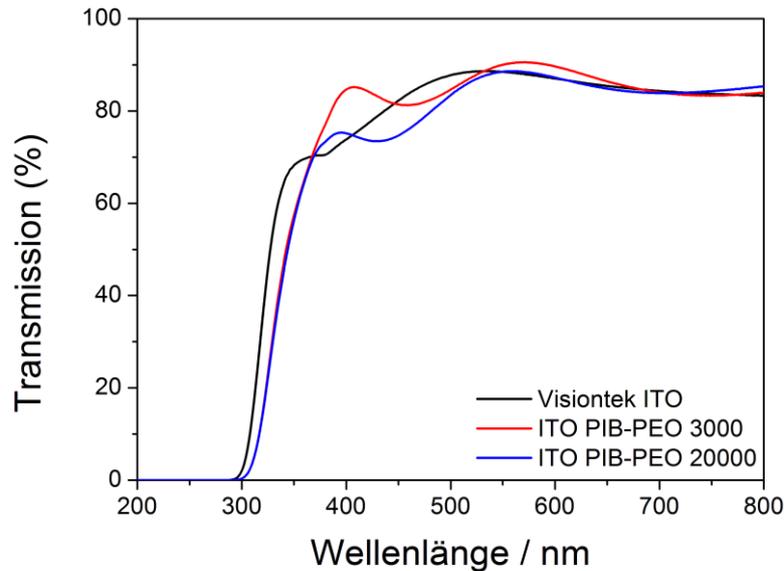


Abbildung 4-22. UV-Vis-Spektren in Transmission des verwendeten ITO/Glas-Substrats ohne Beschichtung (schwarz) und nach Beschichtung mit mesoporösen ITO-Filmen mit PIB-PEO 3000 (rot) bzw. PIB-PEO 2000 (blau) als Template.

Der an der Universität Gießen gemessene spezifische Widerstand der mesoporösen ITO-Filme beträgt $1,7 \Omega \text{ cm}$ (PIB-PEO 3000) und $0,5 \Omega \text{ cm}$ (PIB-PEO 200000). Der deutlich niedrigere Wert der mit PIB-PEO 200000 hergestellten Filme resultiert durch die dickeren Porenwände und damit verbunden einem höheren Querschnitt der Leitungspfade für den Elektronentransport [117]. Zum Vergleich beträgt der spezifische Widerstand des ITO/Glas-Substrats ungefähr $1,4 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ (berechnet aus dem Schichtwiderstand von $12 \Omega/\square$ und einer ungefähren Dicke von 120 nm).

4.2.2 Einschichtige mesoporöse ITO-Filme in Zinkoxid-Farbstoffsolarzellen

Einfluss der Leitfähigkeit der mesoporösen ITO-Filme auf die Zinkoxidabscheidung

Wie bereits in Kapitel 2.4.2 erwähnt wurde, führt eine nicht vollständig beschichtete ITO-Oberfläche zu einer vermehrten Rückreaktion der photogenerierten Elektronen mit dem Redoxelektrolyten. Dies war, neben der Verwendung von EY als Sensibilisatorfarbstoff, ein Grund für die geringe Wirksamkeit der Zellen aus den Vorstudien [96]. Die Verwendung des Blockcopolymeres PIB-PEO anstelle von KLE als porenbildendes Template führt zu etwas größeren Poren in den ITO-Filmen, wodurch die Abscheidung einer durchgängigen Zinkoxidschicht begünstigt werden sollte. Jedoch ist hier auch, aufgrund der immer noch sehr begrenzten Dicke des Zinkoxidfilms, weiterhin von einem Kontakt zwischen dem ITO und dem Redoxelektrolyten auszugehen. Daraus ergibt sich das Problem, dass zwar hoch leitfähiges mesoporöses ITO den Elektronentransport durch den Film begünstigen sollte, aber gleichzeitig mit einem höheren Verlust durch

eine erhöhte Rückreaktion zu rechnen ist. Demzufolge wurde zunächst der Einfluss der Leitfähigkeit auf die Charakteristiken der Farbstoffsolarzelle untersucht. Hierzu wurden drei mit PIB-PEO 3000 hergestellte ITO-Filme verwendet, die unterschiedliche Leitfähigkeiten besitzen. Um die Leitfähigkeit des mesoporösen ITOs zu erhöhen, wurden die Filme durch einen Stickstoffstrom bei 300 °C für zwei Stunden reduziert. Dabei wird dem ITO durch den geringen Sauerstoffpartialdruck Sauerstoff entzogen. Die entstandenen Sauerstoff-Fehlstellen sorgen für einen höheren Dotierungsgrad und dadurch für eine höhere Leitfähigkeit [117]. Die Behandlung im Stickstoffstrom führt zu einer Verringerung des Schichtwiderstandes auf $\sim 90 \text{ k}\Omega/\square$. Daraus lässt sich für einen 200 nm dicken Film ein spezifischer Widerstand von $1,8 \text{ }\Omega \text{ cm}$ errechnen. Der Schichtwiderstand und der spezifische Widerstand der Filme kurz nach der Präparation betragen $\sim 360 \text{ k}\Omega/\square$ bzw. $7,2 \text{ }\Omega \text{ cm}$. Die Alterung der Filme an der Raumluft über ungefähr 100 Tage führt zu dem entgegengesetzten Effekt. Dies hat zu Folge, dass der Schichtwiderstand auf $\sim 1200 \text{ k}\Omega/\square$ bzw. der spezifische Widerstand auf $24 \text{ }\Omega \text{ cm}$ ansteigt. Die Schichtwiderstände wurden mittels 4-Punktmessungen an mesoporösen ITO-Filmen, die durch Dip-Coating auf einfache Glassubstrate abgeschieden worden waren, gemessen.

Die Stromdichte-Zeit-Kurven der elektrochemischen Abscheidung des Zinkoxids über fünf Sekunden sind für die drei unterschiedlich leitfähigen ITO-Filme in Abbildung 4-23 dargestellt. Die höchste Stromdichte wird bei dem reduzierten Substrat verzeichnet, wie aufgrund der höheren Leitfähigkeit gegenüber den beiden anderen Substraten zu erwarten war.

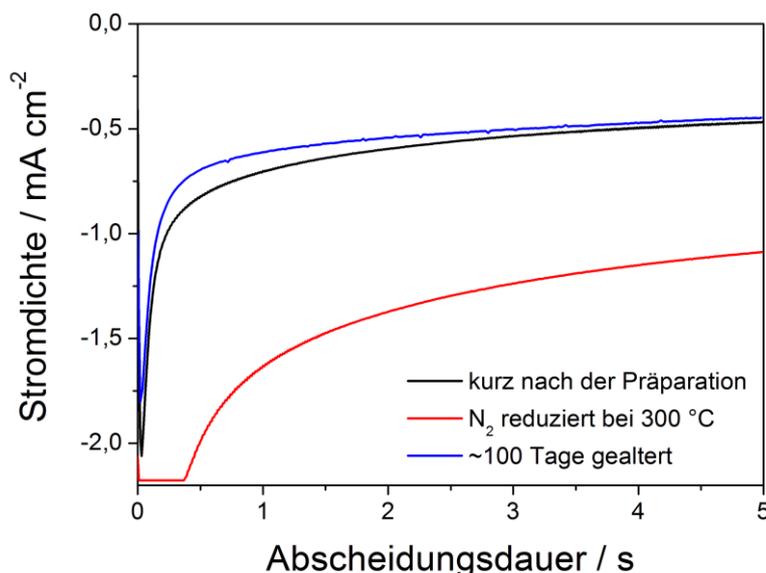


Abbildung 4-23. Stromdichte-Zeit-Kurven der Zinkoxidabscheidung in mesoporösen ITO-Filmen, hergestellt mit PIB-PEO 3000 bei einem Abscheidungspotential von $-0,91 \text{ V}$ gegenüber einer Silber/Silberchlorid-Referenzelektrode.

Das Plateau der Stromdichte zu Beginn der Abscheidungskurve ist durch die Stromlimitierung durch den Potentiostaten auf 6,5 mA (bei einer Abscheidungsfläche von 3 cm^2) bedingt. Die Abscheidungsstromdichte des an der Raumluft gealterten Substrates sinkt, bedingt durch die geringere Leitfähigkeit des Films, gegenüber dem kurz nach der Präparation direkt verwendeten Substrat weiter ab.

Einfluss der Leitfähigkeit der mesoporösen ITO-Filme auf die Wirksamkeit der Farbstoffsolarzelle

Abbildung 4-24 zeigt die U - J -Kurven der drei Filme nach Sensibilisierung des elektrochemisch abgeschiedenen Zinkoxids mit dem Farbstoff D149. Es ist eindeutig zu erkennen, dass eine niedrigere Leitfähigkeit des mesoporösen ITOs zu höheren Werten der Kurzschlussstromdichte J_{SC} und Leerlaufspannung U_{OC} führt. Dieses Ergebnis lässt folgern, dass im beobachteten Leitfähigkeitsbereich des ITOs der negative Effekt der durch die höhere Leitfähigkeit verursachten Rückreaktion den positiven Effekt eines schnelleren Elektronentransports deutlich überwiegt. Deshalb wurden alle weiteren Untersuchungen an gealterten mesoporösen ITO-Filmen durchgeführt.

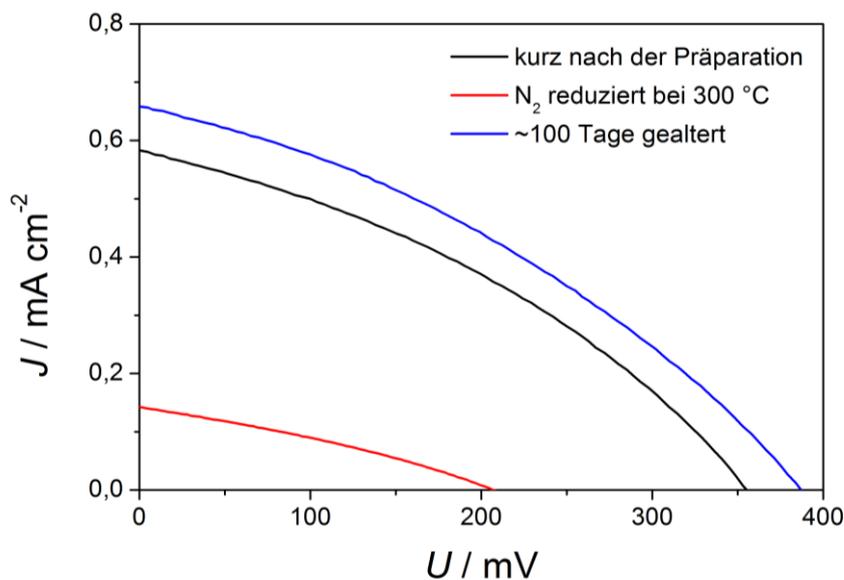


Abbildung 4-24. Vergleich der U - J -Kurven des mit D149 sensibilisierten Zinkoxids, abgeschieden in mesoporösen ITO-Filmen, hergestellt mit PIB-PEO 3000.

Jedoch bleibt die Frage, warum die deutlich höhere Menge an elektrochemisch abgeschiedenem Zinkoxid bei den reduzierten ITO-Filmen die Rückreaktion nicht effizient unterdrückt. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass die elektrochemische Abscheidung des Zinkoxids bevorzugt an den Porenhälsen stattfindet, an denen die elektrische Feldstärke durch die dünnen Kanten der Wände des ITOs am größten ist. Die primäre Zinkoxidabscheidung an den Porenhälsen führt zu einer verfrühten Verengung oder sogar zum Verstopfen der Porenöffnungen, wodurch der Weitertransport der Edukte zur Zink-

oxidabscheidung in das Poreninnere erschwert, eine weitere Abscheidung im Poreninneren verhindert wird und so freies ITO zurückbleibt. Dieses Problem könnte durch ITO-Filme mit gradlinigen Porenkanälen eventuell umgangen werden. Jedoch gibt es bis jetzt kein geeignetes Templat, das diese Formation ermöglicht.

Untersuchung der Zinkoxidabscheidung mittels TEM- und EDXS-Analyse

Die Zinkoxidabscheidung nach zehn Sekunden auf gealterten mesoporösen, mit PIB-PEO 3000 bzw. PIB-PEO 20000 hergestellten ITO-Filmen wurde anhand von STEM-Dunkelfeld-Aufnahmen untersucht, die in Abbildung 4-25 dargestellt sind. In beiden Fällen sind in den Aufnahmen keine Zinkoxidkristalle oberhalb der 200 nm dicken mesoporösen ITO-Filme zu beobachten. Auch bei höheren Auflösungen waren keine Zinkoxidkristalle im mesoporösen ITO-System zu beobachten. Da diese vermutlich sehr klein sind, sind sie nicht sichtbar. Wie die Ergebnisse der EDXS-Analyse aber im Folgenden noch zeigen werden, ist im mesoporösen ITO-Film Zink vorhanden, was auf das Vorhandensein von Zinkoxid schließen lässt.

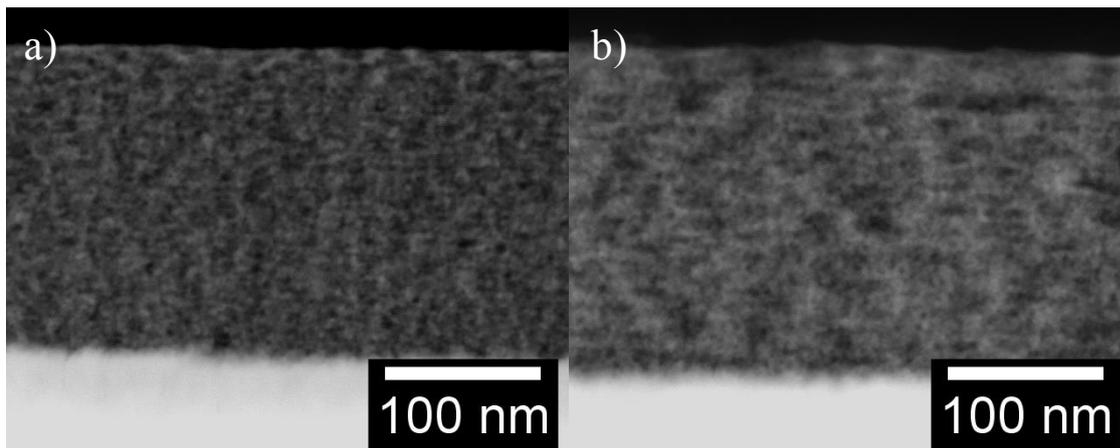


Abbildung 4-25. STEM-Dunkelfeld-Abbildungen der mesoporösen ITO-Filme, hergestellt mit PIB-PEO 3000 (a) und PIB-PEO 20000 (b) im Querschnitt nach zehn Sekunden Zinkoxidabscheidung.

Von dem in Abbildung 4-25 a gezeigten mit PIB-PEO 3000 hergestellten ITO-Film wurde ein EDX-Spektrum aufgenommen. Der Probenbereich und die dazugehörigen Elementverteilungen von Kupfer, Indium und Zink sind in Abbildung 4-26 dargestellt. Die Emission des Kupfers ist dabei nicht der Probe zuzuordnen, da sie messtechnisch bedingt ist (Röntgenfluoreszenz des Polschuhs). An dieser Stelle soll zunächst erklärt werden, warum die anschauliche Elementverteilung des Zinks hier nicht verwendbar ist, da diese deutlich verfälscht wird. Zu erkennen ist dies daran, dass weder in der kompakten ITO-Schicht des Substrates noch im darunter liegenden Glas Zink vorhanden sein sollte, es aber in beiden Bereichen in der Elementverteilung erscheint. Verursacht wird dies durch die Bremsstrahlung, die in den einzelnen Schichten in Abhängigkeit ihrer Dichte entsteht (also ist diese in der kompakten ITO-Schicht wesentlich mehr vorhan-

den als in der mesoporösen ITO-Schicht). Das Signal, das von der Bremsstrahlung bei den spezifischen Energien der Elemente resultiert, wird jedoch von der Software in der Elementverteilung dargestellt. Das Signal des Kupfers entsteht ungefähr im gleichen Maße wie die Bremsstrahlung durch die Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit der Probe. Es stellt somit dar, wie hoch diese ist. Beim Vergleich der Kupferverteilung mit der Indiumverteilung fällt auf, dass diese im Verhältnis gleich sind. Die Zinkverteilung hingegen ist im mesoporösen ITO fast genauso hoch ist wie in der darunter liegenden kompakten ITO-Schicht. Dies zeigt, dass in der mesoporösen ITO-Schicht Zink vorhanden ist, da sonst das gleiche verhältnismäßige Signal der Bremsstrahlung zu beobachten sein müsste.

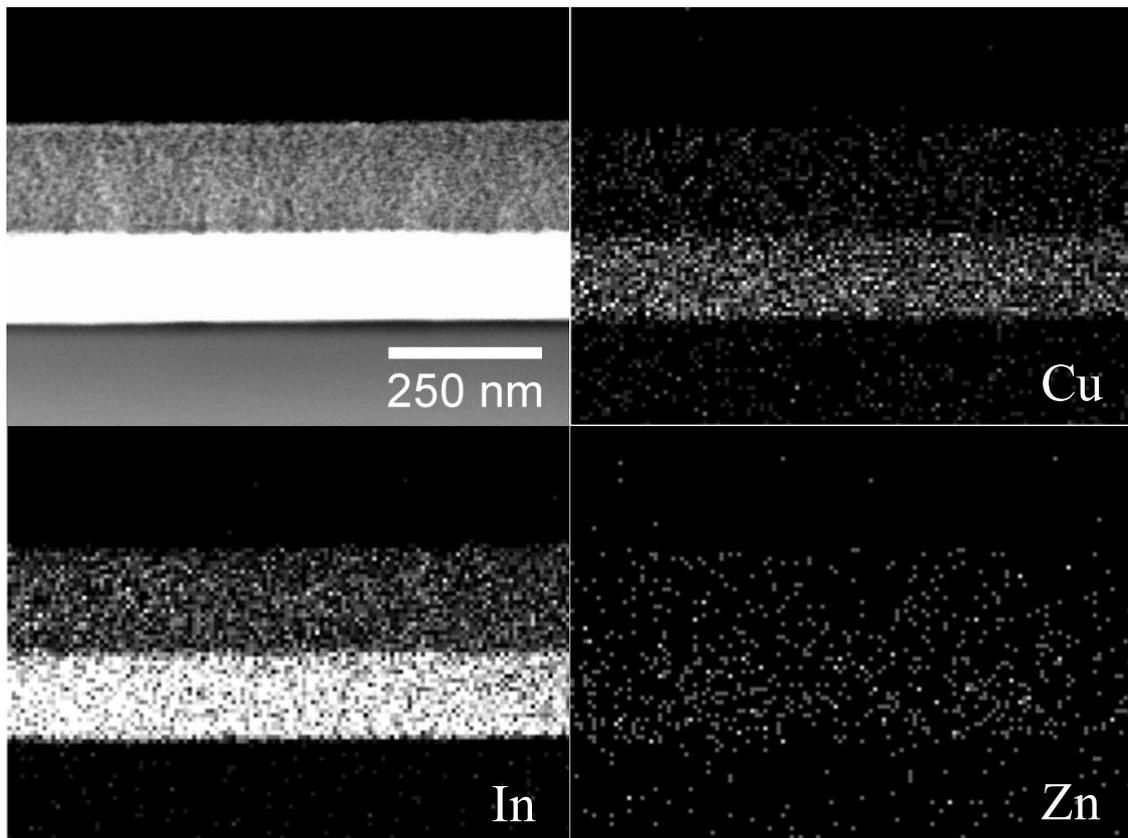


Abbildung 4-26. STEM-Dunkelfeld-Abbildung und die dazugehörigen Elementverteilungen von Kupfer, Indium und Zink eines mit PIB-PEO 3000 hergestellten mesoporösen ITO-Films nach zehn Sekunden Zinkoxidabscheidung.

Aus dem porösen und kompakten ITO-Bereich wurde daher jeweils ein EDX-Spektrum extrahiert, um die Intensität der Zink-Signale in den beiden Bereichen quantitativ vergleichen zu können. Diese sind in Abbildung 4-27 für mit PIB-PEO 3000 und PIB-PEO 20000 hergestellte ITO-Filme dargestellt und auf die maximale Intensität des Indiums bei 3,29 eV (In-L_α) normiert. Die charakteristische Röntgenstrahlung des Zinks liegt bei 8,64 eV (Zn-K_α), die des Kupfers bei 8,05 und 8,90 eV (Cu-K_α). In beiden Fällen ist in der relativen Intensität ein deutliches Zinksignal im mesoporösen Teil zu verzeichnen, im kompakten ITO des Substrats hingegen keines. Die relative Intensität der

beiden Proben ist fast identisch, was darauf hindeutet, dass in den beiden porösen Strukturen relativ zum ITO die gleiche Menge an Zinkoxid abgeschieden wurde.

Die quantitative Analyse der EDX-Spektren der mesoporösen Filme durch das Cliff-Lorimer-Verfahren zur Verhältnisbestimmung [154] ergab einen Zinkgehalt von 3,1 at.% für mit PIB-PEO 3000 hergestellte Filme und 7,6 at.% für mit PIB-PEO 20000 hergestellte Filme am Gesamtmetallgehalt von Indium und Zink. Der höhere Zinkanteil in den mit PIB-PEO 20000 hergestellten Filmen könnte zum einen durch die zweimal größeren Poren und nur etwas dickeren Porenwände zu erklären sein, wodurch in diesen Filmen verhältnismäßig weniger Indium vorhanden ist, zum anderen durch die bereits erwähnte Verengung der Porenhäule, infolge der Zinkoxidabscheidung und daraus verursachten erschwerten weiteren Abscheidung, resultieren. Vermutlich tragen beide Faktoren zur geringeren Menge an abgeschiedenem Zinkoxid in den mit PIB-PEO 3000 hergestellten ITO-Filmen bei.

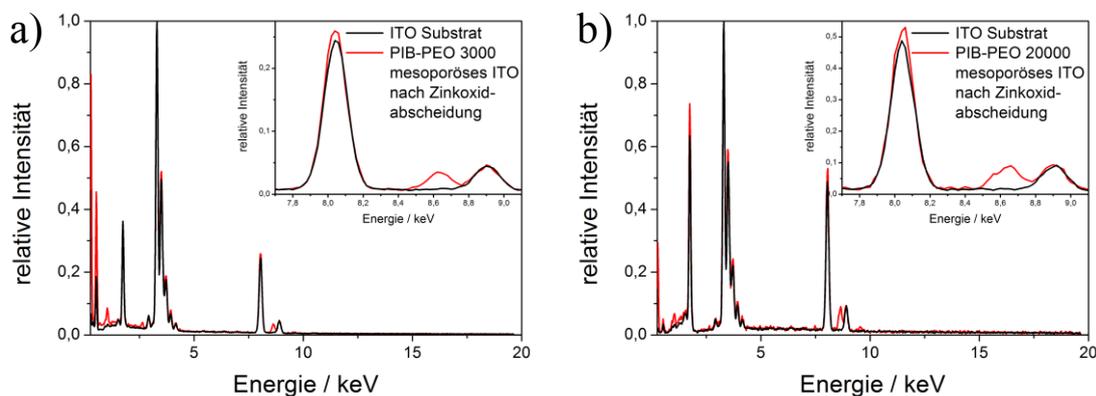


Abbildung 4-27. Vergleich der EDX-Spektren, extrahiert aus der kompakten ITO-Schicht des Substrats und der mit PIB-PEO 3000 (a) bzw. PIB-PEO 20000 (b) hergestellten mesoporösen ITO-Schicht der Filme jeweils nach zehn Sekunden Zinkoxidabscheidung. Das Zn- K_{α} Signal liegt bei 8,64 eV.

Einfluss der Zinkoxidabscheidungsdauer auf die Kenndaten der farbstoffsensibilisierten Solarzellen

Die Untersuchung des Einflusses der Abscheidungsdauer des Zinkoxids auf die Leistungsfähigkeit der Farbstoffsolarzellen erfolgte an den gealterten mesoporösen ITO-Filmen. Dazu wurde die Abscheidungsdauer bei den mit PIB-PEO 3000 hergestellten Filmen zwischen $1\frac{1}{4}$ und zehn Sekunden variiert, da in den Vorarbeiten der höchste Wirkungsgrad nach fünf Sekunden Zinkoxidabscheidung erzielt wurde [155]. Bei den mit PIB-PEO 20000 hergestellten Filmen wurde die Abscheidungsdauer aufgrund der größeren Poren zwischen fünf und zwanzig Sekunden variiert. Die U - J -Kurven der mit D149 sensibilisierten Zinkoxidfilme sind in Abbildung 4-28 im Vergleich dargestellt. Die Kenndaten dieser Zellen sind in Abbildung 4-29 für PIB-PEO 3000 (a) und

PIB-PEO 20000 (b) jeweils gegen die Abscheidungsdauer aufgetragen. Die Leerlaufspannung U_{OC} erreicht in den mit PIB-PEO 3000 hergestellten Filmen einen maximalen Wert von 395 mV. In den mit PIB-PEO 20000 hergestellten Filmen werden hingegen 463 mV erreicht. Diese Werte sind niedriger als bei porösen Zinkoxidfilmen auf flachen ITO/Glas-Substraten, bei denen 691 mV erreicht werden [95]. Dies lässt darauf schließen, dass es in beiden mesoporösen ITO-Filmen auch nach der Optimierung der Abscheidungsdauer des Zinkoxids zu einer vermehrten Rückreaktion von Elektronen von nicht mit Zinkoxid beschichtetem ITO kommt. Gleichzeitig kann gefolgert werden, dass bei den mit PIB-PEO 20000 hergestellten ITO-Filmen eine bessere Bedeckung des ITOs mit Zinkoxid erreicht wird, da die Leerlaufspannung deutlich höher ist als bei den mit PIB-PEO 3000 hergestellten Filmen. Der Füllfaktor FF der Zellen liegt in allen Fällen etwas über 30 %. Der Wirkungsgrad folgt, auf Grund der annähernd gleichbleibenden Werte der Leerlaufspannung U_{OC} und des Füllfaktors FF , der Kurzschlussstromdichte J_{SC} . Diese fällt in den beiden Arten der ITO-Filme sehr unterschiedlich aus. In den mit PIB-PEO 3000 hergestellten Filmen erreicht die Kurzschlussstromdichte J_{SC} nach 2,5 Sekunden Zinkoxidabscheidung ein sehr scharfes Maximum und sinkt nach 7,5 Sekunden auf ungefähr ein Viertel dieses Wertes. Dieses Verhalten deutet sehr stark auf ein Verstopfen der Poren oder Porenöffnungen bei längeren Abscheidungsauern als 2,5 Sekunden hin. Durch die deutlich größeren Poren der mit PIB-PEO 20000 hergestellten ITO-Filme kann erheblich länger Zinkoxid abgeschieden werden, bevor nach über fünfzehn Sekunden Zinkoxidabscheidung die Poren oder ihre Öffnungen verstopfen und der J_{SC} -Wert sinkt. Demzufolge kann mehr Zinkoxid abgeschieden werden, wodurch es zu weniger Rekombination der Elektronen mit dem Elektrolyten kommt und die Leerlaufspannung steigt. Dies führt insgesamt dazu, dass der erreichte Wirkungsgrad η der mit PIB-PEO 20000 hergestellten Filme mit maximal 0,28 % etwas höher ist als der der mit PIB-PEO 3000 hergestellten Filme mit 0,22 %.

Eine Möglichkeit, das Problem der unvollständigen Beschichtung des ITOs mit Zinkoxid in den Poren zu überwinden, wäre eine weitere Vergrößerung des Porendurchmessers, um eine längere Zinkoxidabscheidung ohne ein Verstopfen der Poren oder ihrer Öffnungen zu gewährleisten. Allerdings würde bei einer Vergrößerung der Poren dem Vorteil einer längeren Zinkoxidabscheidung der Nachteil der sinkenden Oberfläche zuwiderlaufen, die ein Film mit größeren Poren bei gleicher Schichtdicke aufweisen würde, so dass bei einem bestimmten Porendurchmesser ein Optimum der Wirksamkeit der Zellen zu erwarten wäre.

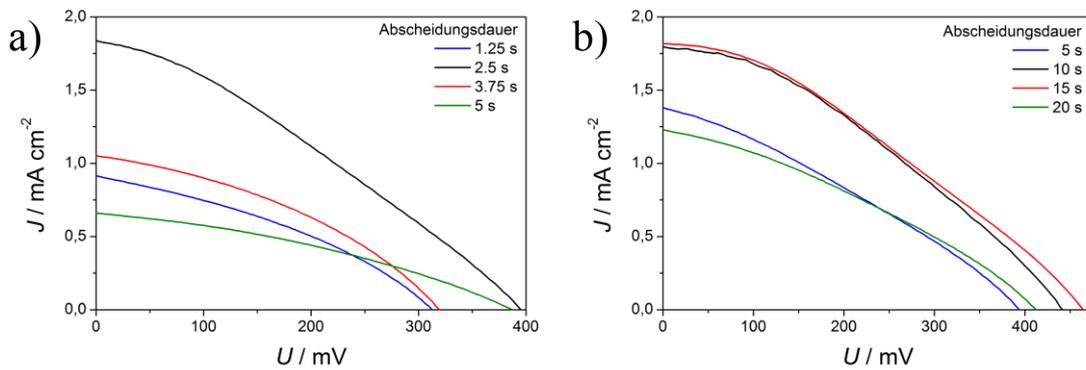


Abbildung 4-28. Vergleich der U - J -Kurven der mit D149 sensibilisierten Zinkoxidfilme, abge-
schieden in gealterten mesoporösen ITO Filmen, hergestellt mit
PIB-PEO 3000 (a) und PIB-PEO 20000 (b).

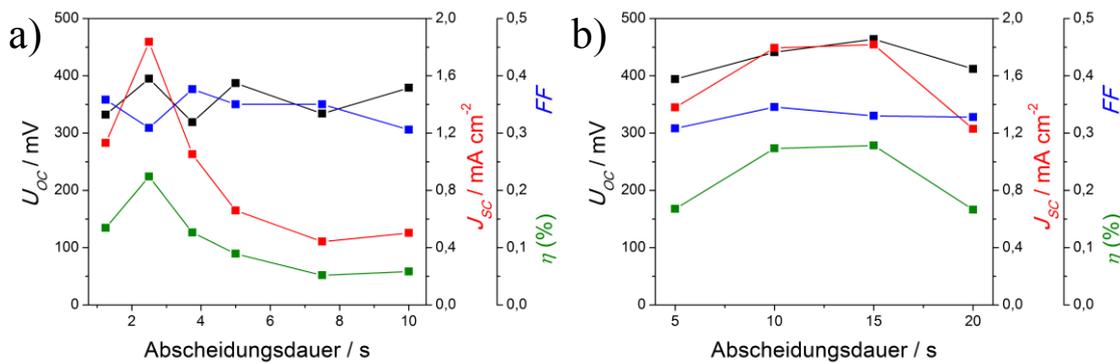


Abbildung 4-29. Abhängigkeit der Leerlaufspannung U_{OC} , des Kurzschlussstroms J_{SC} , des Füll-
faktors FF und des Wirkungsgrades η von der Abscheidungszeit des Zink-
oxids in gealterten mesoporösen ITO Filmen, hergestellt mit PIB-PEO 3000
(a) und PIB-PEO 20000 (b).

Im Vergleich zu elektrochemisch abgeschiedenen nanoporösen Zinkoxidfilmen auf flachen ITO/Glas-Substraten, die in farbstoffsensibilisierten Solarzellen eine Kurzschlussstromdichte J_{SC} von bis zu $12,2 \text{ mA cm}^{-2}$ erreichen [95], erscheint die erreichte Kurzschlussstromdichte J_{SC} von $1,9 \text{ mA cm}^{-2}$ zunächst sehr gering. Jedoch muss bedacht werden, dass dieser höhere Wirkungsgrad mit einer erheblich höheren nanoporösen Zinkoxidschicht von ungefähr $8 \mu\text{m}$ erreicht wird. Die 200 bzw. 220 nm dicken mesoporösen ITO-Filme erreichen somit mit nur 2,5 % der Dicke der nanoporösen Zinkoxidfilme bereits 15,6 % ihrer Kurzschlussstromdichte J_{SC} . Die spezifische Oberfläche von $2,2 \mu\text{m}$ dicken nanoporösen Zinkoxidfilmen, die mit EY als Templat elektrochemisch abgeschieden wurden, wurde von Pauporté und Rathouský auf $180 \text{ cm}^2 \text{ cm}^{-2}$ bestimmt [156]. Dies würde bezogen auf das Filmvolumen einer Oberfläche von $82 \text{ m}^2 \text{ cm}^{-3}$ entsprechen, was lediglich 20,0 bzw. 16,6 % der Oberflächen der mit PIB-PEO 3000 ($410 \text{ m}^2 \text{ cm}^{-3}$) bzw. PIB-PEO 20000 ($496 \text{ m}^2 \text{ cm}^{-3}$) hergestellten ITO-Filme entspricht [117]. Diese höhere Oberfläche pro Filmvolumen ist der Grund, dass die Filme, wie oben erwähnt, auch einen höheren Photostrom pro Filmvolumen liefern.

Untersuchung der elektronischen Eigenschaften mittels IMVS, IMPS und EIS

Zur weiteren Untersuchung der mesoporösen ITO-Filme wurden die Lebenszeit τ_n und die Transportzeit der Elektronen τ_d mittels IMVS- und IMPS-Messungen, woraus zudem die Elektronensammeleffizienz η_{coll} berechnet werden kann (siehe Kapitel 2.3.6.3), sowie die Widerstände der einzelnen Elemente der Farbstoffsolarzellen mittels EIS untersucht.

In Abbildung 4-30 sind exemplarisch die aus den IMVS- und IMPS-Messungen erhaltenen Nyquist-Plots dargestellt. Die aus den jeweiligen Frequenzminima f_{min} der Halbkreise bestimmten Lebenszeiten τ_n und Transportzeiten der Elektronen τ_d sowie die Elektronensammeleffizienz η_{coll} sind in Abbildung 4-31 in Abhängigkeit zur Abscheidungsdauer des Zinkoxids aufgetragen.

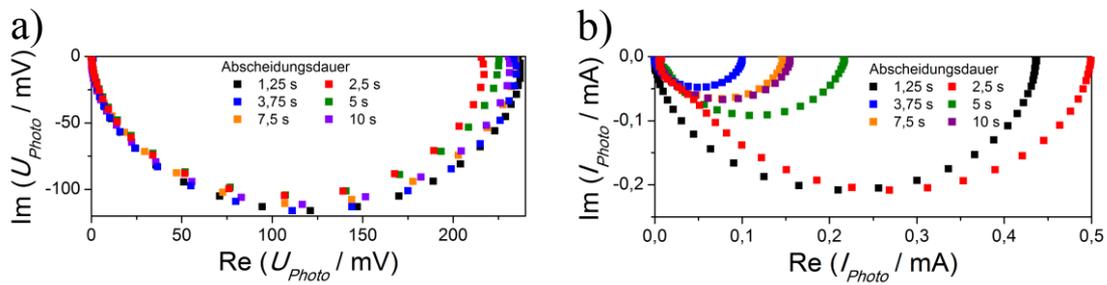


Abbildung 4-30. Nyquist-Plots aus den IMVS- (a) und IMPS-Messungen (b) unterschiedlich lange abgeschiedener, mit D149 sensibilisierter Zinkoxidfilme in mesoporösen ITO-Filmen, die mit PIB-PEO 3000 hergestellt wurden.

In den mesoporösen ITO-Filmen, die mit PIB-PEO 3000 hergestellt wurden, steigt im Trend sowohl die Lebenszeit der photogenerierten Elektronen τ_n , als auch die Transportzeit der Elektronen τ_d im Zinkoxid mit der Abscheidungsdauer. Bei den mit PIB-PEO 20000 hergestellten Filmen hingegen ist eher ein Minimum in den beiden Zeiten zwischen zehn und fünfzehn Sekunden zu beobachten. Die Elektronensammeleffizienz η_{coll} durchläuft ein Maximum, welches sich ebenfalls in den höheren Kenndaten der Solarzellen (siehe Abbildung 4-29 b) widerspiegelt. Insgesamt liegt die Elektronensammeleffizienz η_{coll} bei den mit PIB-PEO 3000 hergestellten ITO-Filmen, mit Ausnahme des über zehn Sekunden abgeschiedenen Zinkoxidfilms, über 90 %. Bei den mit PIB-PEO 20000 hergestellten ITO-Filmen liegt der Wert deutlich über 95 %. Dies zeigt, dass die Generation und das Einsammeln der Elektronen im Zinkoxid sehr gut funktioniert, der Verlust der Elektronen also an freiem ITO stattfinden muss.

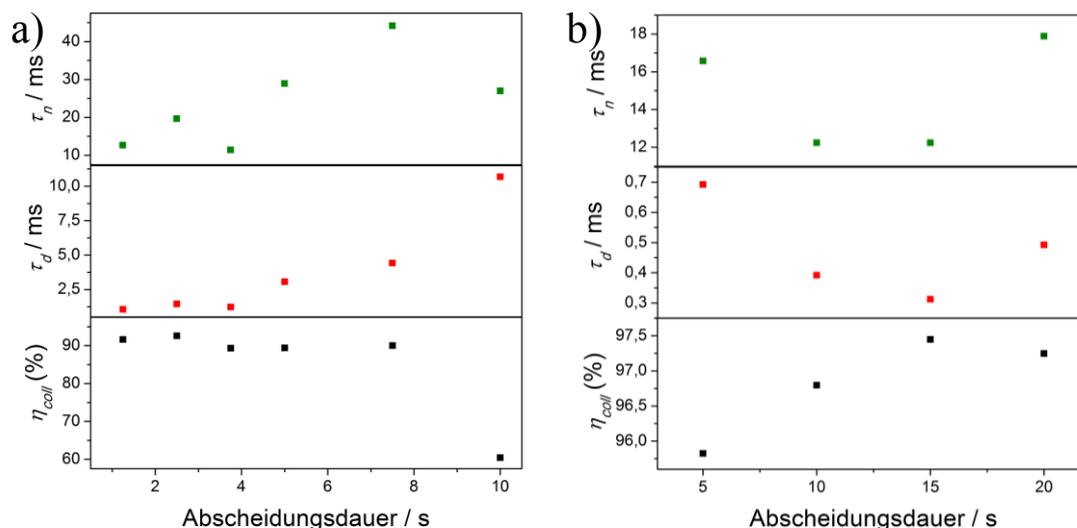


Abbildung 4-31. Abhängigkeit der Lebenszeiten τ_n und Transportzeiten der Elektronen τ_d sowie der daraus bestimmten Elektronensammeleffizienz η_{coll} von der Abscheidungsdauer des Zinkoxids in mesoporösen ITO-Filmen, hergestellt mit PIB-PEO 3000 (a) bzw. PIB-PEO 20000 (b).

In Abbildung 4-32 sind typische Impedanzspektren, wie sie für die mesoporösen ITO-Filme nach Zinkoxidabscheidung erhalten werden, am Beispiel eines mit PIB-PEO 3000 hergestellten ITO-Films nach 2,5 Sekunden Zinkoxidabscheidung dargestellt. Fits mit dem in Kapitel 2.3.6.2 vorgestellten Bisquert-Modell lieferten jedoch unbefriedigende Ergebnisse, da sie mit hohen Fehlern behaftet waren.

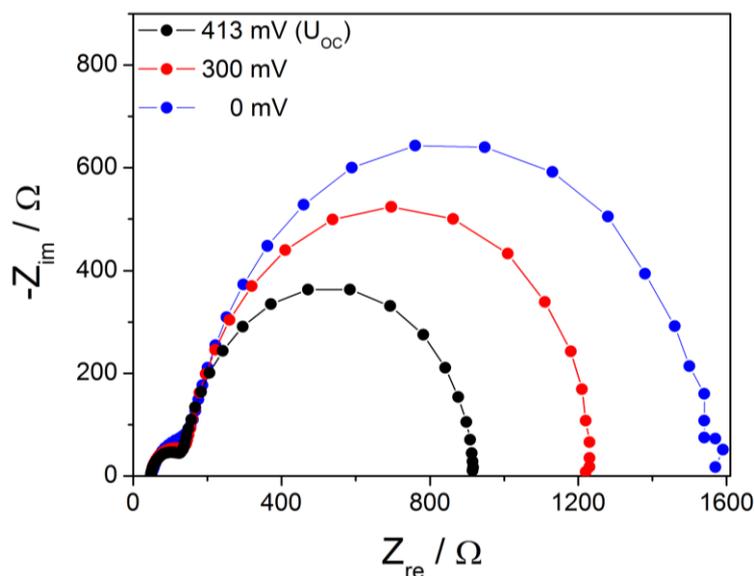


Abbildung 4-32. Typische Impedanzspektren mesoporöser ITO-Filme nach Zinkoxidabscheidung. Gezeigt ist ein mit PIB-PEO 3000 hergestellter ITO-Film nach einer Zinkoxidabscheidungsdauer von 2,5 Sekunden, gemessen bei 413 mV (U_{oc}), 300 mV und 0 mV.

Deutlich kleinere Fehler und damit bessere Ergebnisse beim Fitten der beiden Halbkreise lieferte das in Abbildung 4-33 gezeigte Modell, welches aus einer Serienschaltung eines Serienwiderstandes (R_S) und zwei Impedanzelementen besteht, die wiederum jeweils aus parallel geschalteten Widerständen ($R1$ und $R2$) und konstanten Phasenelementen ($CPE1$ und $CPE2$) bestehen.

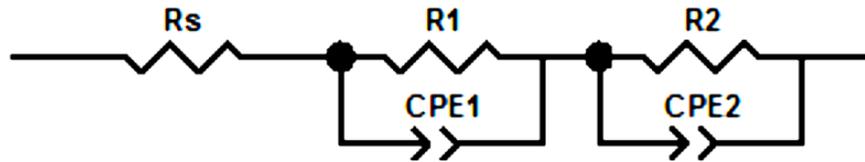


Abbildung 4-33. Modell, mit dem die erhaltenen Impedanzspektren gefittet wurden, bestehend aus einer Serienschaltung eines Serienwiderstandes (R_S) und zwei Impedanzelementen, die wiederum jeweils aus parallel geschalteten Widerständen ($R1$ und $R2$) und konstanten Phasenelementen ($CPE1$ und $CPE2$) bestehen.

Beim ersten Halbkreis, der bei hohen Frequenzen beginnt und der Platingelegelektrode zugeordnet werden kann, konnte keine Abhängigkeit vom Potential festgestellt werden. Dies ist auch zu erwarten, da dieser im untersuchten Bereich potentialunabhängig ist (siehe Kapitel 2.3.6.2). Folglich sind die erhaltenen Werte im Folgenden nicht näher dargestellt. In Abbildung 4-34 sind die aus den Fits der Impedanzspektren erhaltenen Serienwiderstände R_S , die Widerstände $R2$ und die Kapazitäten $C2$ des zweiten Halbkreises gegen das Potential aufgetragen. Bei allen Filmen steigt der Widerstand $R2$ zu positiven Potentialen, während die Kapazität $C2$ sinkt. Verursacht wird dies durch die im Film sinkende Elektronenkonzentration. Eine eindeutige Abhängigkeit zur Dauer der Zinkoxidabscheidung, die aufgrund der steigenden Menge an Zinkoxid zu erwarten wäre, ist weder bei den mit PIB-PEO 3000, noch bei den mit PIB-PEO 20000 hergestellten ITO-Filmen festzustellen. Der Serienwiderstand R_S zeigt zwar keine Potentialabhängigkeit, ist jedoch für Farbstoffsolarzellen sehr hoch. Typischerweise liegt dieser bei wenigen Ohm ($< 5 \Omega$). Dieser hohe Serienwiderstand führt dazu, dass die Steigung, die in den U - J -Kurven im Bereich der Leerlaufspannung zu positiven Potentialen hin beobachtet werden kann, deutlich abflacht, wodurch der Füllfaktor der Solarzelle sehr gering ausfällt und somit der Wirkungsgrad stark gemindert wird.

Insgesamt ist der Rekombinationswiderstand $R2$ bei den mit PIB-PEO 3000 hergestellten Filmen höher als bei den mit PIB-PEO 20000 hergestellten (außer bei 0 V) und wesentlich stärker von der Abscheidungszeit abhängig. Dies könnte entweder darauf hinweisen, dass bei den mit PIB-PEO 3000 hergestellten Filmen die Blockierung der Poren eintritt (weniger Rückreaktion, weil die Reaktanden im Elektrolyt schnell abreagieren und nichts mehr nachkommt) oder darauf hindeuten, dass die Zinkoxidschicht wesentlich dichter ist. Letzteres ist aber auf Grund der geringeren Menge Zinkoxids und der geringeren Leerlaufspannung U_{OC} im Vergleich zu dem mit PIB-PEO 20000 hergestellten Film auszuschließen.

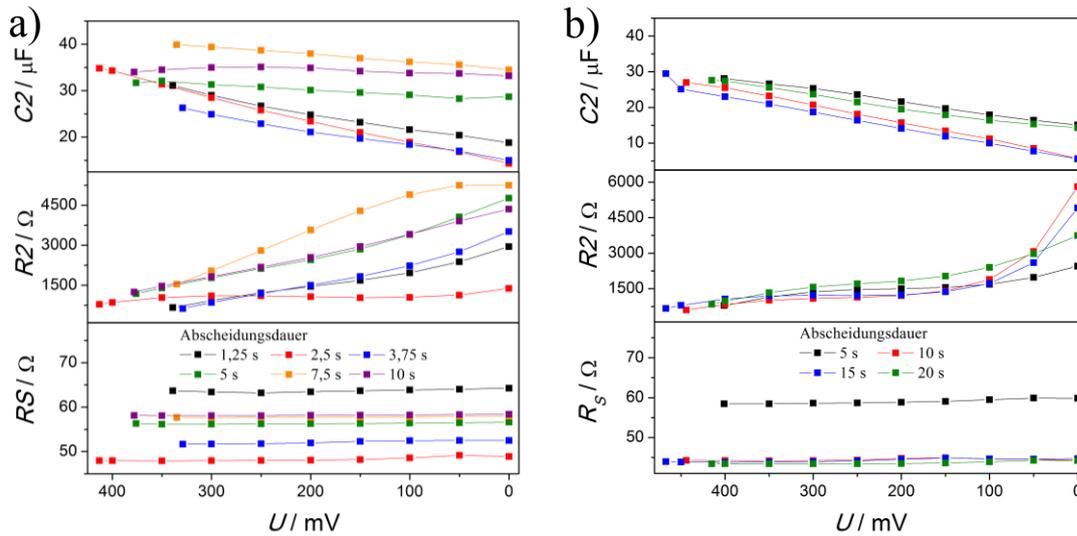


Abbildung 4-34. Abhängigkeit der Kapazität C_2 und des Widerstandes R_2 des zweiten Halbkreises und des Serienwiderstandes R_S der mit PIB-PEO 3000 (a) bzw. PIB-PEO 20000 (b) hergestellten mesoporösen ITO-Filme mit unterschiedlich lange abgeschiedenen Zinkoxidfilmen vom Potential.

4.2.3 Struktur und Eigenschaften der fünfschichtigen mesoporösen ITO-Filme

Auf Grund des höheren Wirkungsgrades der mit PIB-PEO 20000 hergestellten mesoporösen ITO-Filme in Farbstoffsolarzellen wurde versucht, in diesem System die Dicke der Filme durch mehrere aufeinander folgende Dip-Coating-Vorgänge zu erhöhen. Dazu wurden nacheinander fünf Schichten per Dip-Coating, mit je einem Vor-Kondensationsschritt bei 200 °C zwischen den einzelnen Beschichtungsvorgängen, auf die ITO/Glas-Substrate aufgebracht.

Die Untersuchung der fünfschichtigen Filme erfolgte im Querschnitt am TEM. Die erhaltenen STEM-Dunkelfeld-Abbildungen sind in Abbildung 4-35 dargestellt. Die Dicke des Films beträgt 550 nm. Dies ist gegenüber den einschichtigen Filmen lediglich eine Erhöhung um den Faktor 2,75 anstatt 5. Der Grund für die geringere Dicke liegt im Anlösen der vorkristallisierten ITO-Schicht im folgenden Dip-Coating-Schritt, wodurch die Dicke der unteren vier Schichten auf 120 bis 135 nm sinkt. Die obere Schicht ist mit 165 nm im Vergleich zu den 220 nm der einschichtigen Filme ebenfalls dünner. Ein möglicher Grund für die geringere Dicke könnte eine schlechtere Haftung des Sols an den vorkristallisierten Filmen gegenüber dem reinen ITO/Glas-Substrat sein, dann müsste jedoch die untere Schicht deutlich dicker sein. Daher ist es wahrscheinlicher, dass ein Anlösen der unteren Schicht beim erneuten Dip-Coaten erfolgt, wodurch die unteren Schichten dünner werden und die obere Schicht dicker bleibt. Die poröse Struktur des Films ist sehr gut zu erkennen, wobei die Größe der Poren mit denen der einschichtigen Filme vergleichbar ist.

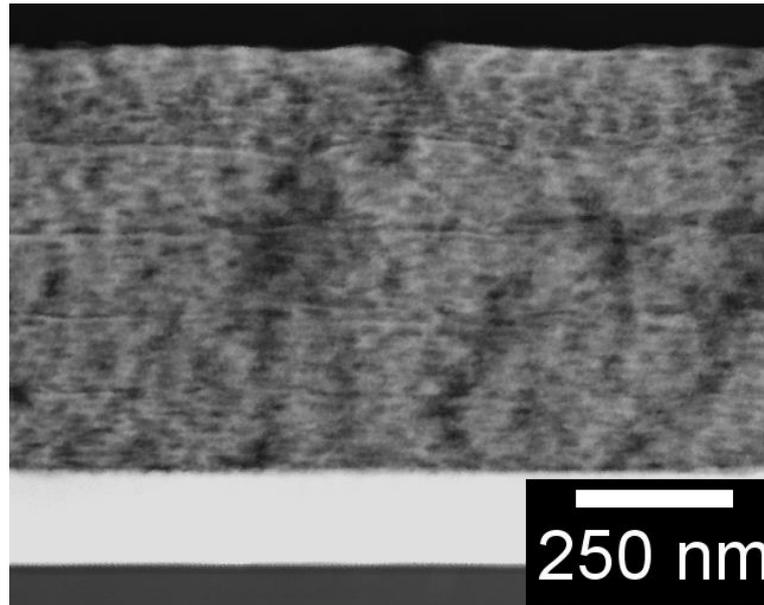


Abbildung 4-35. STEM-Dunkelfeld-Abbildung eines mesoporösen, fünfschichtigen PIB-PEO 20000 präparierten ITO-Films im Querschnitt.

Die fünfschichtigen mit PIB-PEO 20000 hergestellten ITO-Filme sind sehr schwach bräunlich gefärbt, was darauf schließen lässt, dass im porösen System noch Reste des Blockcopolymers vorhanden sind. Da die Kalzination der Filme mit dem gleichen Temperaturprotokoll wie bei den einschichtigen Filmen durchgeführt und nicht an die höhere Schichtdicke angepasst wurde, ist es möglich, dass das Blockcopolymer nicht vollständig entfernt wurde und noch verkohlte Reste zurückblieben. Auch kann es dadurch möglich sein, dass das poröse System unter Umständen nicht vollständig zugänglich ist. In Abbildung 4-36 sind die Transmissionsspektren der ein- und fünfschichtigen mesoporösen ITO-Filme, jeweils auf ITO/Glas-Substrat, im Vergleich dargestellt.

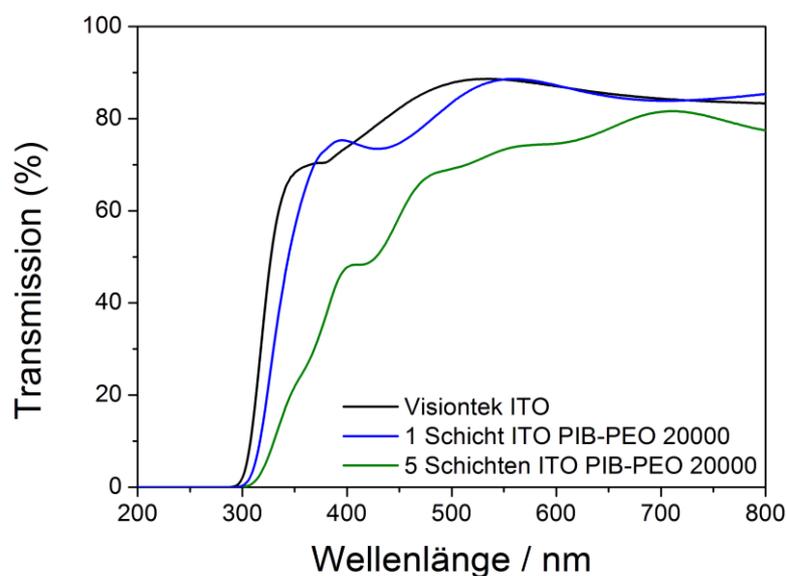


Abbildung 4-36. UV-Vis-Spektren in Transmission des verwendeten ITO/Glas-Substrats ohne Beschichtung (schwarz) und nach einfacher (blau) bzw. fünffacher Beschichtung (grün) mit mesoporösen ITO-Filmen mit PIB-PEO 20000 als Templat.

Die Lichtdurchlässigkeit der Filme nimmt durch die erhöhte Schichtdicke und nicht vollständige Entfernung des Templats leicht ab. Die Transmission liegt bei ungefähr 70 %.

4.2.4 Fünfschichtige mesoporöse ITO-Filme in Zinkoxid-Farbstoffsolarzellen

Untersuchung der Zinkoxidabscheidung mittels TEM- und EDXS-Analyse

Die Zinkoxidabscheidung in diesen Filmen wurde ebenfalls nach zehn Sekunden mittels EDXS-Analyse am TEM untersucht. In Abbildung 4-37 sind die STEM-Dunkelfeld-Abbildung des untersuchten Bereiches des Films und die in diesem Bereich gemessenen EDX-Spektren dargestellt. Diese stammen aus der kompakten ITO-Schicht des Substrats sowie dem oberen und unteren Teil des mesoporösen Films. Die Signalintensität der beiden Bereiche ist annähernd identisch, woraus geschlossen werden kann, dass es zu einer homogenen Abscheidung des Zinkoxids über die gesamte Dicke des Films kommt und das poröse System in allen Schichten vollständig zugänglich ist. Die quantitative Analyse der markierten Bereiche des mesoporösen Films durch das Cliff-Lorimer-Verfahren zur Verhältnisbestimmung [154] ergab einen Zinkanteil von 1,86 at.% (oberer Teil) und 2,18 at.% (unterer Teil) an der Gesamtmenge von Indium und Zink.

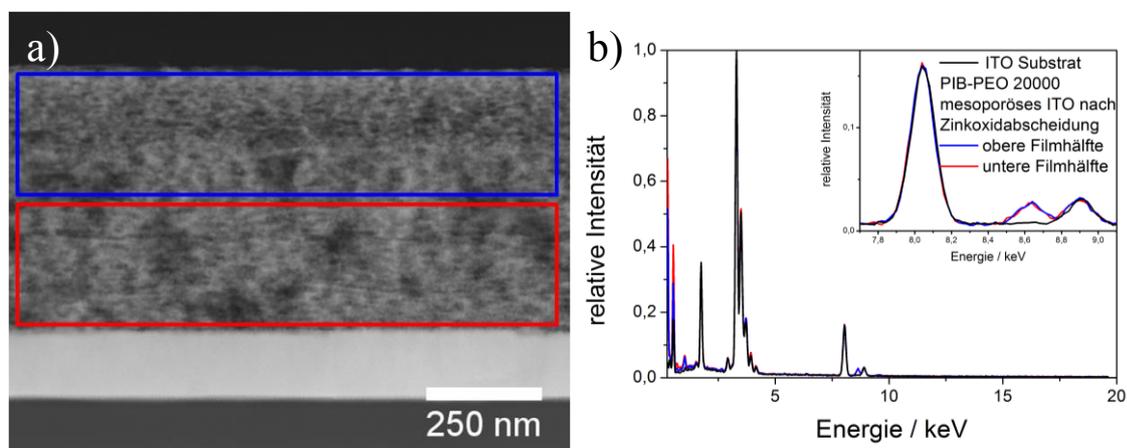


Abbildung 4-37. STEM-Dunkelfeld-Abbildung des Querschnitts eines gealterten, fünfschichtigen mesoporösen ITO-Films, hergestellt mit PIB-PEO 20000. Das blaue und das rote Kästchen markieren den Bereich, aus dem die EDX-Spektren stammen (a). Vergleich der EDX-Spektren des ITOs (b) aus dem oberen und unteren Teil des mesoporösen ITO-Films nach zehn Sekunden Zinkoxidabscheidung (blau, rot) mit dem EDX-Spektrum des kompakten ITO-Substrats (schwarz). Das Zn- K_{α} Signal liegt bei 8,64 eV (b).

Dies ist innerhalb des Fehlers der Messung eine relativ gute Übereinstimmung für die beiden Bereiche. Jedoch ist der Zinkgehalt im Vergleich zu den einschichtigen ITO-Filmen mit 7,64 at.% wesentlich geringer. Der Film besitzt ca. ein Viertel des Zinkgehalts des einfach beschichteten ITO-Films. Die Schichtdicke beträgt das 2,75-

fache, womit der fünfschichtige Film nur etwa 72 % des Zinkgehalts des einschichtigen Films enthält. Im Verhältnis zum einschichtigen ITO-Film fällt somit die Menge an abgeschiedenem Zinkoxid sogar etwas geringer aus und die Menge an Zinkoxid verteilt sich nur über die erhöhte Filmdicke. Dies und die annähernd gleichen Zinkgehalte des oberen und unteren Bereiches weisen darauf hin, dass die Zinkoxidabscheidung durch den Transport der Reaktanden (entweder Zn^{2+} und/oder O_2) zum Film und nicht durch den Transport innerhalb des porösen Systems begrenzt wird, wodurch letztendlich sogar eine längere Zinkoxidabscheidung möglich wäre.

Einfluss der Zinkoxidabscheidungsdauer auf die Kenndaten der Farbstoffsolarzelle mit fünfschichtigen mesoporösen ITO-Filmen

Die Abscheidungsdauer des Zinkoxids in den gealterten, fünfschichtigen mit PIB-PEO 20000 hergestellten ITO-Filmen wurde um fünfzehn Sekunden herum variiert, da in diesem Bereich bei den einschichtigen Filmen die höchsten Wirkungsgrade erzielt wurden. Die nach Farbstoffsensibilisierung des Zinkoxids gemessenen U - J -Kurven sind in Abbildung 4-38 a und die typischen Kenndaten, aufgetragen gegen die Abscheidungsdauer, in Abbildung 4-38 b dargestellt. Der Füllfaktor FF liegt bei allen Zellen etwas unter 40 %, und der Wirkungsgrad folgt dem Trend der Kurzschlussstromdichte J_{SC} . Analog zu den einschichtigen Filmen beginnt der Effekt des Verstopfens der Poren oder Porenöffnungen bei längeren Abscheidungen als fünfzehn Sekunden. Jedoch ist im Vergleich zu den einschichtigen Filmen der Kurzschlussstrom nach zehn Sekunden Zinkoxidabscheidung noch viel geringer und erreicht erst nach fünfzehn Sekunden ein scharfes Maximum. Dies deutet, wie die Ergebnisse der EDXS-Analyse, darauf hin, dass die Menge an abgeschiedenem Zinkoxid im Fall der mehrschichtigen ITO-Filme in Bezug auf das Filmvolumen und die Abscheidungszeit geringer ausfällt. Allerdings wird nach fünfzehn Sekunden Zinkoxidabscheidung ein ähnlich hoher Wert der Leerlaufspannung U_{OC} erreicht (445 mV im Vergleich zu 463 mV).

Insgesamt wird auf Grund der höheren Filmdicke und der daraus resultierenden höheren Oberfläche eine deutlich höhere Kurzschlussstromdichte J_{SC} erreicht, wodurch eine Steigerung des Wirkungsgrades η von 0,28 % für die einschichtigen und von 0,54 % für die fünfschichtigen Filme erreicht wird. Die Steigerung der Kurzschlussstromdichte um den Faktor 1,53 zeigt allerdings, dass diese nicht proportional zur Schichtdicke des Films ansteigt, die um den Faktor 2,75 erhöht wurde. Dies ist auf die niedrigere Konzentration an Zinkoxid zurückzuführen. Auch eine längere oder schnellere Zinkoxidabscheidung, zum Beispiel durch eine negativere Abscheidungsspannung oder durch Rühren der Abscheidungslösung, würde in diesem Fall keine Verbesserung bringen, weil es dadurch ebenfalls zum Verstopfen der Poren oder ihrer Öffnungen kommen

würde, wie Abbildung 4-38 b eindeutig zeigt. Nur größere Poren oder eine andere Porengeometrie würden zu einer Verbesserung führen.

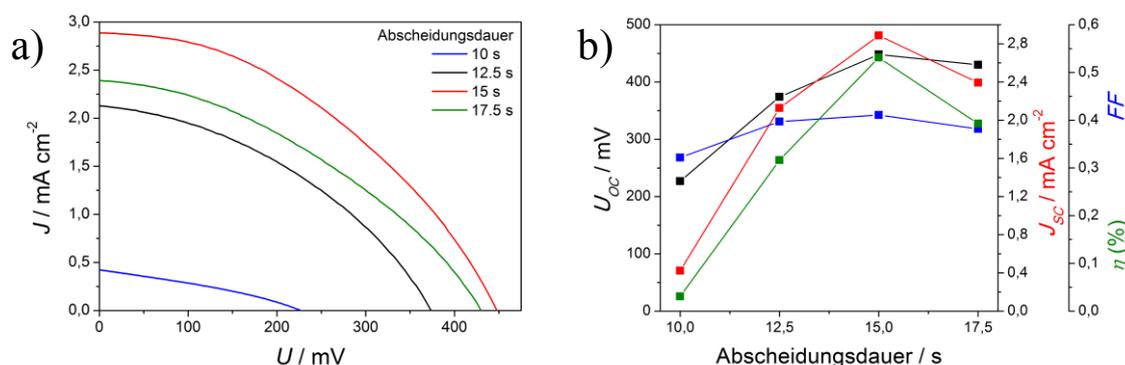


Abbildung 4-38. Vergleich der U - J -Kurven der mit D149 sensibilisierten Zinkoxidfilme, abgeschieden in gealterten, fünfschichtigen mesoporösen ITO-Filmen, hergestellt mit PIB-PEO 20000 (a). Abhängigkeit der Leerlaufspannung U_{oc} , des Kurzschlussstroms J_{sc} , des Füllfaktors FF und des Wirkungsgrades η von der Abscheidungsdauer des Zinkoxids (b).

Untersuchung der elektronischen Eigenschaften mittels IMVS, IMPS und EIS

Analog zu den einschichtigen mesoporösen ITO-Filmen wurden die Lebenszeit τ_n , die Transportzeit der Elektronen τ_d und die Elektronensammeleffizienz η_{coll} mittels IMVS- und IMPS-Messungen sowie die Widerstände der fünfschichtigen ITO-Filme mittels EIS untersucht. In Abbildung 4-39 a sind die Werte der Elektronenlebenszeit τ_n , -transportzeit τ_d und -sammel-effizienz η_{coll} in Abhängigkeit zur Abscheidungsdauer dargestellt; in Abbildung 4-39 b die Kapazität $C2$ und der Rekombinationswiderstand $R2$ sowie der Serienwiderstand R_S in Abhängigkeit vom Potential. Der über zehn Sekunden abgeschiedene Film zeigt bei beiden Messungen sehr starke Abweichungen von den anderen Filmen. Besonders die deutlich höhere Kapazität und der höhere Rekombinationswiderstand zu höheren Potentialen deuten darauf hin, dass dieser über eine höhere Masse, die geladen werden kann, verfügt und auch eine geringere und/oder schlechter zugängliche Porosität besitzt, somit nicht den anderen Filmen entspricht. Daher wird dieser Film aus den weiteren Betrachtungen ausgeschlossen.

Im Gegensatz zu den einschichtigen ITO-Filmen bleibt die Lebenszeit der Elektronen τ_n nahezu konstant, während die Transportzeit τ_d mit steigender Abscheidungsdauer leicht abnimmt, was dazu führt, dass die Elektronensammeleffizienz η_{coll} ansteigt. Insgesamt liegt diese für alle Filme über 95 %. Die Generation und das Einsammeln der Elektronen funktioniert wie bei den einschichtigen ITO-Filmen somit ebenfalls sehr gut.

Wie bei den einschichtigen ITO-Filmen ist bei der Kapazität $C2$ und dem Rekombinationswiderstand $R2$ (unter Ausnahme des über zehn Sekunden abgeschiedenen Films)

keine Abhängigkeit von der Abscheidungsdauer des Zinkoxids festzustellen. Die Kapazität C_2 der Filme ist fast doppelt so hoch, wobei aufgrund der 2,75-fachen Dicke der Filme ein etwas höherer Wert zu erwarten gewesen wäre. Der Rekombinationswiderstand R_2 sinkt gegenüber den einschichtigen Filmen etwas ab. Entscheidend ist jedoch der um 15Ω geringere Serienwiderstand R_S gegenüber den einschichtigen Filmen ($\sim 45 \Omega$), wodurch der um 0,1 höhere Füllfaktor der mehrschichtigen Zellen erklärt werden kann.

Eine abschließende Betrachtung der Beobachtung einer hohen Elektronensammeleffizienz und eines hohen Serienwiderstandes wird bei den inversen Opalfilmen, bei denen dieses Verhalten ebenfalls auftritt, in Kapitel 4.3.4 gegeben.

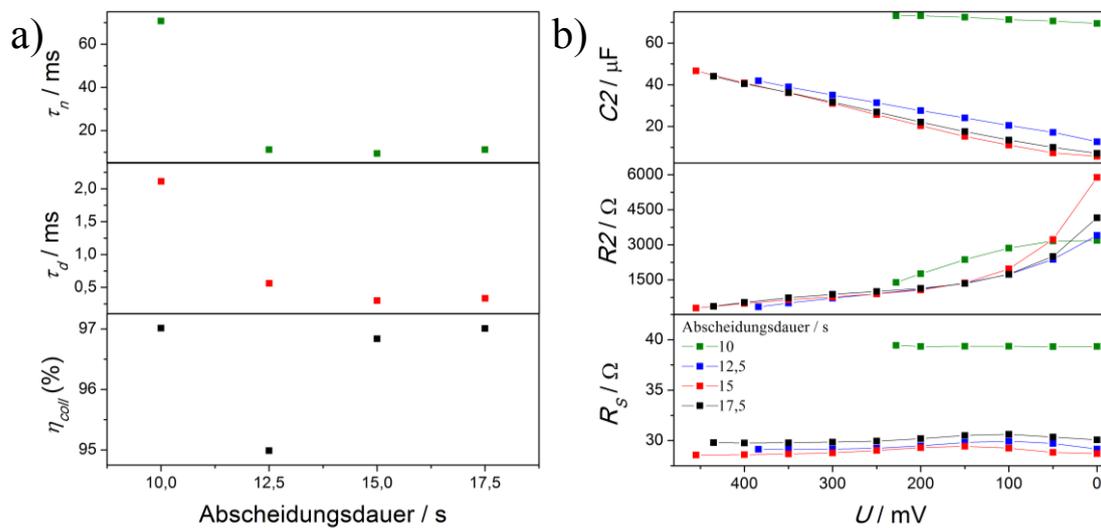


Abbildung 4-39. Abhängigkeit der Lebenszeiten τ_n und Transportzeiten der Elektronen τ_d sowie der daraus bestimmten Elektronensammeleffizienz η_{coll} von der Abscheidungsdauer des Zinkoxids (a) und Abhängigkeit der Kapazität C_2 und des Widerstandes R_2 des zweiten Halbkreises und des Serienwiderstandes R_S vom Potential (b) der mit PIB-PEO 20000 hergestellten fünfschichtigen mesoporösen ITO-Filme.

4.2.5 Schlussfolgerungen zu den mesoporösen ITO-Filmen in den Farbstoffsolarzellen

Die elektrochemische Abscheidung von Zinkoxid in das mesoporöse ITO zur Anwendung in Farbstoffsolarzellen ist durch die Porengröße des mesoporösen Systems limitiert, wodurch es nicht möglich ist, das ITO vollständig durch eine dichte Zinkoxid-schicht zu beschichten, ohne dass es zu einer Verstopfung der Poren oder ihrer Öffnungen kommt. Durch die Erhöhung der Porengröße von 20 bis 25 nm auf 35 bis 45 nm war es möglich, die Abscheidungszeit des Zinkoxids zu erhöhen, wodurch die Menge an abgeschiedenem Zinkoxid erhöht und der Wirkungsgrad η von 0,22 % auf 0,28 % gesteigert wurde. Nach Erhöhung der Filmdicke der großporigen ITO-Filme durch

mehrfaches Tauchbeschichten konnte der Wirkungsgrad η weiter auf 0,54 % gesteigert werden. Falls eine Lösung für das Problem des Anlösens der vorherigen ITO-Schicht beim mehrfachen Tauchbeschichten und der unvollständigen Entfernung des Blockcopolymers aus den mehrfach beschichteten mesoporösen ITO-Filmen gefunden wird, ist davon auszugehen, dass der Photostrom weiter gesteigert werden kann. Einen großen Verlust in den Zellen stellt die Rückreaktion der photogenerierten Elektronen des nicht beschichteten ITOs des Films dar, wodurch die Leerlaufspannung U_{OC} und der Füllfaktor FF vermindert werden. Diese werden aber auch durch den Serienwiderstand bestimmt, welcher durch die mindere Leitfähigkeit der mesoporösen ITO-Schicht gegenüber dem kompakten ITO des Substrates deutlich erhöht wird. Ist das mesoporöse ITO jedoch zu leitfähig, erfolgt ein frühes Verstopfen des Porensystems, da die Wände nicht ausreichend mit Zinkoxid beschichtet werden, wodurch die Rückreaktion der photogenerierten Elektronen überwiegt. Daher ist es notwendig, die Porengröße und gleichzeitig die Leitfähigkeit des ITOs zu erhöhen, um zum einen eine dichte Zinkoxidschicht zu erhalten und zum anderen den Serienwiderstand R_S der Zelle zu senken. Jedoch ist zurzeit noch kein Blockcopolymer verfügbar, das ein ausreichend hohes Molekulargewicht besitzt, um größere Poren zu bilden. Zudem sinkt die Löslichkeit der Blockcopolymere in dem ITO-Sol mit steigendem Molekulargewicht. Bereits das verwendete PIB-PEO 20000 ist sehr schwer in dem metallsalzhaltigen Methanol/Aceton-Gemisch zu lösen. Durch Ersetzen des weichen Templats durch ein hartes Templat, wie zum Beispiel Mikrosphären aus Polystyrol (siehe Kapitel 4.3), könnte eine Erhöhung der Porengröße erzielt werden.

4.3 Inverse Opalfilme aus transparenten leitfähigen Oxiden

Im Folgenden sollen zunächst die Opalfilme (4.3.1), die als Substrat zur Herstellung der inversen Opale dienen sollen, die elektrochemische Abscheidung der unterschiedlichen dotierten Metalloxide auf flachen ITO/Glas-Substraten (4.3.2) und schließlich die Abscheidung der inversen Opalfilme (4.3.3) beschrieben werden. Ein erster Einblick in die Anwendung der inversen Opalfilme in Farbstoffsolarzellen nach der erfolgten Zinkoxidabscheidung (4.3.4) rundet dieses Kapitel ab.

4.3.1 Opalfilme

Zur Herstellung der inversen Opalfilme wurden, wie in Kapitel 3.3.2 erwähnt, zwei unterschiedliche Typen von Opalkugeln verwendet. In diesem Kapitel werden die Ermittlung der optimalen Präparationsbedingungen und die anschließende Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Filmherstellung dargestellt.

4.3.1.1 Opalfilme aus carboxylat-modifizierten Polystyrolkugeln

Einfluss der Vorbehandlung auf die Opalfilmabscheidung

Die ersten Versuche, auf den ITO/Glas-Substraten Opalfilme aufwachsen zu lassen, zeigten, dass die Haftung des Films auf den Substraten nicht sehr gut ist. Daher wurden unterschiedliche Vorbehandlungen zur Reinigung der Oberfläche, die zudem mit einer Änderung des Kontaktwinkels der Oberfläche des ITO/Glas-Substrats einhergehen, vor der Abscheidung des Opalfilms durchgeführt. Die Kontaktwinkel der ITO/Glas-Substrate sind in Tabelle 4-7 aufgetragen. Das nicht gereinigte ITO/Glas-Substrat ist mit einem Kontaktwinkel von 89° hydrophob. Durch die Vorbehandlung des ITO/Glas-Substrats mit einer 1 %igen wässrigen Lösung des basischen Glasreinigers *Deconex*® für zehn Minuten wird die Substratoberfläche deutlich hydrophiler. Bei der Reinigung mit dem ähnlichen Glasreiniger *Hellmanex*® wurde ein Kontaktwinkel von 16° beobachtet. Den kleinsten Kontaktwinkel $< 5^\circ$ besitzt das ITO/Glas-Substrat nach der zehnminütigen Vorbehandlung im Sauerstoffplasma mit 50 W Leistung [157].

Tabelle 4-7. Kontaktwinkel (DI-Wasser) der Oberfläche des ITO/Glas-Substrats nach entsprechender Vorbehandlung [157].

Vorbehandlung	Kontaktwinkel / °
Ohne	89
<i>Hellmanex</i> ®	16
Sauerstoffplasma	< 5

In Abbildung 4-40 sind die auf den unterschiedlich vorbehandelten Gläsern, unter Verwendung eines Eintauchwinkels von 20 ° und einer Temperatur von 45 °C, abgeschiedenen Filme dargestellt. Auf den nicht vorbehandelten Gläsern ist die Haftung der Filme, wie bereits erwähnt, sehr schlecht. Dies liegt vermutlich daran, dass der Meniskus der Polystyrolkugel-Suspension während des Verdampfens immer wieder abreißt und dabei große Teile des abgeschiedenen Films mitreißt. Durch die Behandlung mit dem basischen Glasreiniger *Deconex*® haftet der Meniskus der Polystyrolkugel-Suspension an der hydrophilen ITO-Oberfläche durch die stark erhöhte OH-Gruppenkonzentration, wodurch sich mehr Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Substrat und dem Wasser im Meniskus ausbilden können, deutlich besser. Zudem zieht sich durch die erhöhte OH-Gruppenkonzentration der Meniskus der Suspension um ca. 1-2 mm weiter am ITO/Glas-Substrat hoch. Jedoch reißt der Meniskus immer noch einzeln ab. Außerdem ist in der unteren Hälfte des Films die Haftung der Kugeln nicht mehr gegeben, vermutlich aufgrund der zunehmenden Dicke des Opalfilms, welches im Folgenden noch anhand der konfokalmikroskopischen Messungen gezeigt wird (siehe Abbildung 4-41). Diese wird durch die steigende Konzentration der Suspension, die infolge des Verdampfens des Wassers hervorgerufen. Dadurch blättert der Opalfilm in kleinen Stäbchen, die hauptsächlich in der Mitte des Films zu erkennen sind, ab (siehe Abbildung 4-40 b). Da diese leicht zur Filmoberfläche gebogen sind, ist davon auszugehen, dass hier die interne Spannung des Films die Adhäsionskräfte übersteigt, wodurch dieser dann abblättert und sich nach oben biegt. Die Energie der Wechselwirkungen im Film ($E_{WW(\text{im Film})}$) wird größer als die Energie der Wechselwirkungen zwischen Film und Substrat ($E_{WW(\text{Film/Substrat})}$). Bei dem mit dem Sauerstoffplasma gereinigten ITO/Glas-Substrat ist die Oberfläche nochmals hydrophiler, wodurch der Meniskus während des Verdampfens der Lösung nicht mehr abreißt und ein durchgängiger Opalfilm ausgebildet wird. Auch im unteren Bereich des Glases kann eine deutlich bessere Haftung des Films beobachtet werden. Ursachen hierfür sind die hohe Reinheit der Oberfläche sowie die Wechselwirkungen zwischen der hydrophilen Oberfläche und den hydrophilen Polystyrolkugeln ($E_{WW(\text{im Film})} < E_{WW(\text{Film/Substrat})}$).

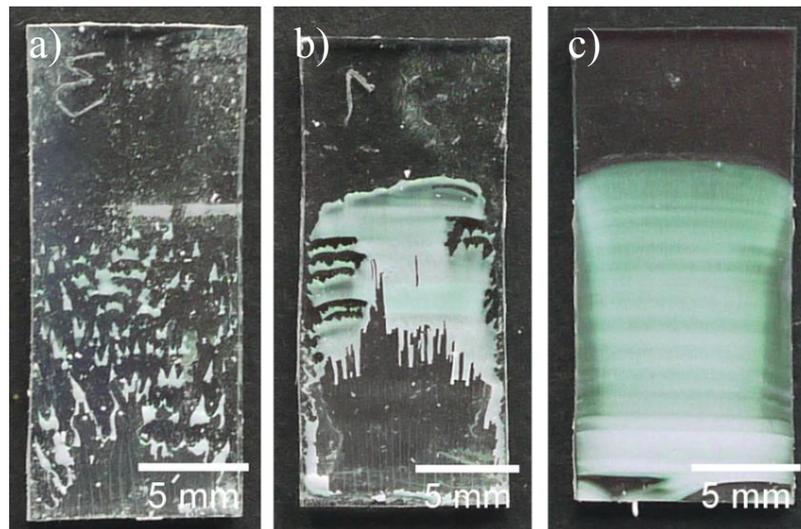


Abbildung 4-40. Opalfilme aus carboxylat-modifizierten Polystyrolkugeln, abgeschieden auf einem nicht vorbehandelten ITO/Glas-Substrat (a) sowie auf zehn Minuten in 1 %iger *Deconex*®-Lösung (b) und zehn Minuten mit einem Sauerstoffplasma (c) gereinigten ITO/Glas-Substrat.

Von den erhaltenen Opalfilmen wurde mit dem weißen Licht des Konfokalmikroskops die Topographie in Wachstumsrichtung aufgenommen, beginnend ~ 2 mm oberhalb der Tauchkante, ab der der Opalfilm aufwächst. Die 3D-Aufnahme der Topographie (a) und das daraus erhaltene Profil der Dicke (b) sind in Abbildung 4-41 dargestellt. Der Topographie-Aufnahme ist zu entnehmen, dass der Opalfilm nach 2,5 mm auf dem nicht beschichteten ITO/Glas-Substrat zu wachsen beginnt und in Wachstumsrichtung zunehmend dicker wird. Dieser starke Gradient der Schichtdicke wird dadurch verursacht, dass während des Verdampfens der Polystyrolkugel-Suspension die Konzentration der Lösung zunehmend ansteigt, da sich die Polystyrolkugeln des verdampften Volumens nicht vollständig an dem ITO/Glas-Substrat anlagern und somit ein immer dicker werdender Opalfilm entsteht. Das Wellenprofil des Opalfilms kann durch zwei Faktoren zustande kommen: Zum einen dadurch, dass das Wasser nicht gleichmäßig verdampft, da der verwendete Trockenschrank nur eine sehr grobe Temperaturkontrolle von ca. ± 1 °C zulässt, was zu einer uneinheitlichen Abscheidung führt. Zum anderen können diese durch ein Abreißen der Tauchkante auf dem bereits abgeschiedenen Opalfilm verursacht werden. Dieses Phänomen wurde bei allen abgeschiedenen Opalfilmen beobachtet und ist auf den Pinning-Effekt zurückzuführen (siehe 2.4.3).

Die im Folgenden dargestellten Schichtdicken der Opalfilme sind über 10 mm ab der Tauchkante und über jeweils fünf Probenstellen gemittelt worden.

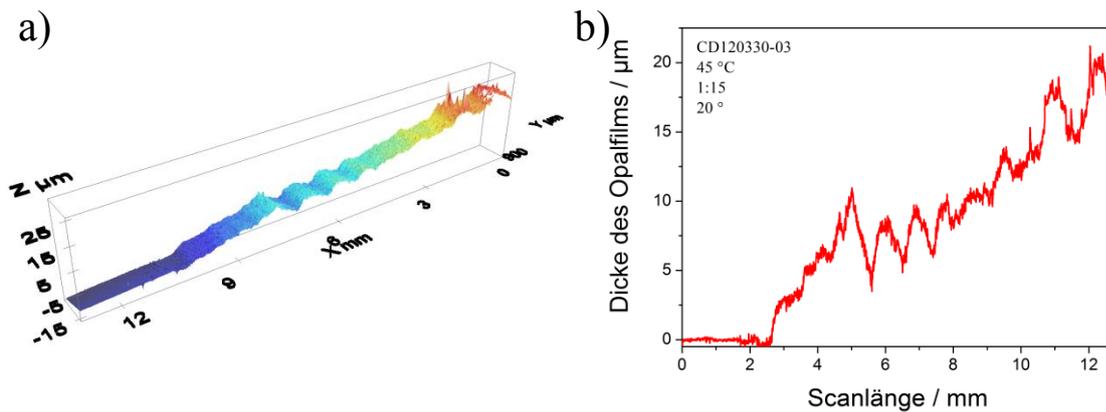


Abbildung 4-41. 3D-Topographie des Opalfilms auf mit Sauerstoffplasma gereinigtem ITO/Glas-Substrat, aufgenommen mit dem weißen Licht des Konfokalmikroskops (a) und das daraus erhaltene Profil der Dicke des Films (b).

Einfluss der Abscheidungsparameter auf die Opalfilmabscheidung

Zunächst wurde der Einfluss des Eintauchwinkels der Substrate in die Polystyrolkugellösung untersucht, der nach einer Studie von Im *et al.* [158] einen bedeutenden Einfluss auf die Schichtdicke der Opalfilme hat. Taucht das Substrat senkrecht oder nahezu senkrecht (0° bzw. $\pm 10^\circ$) in die Lösung ein, ist der Meniskus sehr steil und dünn (siehe Abbildung 4-42), wodurch ein nur wenige Lagen dicker hexagonal dichtest gepackter Opalfilm aus Polystyrolkugeln abgeschieden wird (vier bzw. fünf Lagen bei 0° bzw. -10° und elf Lagen bei $+10^\circ$). Erst bei einem Winkel von 20° bzw. 30° entstehen mehrere Mikrometer dicke Opalfilme, da der Meniskus flacher wird und sich mehr Polystyrolkugeln beim Verdampfen des Wassers der Polystyrolkugel-Suspension anlagern können. In Abbildung 4-42 ist eine schematische Darstellung des Eintauchwinkels und des resultierenden Meniskus nach Im *et al.* abgebildet [158].

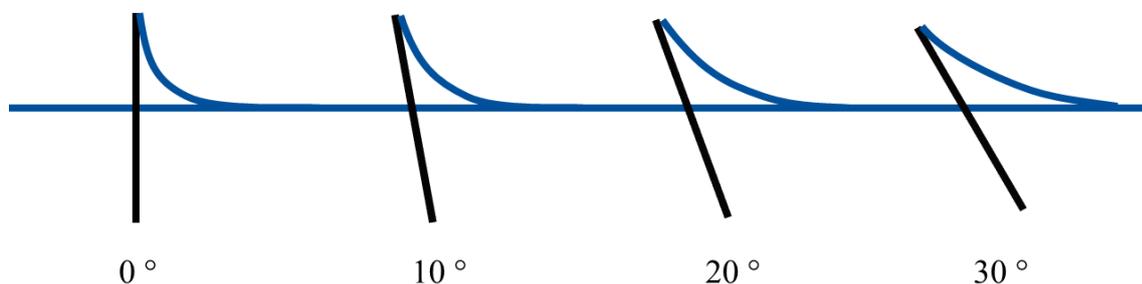


Abbildung 4-42. Schematische Darstellung des Eintauchwinkels und des resultierenden Meniskus nach Im *et al.* [158].

Die bei Eintauchwinkeln von 0 bis 30° erhaltenen Opalfilme sind in Abbildung 4-43 dargestellt. Alle vier Filme weisen den zuvor beobachteten Schichtdickengradienten durch die ansteigende Konzentration während des Verdampfens der Suspension auf. Jedoch ist bei einem Eintauchwinkel von 30° der Schichtdickengradient am deutlichen-

ten ausgeprägt. Die bei 0° und 10° abgeschiedenen Opalfilme erscheinen gegenüber den bei höheren Winkeln abgeschiedenen Filmen, die grünlich sind, in der unteren Hälfte eher weiß. Teh *et al.* führten dies darauf zurück, dass durch die Erhöhung der Polystyrolkugelkonzentration in der Lösung das Wachstum des Films schneller abläuft, weil die Kugeln nicht mehr die Zeit haben, sich zu einer perfekten Kugelpackung zusammenzulagern und es zu Stapelfehlern und Versetzungen kommt [125]. Im unteren Bereich ist die dichteste Packung der Polystyrolkugeln somit teilweise nicht mehr gegeben, wodurch bei diesen die photonischen Eigenschaften teilweise verloren gehen und die Filme eher weiß erscheinen. Im oberen Bereich ist die Konzentration geringer, wodurch die Polystyrolkugeln ausreichend Zeit haben, sich zur dichtesten Kugelpackung zu formieren. Zudem deutet dies auch auf eine höhere Schichtdicke hin, die bei den beiden in höheren Winkeln abgeschiedenen Opalfilmen erst im unteren Teil des Films beobachtet wird.

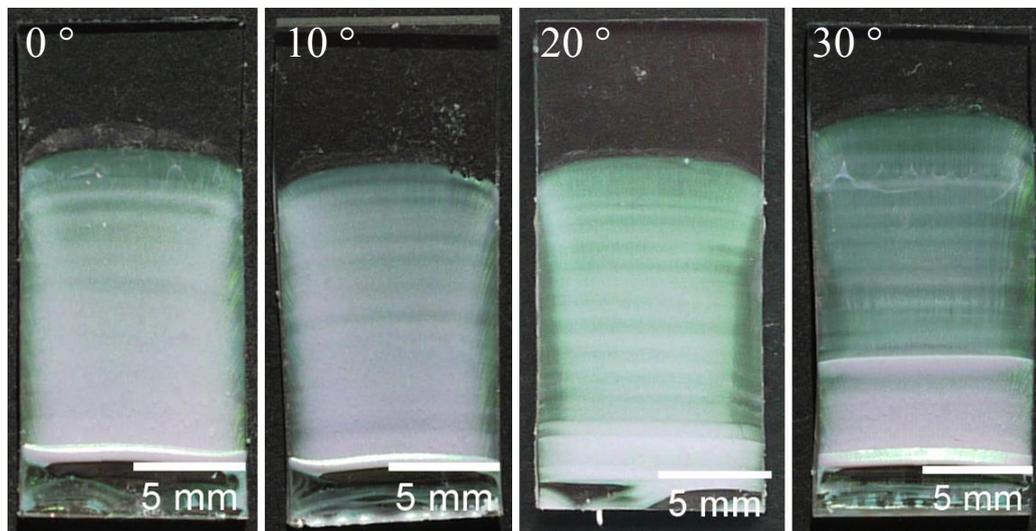


Abbildung 4-43. Opalfilme aus carboxylat-modifizierten Polystyrolkugeln, abgeschieden unter Verwendung unterschiedlicher Eintauchwinkel (0° , 10° , 20° und 30°) auf mit Sauerstoffplasma vorbehandelten ITO/Glas-Substraten.

Die von den Opalfilmen gemessenen UV-Spektren in Absorption sind in Abbildung 4-44 a dargestellt. Bei allen Opalfilmen ist der Bragg-Peak, der die photonische Bandlücke zeigt, bei 540 nm deutlich zu erkennen. Jedoch fällt die Intensität des Peaks sehr unterschiedlich aus. Der nach Gleichung 2-61 berechnete Reflexionspeak m_λ , und damit die Lage der optischen Bandlücke eines Opalfilms aus Polystyrolkugeln mit einem Durchmesser von 250 nm läge hingegen bei 599 nm . Dabei wurde der effektive Brechungsindex n_{eff} mit den Brechungsindizes $n_{(PS)}$ von $1,6$ [159] und $n_{(Luft)}$ von $1,0$ [160] sowie der Raumerfüllung f_{eff} der kubisch dichtesten Packung von $0,74$ berechnet, während der Winkel θ , in dem das Licht reflektiert wird, aufgrund der Ausrichtung des Films im Strahlengang gleich 0° ist.

Der Grund für diese deutlich niedrigere Bandlücke liegt in der geringeren Größe der Polystyrolkugeln, wie sich bei den rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen

noch zeigen wird (siehe Seite 116). Bei dem gemessenen Reflexionspeak von 540 nm müsste der Durchmesser der Polystyrolkugeln D ungefähr 225 nm betragen, welches sich gut mit den gefundenen 230 ± 5 nm deckt, während der Bragg-Peak des bei 0° abgeschiedenen Opalfilms im Verhältnis zu den anderen Peaks relativ flach, aber etwas breiter ausfällt. Die Halbwertsbreite (FWHM, *full width at half maximum*) des Peaks beträgt nach Abzug des Untergrunds 63 nm. Der Bragg-Peak des bei 10° abgeschiedenen Opalfilms ist bei ähnlicher relativer Intensität nur geringfügig breiter (FWHM 50 nm). Diese Verbreiterung und Abschwächung des Bragg-Peaks weist auf eine schlechtere Ordnung, also eine geringere Qualität der genannten Opalfilme im Vergleich zu den anderen Opalfilmen hin, die einen schärferen Verlauf aufweisen (FWHM 42 nm bzw. 43 nm). Zudem zeigt die Absorption (neben dem Absorptionspeak), dass die optische Dichte (OD) und damit die Dicke der Filme bei einem Abscheidungs Winkel von 0° am höchsten ist und mit steigendem Eintauchwinkel abfällt. Dies wird durch die aus den konfokalmikroskopischen Messungen gewonnenen Schichtdicken, die in Abbildung 4-44 b dargestellt sind, bestätigt.

Insgesamt weist der bei 20° abgeschiedene Opalfilm bei der geringsten optischen Dichte die intensivste photonische Bandlücke und den schmalsten Peak auf, was auf eine sehr gute Ordnung der bei diesem Winkel abgeschiedenen Filme hinweist. Somit steigen die Ordnung und damit auch die Qualität der Filme bis zu einem Eintauchwinkel von 20° deutlich an, da die Polystyrolkugeln im Opalfilm nun nicht mehr nur noch durch die Wechselwirkungen zwischen den Kugeln gehalten, sondern auch vom ITO/Glas-Substrat gestützt werden.

Der zu den Beobachtungen von Im *et al.* [158] umgekehrte Trend der Entwicklung der Schichtdicke, die in dieser Studie mit steigendem Eintauchwinkel ansteigt, ist darauf zurückzuführen, dass bei Im *et al.* zum einen unbehandelte Gläser verwendet wurden. Deren Oberfläche ist vermutlich weniger hydrophil als die des mit Sauerstoffplasma vorbehandelten ITOs, an denen der Meniskus bei kleinen Winkeln sehr steil war, wodurch nur wenige Lagen Polystyrolkugeln abgeschieden wurden. Zum anderen wurden von Im *et al.* nicht modifizierte, hydrophobe Polystyrolkugeln verwendet. Durch die stärkeren Wechselwirkungen der extrem hydrophilen ITO-Oberfläche entsteht im vorliegenden Fall hingegen ein sehr hoher und breiterer Meniskus, wodurch mehr Lagen Polystyrolkugeln abgeschieden werden. Zu höheren Winkeln wird der Meniskus durch die Neigung des ITO/Glas-Substrats dünner, wodurch immer weniger Lagen Polystyrolkugeln abgeschieden werden (vgl. Abbildung 4-42). Zudem sind die Wechselwirkungen zwischen dem extrem hydrophilen ITO/Glas-Substrat und den hydrophilen Polystyrolkugeln stärker als die zwischen dem hydrophilen Glas und hydrophoben Polystyrolkugeln.

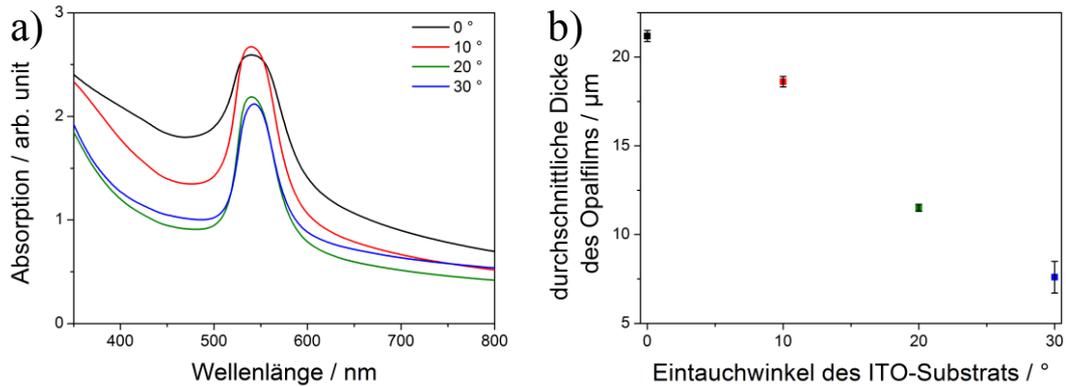


Abbildung 4-44. UV-Vis-Spektren in Absorption (a) und die durchschnittliche Dicke (b) der Opalfilme aus carboxylat-modifizierten Polystyrolkugeln, abgeschieden bei 45 °C, einer Verdünnung der Polystyrolkugelsuspension von 1:15 und einem Eintauchwinkel des ITO/Glas-Substrats von 0 ° (schwarz), 10 ° (rot), 20 ° (grün) bzw. 30 ° (blau); der Fehler ergibt sich aus der Standardabweichung der fünf gemessenen Probenstellen.

Da sich, wie bereits erwähnt, die Konzentration der Polystyrolkugel-Suspension während des Abscheidungsprozesses erhöht, wurde nun der Einfluss dieser Größe auf die Abscheidung des Opalfilms im Detail untersucht. In Abbildung 4-45 sind Fotografien der Opalfilme, welche mit Verdünnungen der Polystyrolkugelsuspension von 1:10 bis 1:40, entsprechend einem Gewichtsprozentanteil von 0,4 bis 0,1, hergestellt wurden, dargestellt. Lediglich bei der höchsten Konzentration der Polystyrolkugelsuspension wird kein kontinuierlicher Opalfilm erhalten. Hierbei blättern Teile des Opalfilms in sehr feinen Streifen entgegen der Wachstumsrichtung vom ITO/Glas-Substrat ab. Da die Opalfilme bei niedrigeren Konzentrationen stabil sind und ein Abblättern des Opalfilms lediglich am unteren Rand des Films zu beobachten ist (siehe 1:20), ist davon auszugehen, dass durch die zunehmende Dicke des Opalfilms bei der höchsten Konzentration die Masse des Films so hoch wird, dass dieser nicht mehr durch die Wechselwirkungen (van-der-Waals Kraft, elektrostatische Wechselwirkungen und/oder Wasserstoffbrückenbindungen) am ITO/Glas-Substrat gehalten werden kann. Somit ist die Energie der Wechselwirkungen im Film ($E_{WW(\text{im Film})}$) vermutlich von der Schichtdicke abhängig, während die Energie der Wechselwirkung zwischen Film und Substrat ($E_{WW(\text{Film/Substrat})}$) gleichbleibend ist, wodurch der Film erst abblättert, wenn $E_{WW(\text{im Film})}$ größer wird als $E_{WW(\text{Film/Substrat})}$. Die kritische Verdünnung der Polystyrolkugelsuspension liegt somit zwischen 1:10 und 1:15. Gegen Ende der Abscheidung wird diese kritische Konzentration aufgrund des kontinuierlichen Wasserverdampfens ebenfalls erreicht, wodurch die Opalfilme am untersten Rand des Films teilweise abblättern. Die Abscheidung mit der höchsten Verdünnung der Polystyrolkugelsuspension von 1:40 stellt eine Ausnahme dar, da die Konzentration der Lösung auch beim Verdampfen nicht die kritische Verdünnung erreicht.

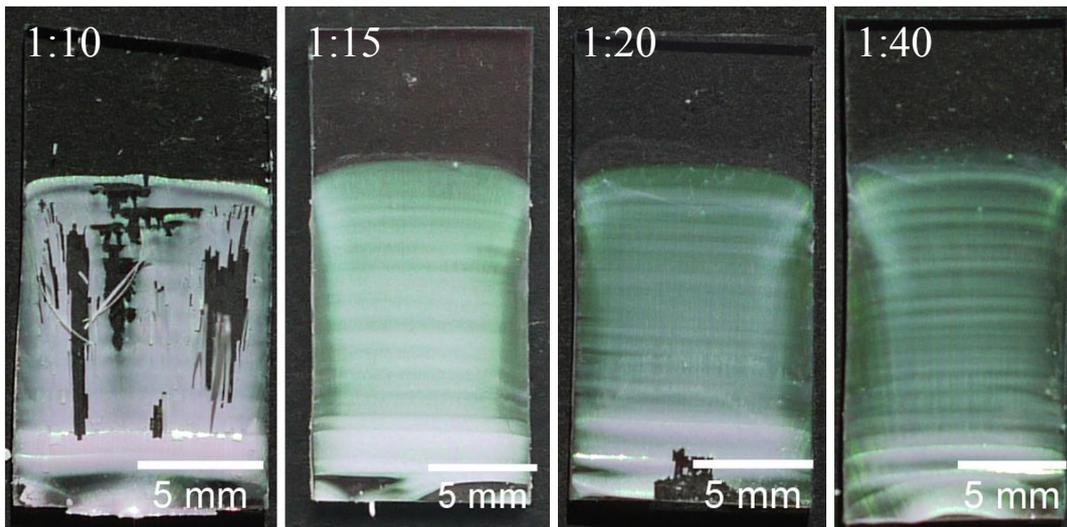


Abbildung 4-45. Opalfilme aus carboxylat-modifizierten Polystyrolkugeln, abgeschieden auf mit Sauerstoffplasma vorbehandelten ITO/Glas-Substraten aus unterschiedlich verdünnten Polystyrolkugelsuspensionen (von links nach rechts: 1:10, 1:15, 1:20 und 1:40).

Die Qualität der Opalfilme wurde mittels UV-Vis-Spektroskopie und Konfokalmikroskopie hinsichtlich der Schichtdicken und Absorptionseigenschaften näher untersucht (Abbildung 4-46). Die OD und die durchschnittliche Schichtdicke der Filme nehmen mit abnehmender Konzentration der Polystyrolkugeln in der Abscheidungslösung wie erwartet ab. Bei allen Filmen ist die photonische Bandlücke bei 540 nm deutlich zu erkennen. Bei der geringsten Verdünnung von 1:10 ist der Bragg-Peak nur sehr schwach und sehr breit ausgeprägt (FWHM 75 nm). Dies deutet auf eine geringe Ordnung des Opalfilms hin. Die Höhe des Bragg-Peaks ist bei einer Verdünnung von 1:15 etwas geringer als bei 1:20 (FWHM 42 nm vs. 38 nm), die Absorption im restlichen Spektrum jedoch etwas höher. Dies zeigt, dass der Opalfilm, der mit einer Verdünnung von 1:20 hergestellt wurde, eine sehr hohe Qualität besitzt, obwohl dieser etwas dünner ist. Der Peak für eine Verdünnung von 1:40 ist deutlich schwächer (FWHM 38 nm), da die Dicke des Opalfilms einen direkten Einfluss auf die Höhe der Absorption des Bragg-Peaks hat, aber ab einer gewissen Schichtdicke des Opalfilms eine Sättigung erreicht [158].

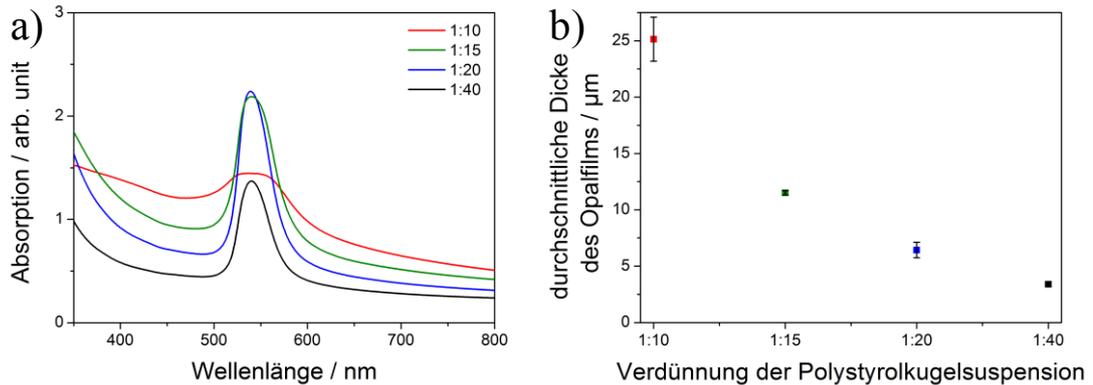


Abbildung 4-46. UV-Vis-Spektren in Absorption (a) und die durchschnittliche Dicke (b) der Opalfilme aus carboxylat-modifizierten Polystyrolkugeln, abgeschieden bei $45\text{ }^{\circ}\text{C}$, einem Eintauchwinkel des ITO/Glas-Substrats von 20 ° und einer Verdünnung der Polystyrolkugelsuspension von 1:10 (rot), 1:15 (grün), 1:20 (blau) bzw. 1:40 (schwarz); der Fehler ergibt sich aus der Standardabweichung der fünf gemessenen Probenstellen.

Von dem Opalfilm, der bei einem Eintauchwinkel von 20 ° und einer Konzentration der Polystyrolkugeln in der Suspension von 1:15 bei einer Temperatur von $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ hergestellt wurde, wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zur genaueren Untersuchung der Qualität der Opalfilme und Organisation der Polystyrolkugeln angefertigt. Die Anfertigung eines Querschnitts war aufgrund mangelnder Stabilität des Opalfilms beim Brechen des Glases nicht möglich. Die REM-Abbildungen sind in Abbildung 4-47 dargestellt. Die REM-Abbildung des Opalfilms liegt, wie bei den Fotografien, in Wachstumsrichtung des Opalfilms vor und ist in Abbildung a eingezeichnet. In Abbildung a ist bei niedriger Auflösung sehr gut zu erkennen, dass der Opalfilm lange Risse entlang seiner Wachstumsrichtung aufweist. Von diesen Rissen gehen wiederum horizontal verlaufende kleinere Risse aus. Die Risse in Wachstumsrichtung erklären, weshalb die Opalfilme bei höheren Konzentrationen teilweise stäbchenförmig abblättern. In der höher aufgelösten Abbildung b ist die hexagonale Anordnung der einzelnen Polystyrolkugeln deutlich zu erkennen. Die (111)-Ebene der kubisch dichtesten Packung (ccp) liegt parallel zum ITO/Glas-Substrat (siehe 2.4.3). Der gezeigte Bereich weist nur wenige Punktdefekte und Stapelfehler in der Packung der Polystyrolkugeln auf. Der vertikale Riss scheint nicht entlang einer der Zonenachsen des Kristalls zu verlaufen, sondern willkürlich durch den Opalfilm. Die zugehörige Fouriertransformation (c, FFT, *fast fourier transformation*) der Abbildung zeigt jedoch anhand der relativ scharfen Punkte und deren hexagonaler Anordnung zueinander, dass der Film eine sehr hohe Ordnung aufweist. Der anhand des FFTs gemessene Durchmesser der Polystyrolkugeln beträgt $\sim 230 \pm 5\text{ nm}$. Mit diesem Abstand wurde mittels der Bragg-Gleichung (siehe 2.4.3) der Reflexionspeak der (111)-Ebene berechnet und auf 551 nm bestimmt. Dass die Polystyrolkugeln kleiner sind als die vom Hersteller angegebenen 250 nm , ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass dieser Wert für die Kugeln in der Suspension bestimmt wurde, die

Kugeln aber beim Trocknen noch aufgenommenes Wasser verlieren und dadurch noch etwas zusammenschrumpfen.

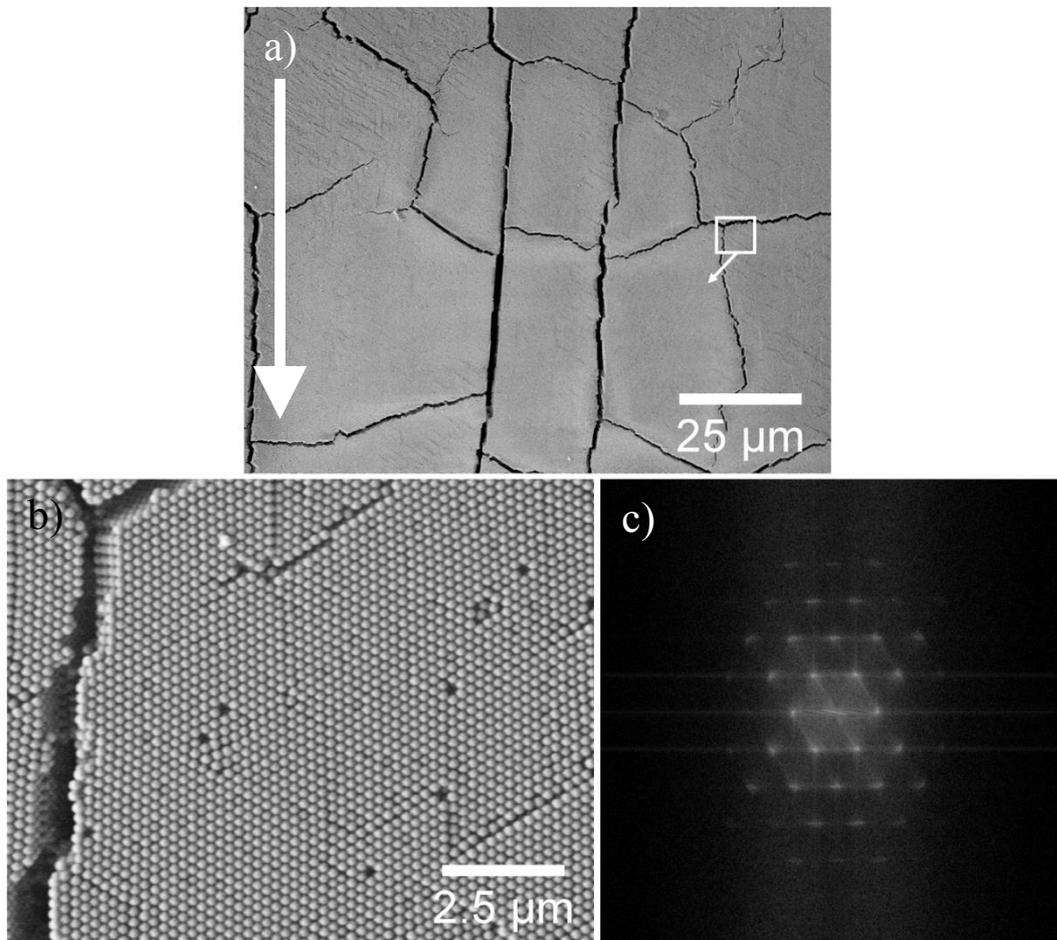


Abbildung 4-47. REM-Abbildungen eines Opalfilms aus carboxylat-modifizierten Polystyrolkugeln (a und b) und FFT (c) der höher aufgelösten Abbildung b. Die Abscheidung des Opalfilms erfolgte bei 45 °C in einem Eintauchwinkel des ITO/Glas-Substrats von 20 ° und einer Verdünnung der Polystyrolkugelsuspension von 1:15. Der Pfeil in Abbildung a symbolisiert die Wachstumsrichtung des Opalfilms, das Kästchen dient zur Orientierung und ist nicht maßstabsgetreu.

Als Standardverfahren für die Herstellung der Opalfilme, die als Templat für die Erzeugung der inversen Opalfilme aus Metalloxiden dienen (siehe Kapitel 4.3.3), wurden die Herstellungsparameter des Eintauchwinkels von 20 ° und der Polystyrolkugelkonzentration von 1:15 (0,267 wt.%) gewählt, da die dabei erhaltenen Opalfilme über die gesamte beschichtete Fläche stabil waren und über eine sehr hohe Ordnung verfügen, wie die FFT der REM-Abbildung des Opalfilms zeigt. Zudem besitzen die Opalfilme mit über 10 μm eine ausreichende Schichtdicke im Hinblick auf die inversen Opalfilme und deren Anwendung als Stromabnehmer in Farbstoffsolarzellen.

Winkelabhängige Messungen der Opalfilme

Zur Veranschaulichung der photonischen Eigenschaften der Opalfilme wurden winkelabhängige Fotografien in einem Winkel von 0 bis 60 ° jeweils in Reflexion des Tageslichtes und in Transmission des Durchlichtes aufgenommen. Diese sind in Abbildung 4-48 dargestellt. Die Abscheidung dieses Opalfilms erfolgte bei 45 °C, einem Eintauchwinkel des ITO/Glas-Substrats von 20 ° und einer Verdünnung der Polystyrolkugelsuspension von 1:15. Die Reflexion der Opalfilme erscheint zunächst grün-blau, geht dann in cyan (30 °) über und endet in bläulich-weiß. Dass die Farbänderung nicht der Bragg-Gleichung folgt, wonach sich die Farbfolge von grün (550 nm bei 0 °) über cyanblau (520 nm bei 30 °) nach violettblau (450 nm bei 60 °) ändern sollte, liegt vermutlich an dem Tageslicht, das diffus und von der Seite auf den Opalfilm schien. Dadurch werden unterschiedliche Wellenlängen reflektiert, was die Mischung mehrerer Farben zur Folge hat. In Transmission sind die Filme zunächst magenta, der Komplementärfarbe zu grün. Mit steigendem Winkel wechselt die Farbe zu orange-braun. Diese orange-braune Färbung ist keinem Wellenlängenbereich mehr zuzuordnen, die den Opalfilm durchdringt, sondern einer Kombination aus mehreren Farben. Diese entstehen wie bei der Reflexion dadurch, dass die Strahlung der Hintergrundbeleuchtung nicht gerichtet, sondern diffus war.

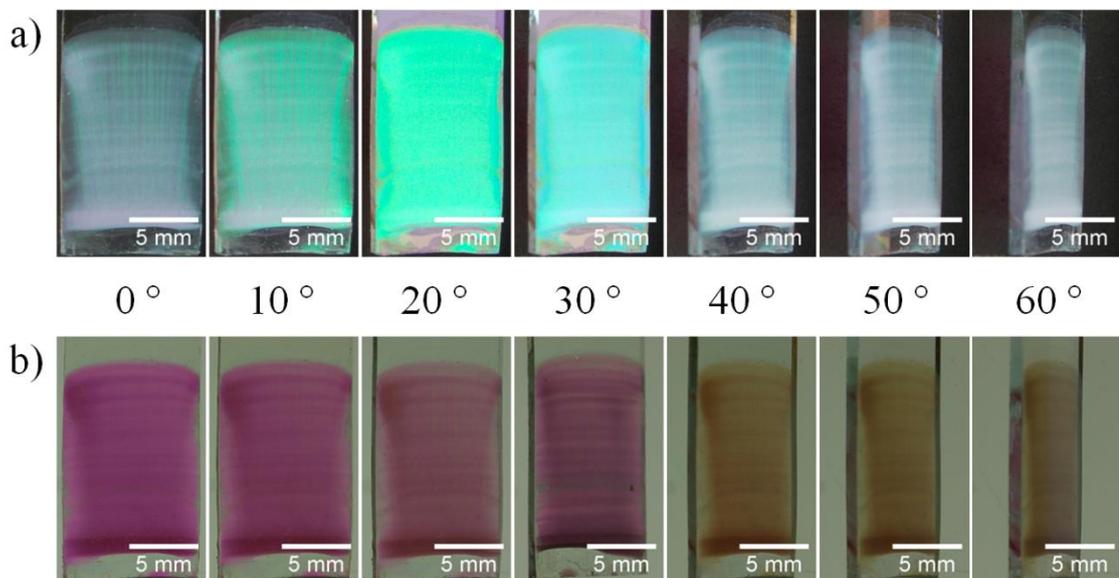


Abbildung 4-48. Fotografien eines mit carboxylat-modifizierten Polystyrolkugeln hergestellten Opalfilms, aufgenommen in einem Winkel von 0 bis 60 ° in Reflexion des Tageslichtes (a) und in Transmission des Durchlichtes einer Leuchtstoffröhre (b).

Anschließend wurden am FTIR-Spektroskop mit einer Si-Diode als Detektor, der im NIR- und Vis-Bereich eine hohe Empfindlichkeit besitzt, winkelabhängige Spektren dieses Films in Reflexion aufgenommen. Da diese in Abhängigkeit von der Wellenzahl

gemessen wurden, sind zusätzlich die entsprechende Wellenlänge und Energie aufgetragen (Abbildung 4-49). Der Bragg-Peak liegt bei einem Winkel von 0° , bei dem somit der einfallende Strahl orthogonal auf den Film trifft, bei 545 nm (gelblich-grün) und verschiebt sich mit steigendem Einfallswinkel zu kleineren Wellenlängen bis hin zu 512 nm (grün) bei 30° . Bei höheren Winkeln ist kein scharfer Bragg-Peak mehr zu erkennen. Die Reflexion des Opalfilms erfolgt hier über einen größeren Bereich von 460 nm bis hin zu 520 nm, welches der Farbmischung cyan entspricht. Die Verschiebung des Bragg-Peaks zu kleineren Wellenlängen erfolgt aufgrund der Winkeländerung, die mit dem Sinus in die Bragg-Gleichung eingeht, wodurch sich die reflektierte Wellenlänge an der (111)-Oberfläche des Opalfilms ändert. Der aus dem Reflexionspeak bei 545 nm über die Bragg-Gleichung berechnete Durchmesser D der Polystyrolkugeln beträgt 233 nm, was in guter Übereinstimmung mit den 230 nm aus den rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen ist. Die farblichen Unterschiede zwischen den Fotografien und den Spektren sind auf den Einfallswinkel des Lichtes zurückzuführen, der bei den Fotografien diffus und von der Seite war, während am FTIR-Mikroskop ein gerichteter Strahl in definiertem Winkel auf den Film traf. Durch diesen Unterschied verschiebt sich die Wellenlänge des reflektierten Lichtes, wodurch mit der Kamera andere Farben aufgenommen werden.

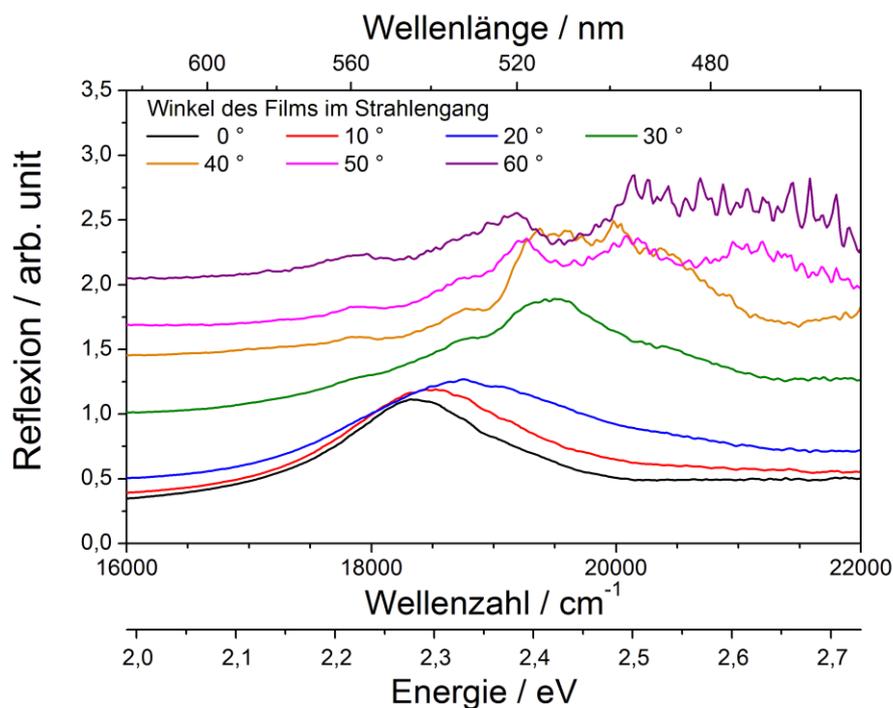


Abbildung 4-49. FTIR-Spektren in Reflexion eines mit carboxylat-modifizierten Polystyrolkugeln hergestellten Opalfilms, aufgenommen in Winkeln von 0 bis 60° .

Tabelle 4-8. Gemessene und berechnete Wellenlänge des Bragg-Reflexionspeaks der Opalfilme aus carboxylat-modifizierten Polystyrolkugeln (berechnet mit dem tatsächlichen Durchmesser von 230 ± 5 nm) in Abhängigkeit des Einfallswinkels des Lichtes.

Einfallswinkel des Lichtes / °	gemessene Wellenlänge des Bragg-Reflexionspeaks / nm	berechnete Wellenlänge des Bragg-Reflexionspeaks / nm
0	544	551
10	540	547
20	532	536
30	513	518

Reproduzierbarkeit der Opalfilme aus carboxylat-modifizierten Polystyrolkugeln

Im folgenden Abschnitt soll anhand der durchschnittlichen Schichtdicken der abgeschiedenen Opalfilme die Reproduzierbarkeit unter Verwendung gleicher Herstellungsparameter (Luftfeuchtigkeit, Eintauchwinkel des ITO/Glas-Substrats in die Lösung, Konzentration, Temperatur) diskutiert werden.

In Abbildung 4-50 a sind die durchschnittlichen Schichtdicken (über 10 mm ab der Tauchkante und über jeweils 5 Probenstellen gemittelt) von jeweils zehn Opalfilmen aus unterschiedlichen Herstellungstagen aufgetragen, während in Abbildung 4-50 b jeweils der mittlere Wert der Schichtdicke der Opalfilme des Herstellungstages dargestellt wird. Die nicht ausgefüllten Punkte in der ersten Abbildung repräsentieren Filme, bei denen bei der Überführung des Abscheidungsbehälters in den Trockenschrank oder während des Verdampfens der Suspension das ITO/Glas-Substrat vom ursprünglichen Eintauchwinkel von 20° abgewichen ist. Das Substrat rutschte gegen den Rand des Abscheidungsbehälters, wodurch sich der Abscheidungswinkel auf über 30° erhöhte und folglich etwas dünnere Opalfilme abgeschieden wurden (siehe Seite 113). Diese wurden nicht in den gebildeten Mittelwert in Abbildung 4-50 b mit einbezogen. Insgesamt bewegen sich die durchschnittlichen Schichtdicken einzelner Tageschargen im Bereich $(11,5 \pm 3) \mu\text{m}$, wobei sich der Fehler aus der Standardabweichung der fünf gemessenen Probenstellen ergibt, jedoch unter Ausschluss des stark abweichenden achten Films der Herstellungsreihe vom 08.02.2012. Die Mittelwerte der Tageschargen bewegten sich im Bereich $(11,5 \pm 1) \mu\text{m}$, wobei sich der Fehler aus der Standardabweichung der sechs Chargen ergibt. Somit beträgt der Unterschied der Mittelwerte der Tageschargen maximal 9 %, während die auftretenden Unterschiede innerhalb der einzelnen Tageschargen mit bis zu 30 % deutlich höher sind. Dieser Unterschied könnte auf die nicht stets gleichen Größen des ITO/Glas-Substrats zurückzuführen sind, da diese per Hand und nicht maschinell geschnitten werden. Bei einem schmaleren Substrat werden demnach zu Beginn der Abscheidung zunächst weniger Kugeln aus der Polystyrolkugelsuspension abgeschieden, wodurch die Konzentration der Lösung etwas stärker ansteigt

und somit der Opalfilm während der Abscheidung zunehmend dicker wird. Ein Zusammenhang zwischen Opalfilmschichtdicke und Substratbreite konnte jedoch nicht bestätigt werden. Weitere Fehlerquellen könnten die Konzentration der Suspension oder Menge in Folge des Pipettierens der Suspension sein.

Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass die Luftfeuchtigkeit im Trockenschrank während der Abscheidung der Opalfilme nicht auf einen konstanten Wert eingestellt werden konnte, wozu ein Klimaschrank notwendig wäre, werden insgesamt durchaus gut miteinander übereinstimmende Dicken bei den einzelnen Opalfilmchargen erhalten.

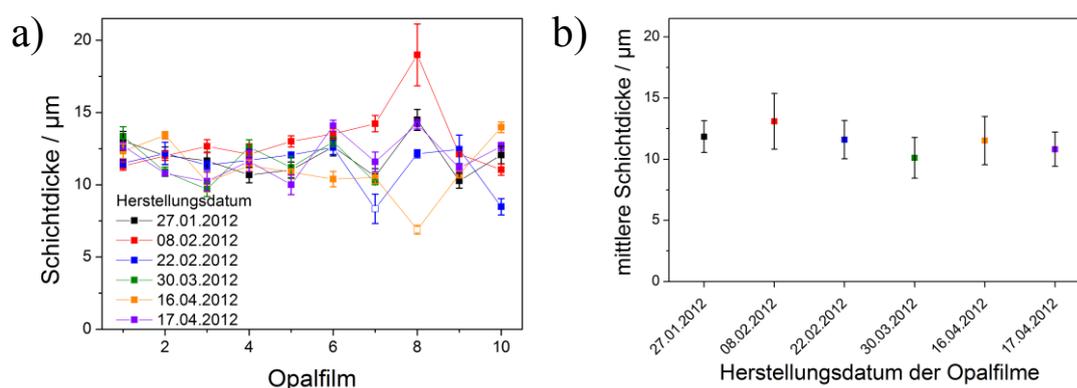


Abbildung 4-50. Durchschnittliche Dicke der einzelnen Opalfilme einzelner Chargen (a), wobei sich der Fehler aus der Standardabweichung der fünf gemessenen Probenstellen ergibt, und mittlere Schichtdicken der abgeschiedenen Opalfilme der jeweiligen Chargen (b), wobei sich der Fehler aus der Standardabweichung der zehn Proben der Charge ergibt.

4.3.1.2 Opalfilme aus nicht-modifizierten Polystyrolkugeln

Einfluss der Vorbehandlung auf die Opalfilmabscheidung

Ähnlich wie bei den carboxylat-modifizierten Polystyrolkugeln zeigte sich auch bei den hydrophoben nicht-modifizierten Polystyrolkugeln, dass die Vorbehandlung des ITO/Glas-Substrats einen entscheidenden Einfluss auf das Wachstum der Opalfilme hat. Die erhaltenen Opalfilme, die ebenfalls mit einem Eintauchwinkel von 20° und bei einer Temperatur von 45°C auf nicht vorbehandelten, mit *Deconex*[®] und im Sauerstoffplasma gereinigten ITO/Glas-Substraten abgeschieden wurden, sind in Abbildung 4-51 dargestellt. Die Haftung der hydrophoben Polystyrolkugeln auf dem ebenfalls hydrophoben, nicht vorbehandelten ITO/Glas-Substrat (a) ist über weite Teile des Films gegeben. Auf dem hydrophileren mit *Deconex*[®]-Lösung gereinigten ITO/Glas-Substrat (b) ist der Opalfilm im oberen Drittel immer wieder unterbrochen, was darauf hindeutet, dass die Tauchkante der Suspension während des Wachstums immer wieder abreißt und dabei den Opalfilm teilweise mit abreißt (Pinning-Effekt, siehe 2.4.3). Überraschenderweise entsteht auf dem ebenfalls hydrophilen, mit Sauerstoffplasma vorbehandelten

ITO/Glas-Substrat (c) ein sehr homogener Opalfilm, obwohl sich die Oberflächeneigenschaften sehr von denen des unbehandelten Substrats unterscheiden. Die Ergebnisse zeigen somit, dass neben der Hydrophilie der ITO-Oberfläche auch die Reinheit der Oberfläche einen wesentlichen Einfluss auf die Qualität der Opalfilmbildung hat. Im Gegensatz zu den carboxylat-modifizierten Polystyrolkugeln, bei denen die Hydrophilie der Oberfläche und der Polystyrolkugeln als Ursache für das wesentlich bessere Filmwachstum angenommen wurde, scheinen die Wechselwirkungen zwischen Polystyrolkugeloberfläche und ITO-Oberfläche nur eine untergeordnete Rolle zu spielen. Bei den nicht-modifizierten Polystyrolkugeln werden qualitativ ebenso gute Opalfilme erhalten wie bei den carboxylat-modifizierten Polystyrolkugeln. Die Wichtigkeit der Hydrophilie des ITO/Glas-Substrats besteht somit vor allem im Verhalten des Meniskus, in dem das Wachstum des Opalfilms im drei-Phasengebiet Film/Luft/Wasser erfolgt, da dieser hier im Vergleich zu den anderen Vorbehandlungsmethoden stärker ausgeprägt ist und nicht mehr abreißt. Zudem wird der Pinning-Effekt (siehe Kapitel 2.4.3) geringer, verschwindet jedoch nicht komplett, was daran zu erkennen ist, dass auch der Opalfilm auf dem mit Sauerstoffplasma vorbehandelten ITO/Glas-Substrat (siehe Abbildung 4-51 c) noch leichte Wellen aufweist.

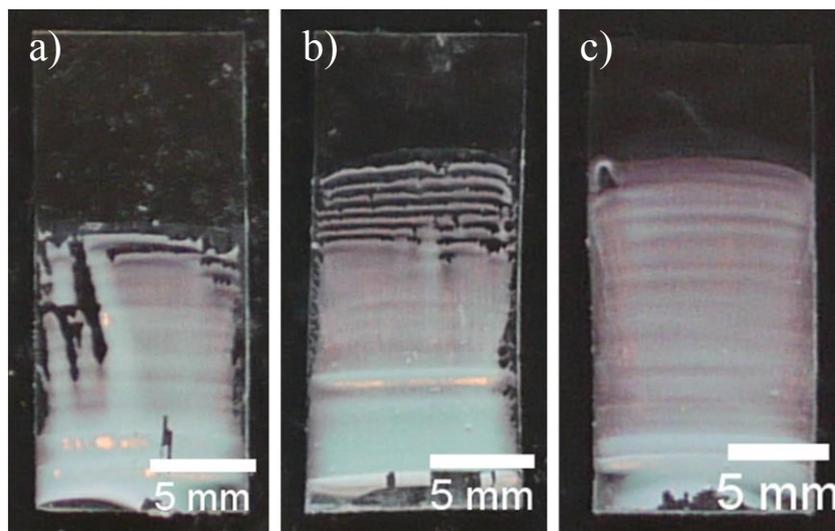


Abbildung 4-51. Aus nicht-modifizierten Polystyrolkugeln abgeschiedene Opalfilme auf nicht vorbehandelten (a) sowie zehn Minuten in 1%iger *Deconex*®-Lösung (b) bzw. zehn Minuten mit einem Sauerstoffplasma (c) gereinigten ITO/Glas-Substraten.

Einfluss der Abscheidungsparameter auf die Opalfilmabscheidung

Die im letzten Abschnitt beschriebene Untersuchung der Vorbehandlungsmethoden der ITO/Glas-Substrate zeigte, dass bei einem Eintauchwinkel von 20° , wie bei den carboxylat-modifizierten Polystyrolkugeln (siehe Kapitel 4.3.1.1), sehr gleichmäßige Opalfilme erhalten werden. Daher wurde an dieser Stelle auf die nähere Untersuchung der

Eintauchwinkelabhängigkeit verzichtet und lediglich der Einfluss der Konzentration auf die erhaltenen Opalfilme untersucht.

In Abbildung 4-52 sind die UV-Vis-Spektren in Absorption (a) und die jeweiligen durchschnittlichen Schichtdicken der Opalfilme (b), die mit Verdünnungen von 1:25 bis 1:50 hergestellt wurden, was einem Gewichtsprozentanteil von 0,4 bis 0,2 entspricht, dargestellt. Bei allen Opalfilmen ist die photonische Bandlücke durch den Bragg-Peak bei 584 nm deutlich zu erkennen. Analog zu den Opalfilmen aus carboxylat-modifizierten Polystyrolkugeln liegt die optische Bandlücke unterhalb der mit Gleichung 2-61 berechneten Bandlücke von 623 nm. Der Grund für die geringere optische Bandlücke liegt ebenfalls in der geringeren tatsächlichen Größe der Polystyrolkugeln (siehe REM-Untersuchung im Folgenden). Bei dem gemessenen Reflexionspeak müsste der Durchmesser der Polystyrolkugeln 244 nm betragen. Die Höhe des Bragg-Peaks fällt bei allen Filmen fast gleich aus. Dies spricht besonders bei den beiden niedrigeren Konzentrationen für eine gute Qualität des Opalfilms. Der Bragg-Peak des mit einer Verdünnung von 1:25 abgeschiedenen Opalfilms ist im Verhältnis zu den anderen Peaks deutlich breiter (FWHM 50 nm gegenüber 40 nm bei 1:37,5 bzw. 43 nm bei 1:50). Diese Verbreiterung des Bragg-Peaks deutet, wie bereits erwähnt, auf eine schlechtere Ordnung hin. Im Gegensatz zu den Opalfilmen aus carboxylat-modifizierten Polystyrolkugeln wurde bei gleichem Gewichtsprozentanteil von 0,4 % ein kontinuierlicher Opalfilm erhalten. Die OD der Opalfilme im sichtbaren Bereich nimmt neben dem Bragg-Peak mit sinkender Konzentration ab. Dieses Ergebnis deckt sich mit den aus den konfokalmikroskopischen Messungen gewonnenen Schichtdicken, die ebenfalls mit abnehmender Konzentration geringer werden.

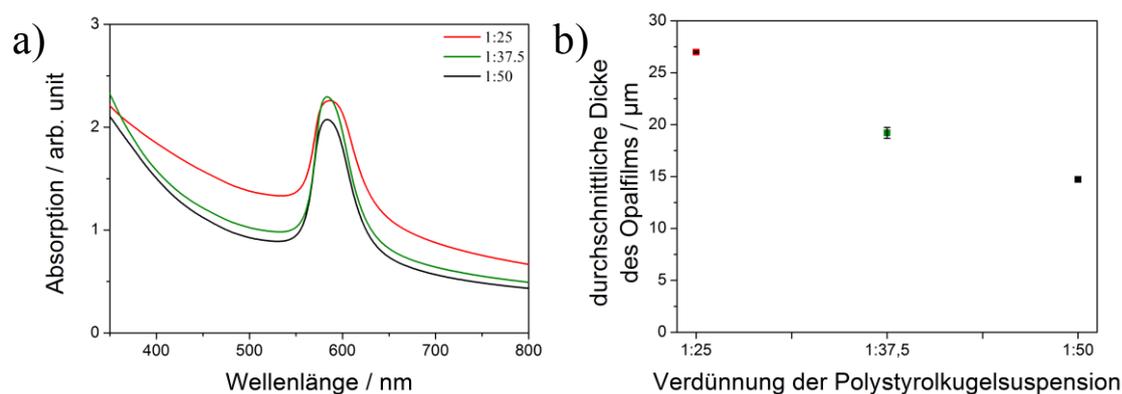


Abbildung 4-52. UV-Vis-Spektren in Absorption (a) und durchschnittliche Dicke (b) der Opalfilme aus nicht-modifizierten Polystyrolkugeln, abgeschieden bei 45 °C, einem Eintauchwinkel des ITO/Glas-Substrats von 20 ° und einer Verdünnung der Polystyrolkugelsuspension von 1:25 (rot), 1:37,5 (grün) bzw. 1:50 (schwarz); der Fehler ergibt sich aus der Standardabweichung der fünf gemessenen Probenstellen.

Insgesamt fällt die durchschnittliche Schichtdicke der Opalfilme aus nicht-modifizierten Polystyrolkugeln bei gleichen Konzentrationen ($\sim 7\%$ bei $0,4\text{ wt.}\%$, $\sim 44\%$ bei $0,2\bar{6}\text{ wt.}\%$ und $\sim 55\%$ bei $0,2\text{ wt.}\%$) höher als bei den carboxylat-modifizierten Polystyrolkugeln aus. Die nicht-modifizierten Polystyrolkugeln besitzen einen um 10 nm größeren Durchmesser, welcher bei vergleichbarer Abscheidungsrate theoretisch nur einen um $\sim 4\%$ dickeren Opalfilm zur Folge haben dürfte. Da der Film bei allen Verdünnungen aber deutlich dicker ist, liegt die Ursache vermutlich in den verschiedenen Oberflächen der Polystyrolkugeln, welche zu unterschiedlichem Verhalten an der Tauchkante führen. Die hydrophilen Polystyrolkugeln wechselwirken sehr viel stärker mit dem umgebenden Wasser, wodurch es zu einer höheren Bindung zum Wasser und nicht zu den Polystyrolkugeln untereinander kommt. Dagegen lagern sich die hydrophoben Polystyrolkugeln an der Tauchkante eher aneinander an, anstatt von Wasser umgeben zu sein. Durch die geringere Bindung zum Wasser kann dieses eher verdampfen als bei den carboxylat-modifizierten Polystyrolkugeln, wodurch die Opalfilme schneller wachsen können und folglich dickere Schichtdicken erreicht werden.

Die Qualität der Opalfilme und die Organisation der Polystyrolkugeln wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie genauer untersucht. In Abbildung 4-53 sind die REM-Abbildungen und die FFT der hochaufgelösten Abbildung eines Opalfilms, der bei einem Eintauchwinkel von 20° und einer Polystyrolkugelsuspension im Verhältnis 1:50 bei 45°C hergestellt wurde, dargestellt. Die Wachstumsrichtung liegt ebenfalls analog zu den Lichtbildern und ist zur Verdeutlichung in Richtung des Pfeils eingezeichnet. Die obere Abbildung zeigt, dass dieser Opalfilm, im Gegensatz zu den Opalfilmen aus carboxylat-modifizierten Polystyrolkugeln, lediglich Risse entlang seiner Wachstumsrichtung aufweist. In der höher aufgelösten Abbildung ist ebenfalls die (111)-Ebene der kubisch dichtesten Packung anhand der hexagonalen Anordnung der einzelnen Polystyrolkugeln zu erkennen. In dem gezeigten Bereich sind jedoch mehr Punktdefekte und Stapelfehler zu verzeichnen als in dem Bereich, der bei dem Opalfilm aus carboxylat-modifizierten Polystyrolkugeln gezeigt ist (siehe Abbildung 4-47 b). Trotzdem zeigt die FFT der Abbildung relativ scharfe Punkte, deren Anordnung hexagonal zueinander ist. Im Vergleich zu den carboxylat-modifizierten Polystyrolkugelfilmen ist die Ordnung etwas geringer, da die Punkte im FFT etwas größer sind. Insgesamt weist der Film trotzdem eine hohe Ordnung auf. Der Durchmesser der Polystyrolkugeln beträgt $240\pm 5\text{ nm}$. Mit diesem Durchmesser wurde der Bragg-Reflexionspeak mittels Gleichung 2-61 auf 575 nm bestimmt und fällt somit etwas kleiner als die mittels UV-Vis-Spektroskopie ermittelten 584 nm aus. Ein möglicher Grund für diesen Unterschied könnte das bereits erwähnte Schrumpfen der Polystyrolkugeln sein, die UV-Vis-Messungen erfolgten direkt nach der Herstellung der Opalfilme, die REM-Untersuchung hingegen erst nach einigen Monaten.

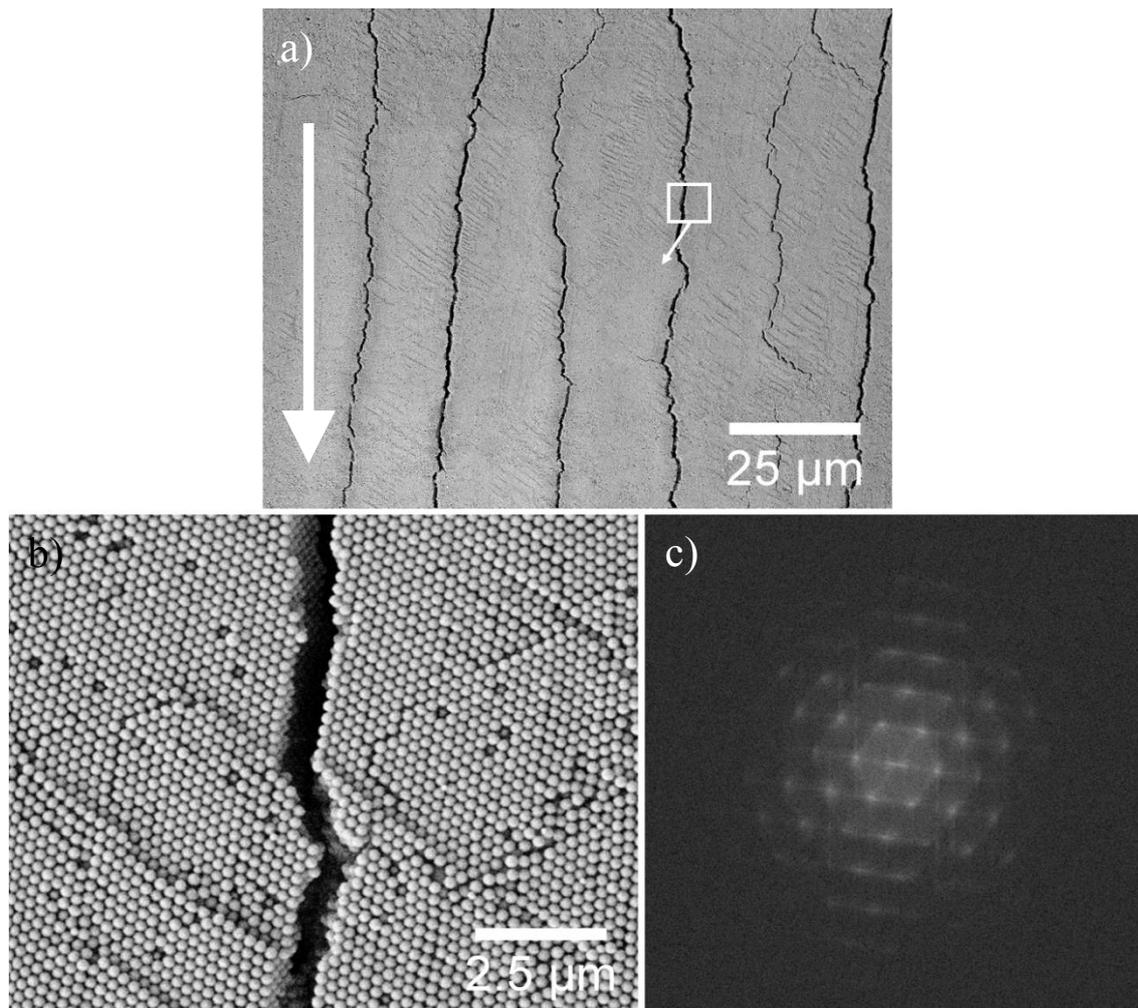


Abbildung 4-53. REM-Abbildungen eines Opalfilms aus nicht-modifizierten Polystyrolkugeln (a und b) und FFT (c) der höher aufgelösten Abbildung b. Die Abscheidung des Opalfilms erfolgte bei 45 °C, einem Eintauchwinkel des ITO/Glas-Substrats von 20 ° und einer Verdünnung der Polystyrolkugelsuspension von 1:50. Der Pfeil in Abbildung a symbolisiert die Wachstumsrichtung des Opalfilms, das Kästchen dient zur Orientierung und ist nicht maßstabsgetreu.

Winkelabhängige Messungen der Opalfilme

Zur Überprüfung der Qualität und der photonischen Eigenschaften der Opalfilme wurden ebenfalls winkelabhängig Fotografien, die in Abbildung 4-54 dargestellt sind, in Reflexion des Tageslichtes (a) und in Transmission des Durchlichtes (b) aufgenommen. Der untersuchte Opalfilm wurde bei 45 °C, einem Eintauchwinkel des ITO/Glas-Substrats von 20 ° und einer Verdünnung der Polystyrolkugelsuspension von 1:50 hergestellt. In Reflexion erscheinen die Opalfilme leicht bläulich bis weiß. Lediglich bei Winkeln des Glases von 20 und 30 ° erscheinen sie gelb-grün bzw. grün-gelb. Bei sehr großen Winkeln von 40 ° erscheinen sie zunächst noch leicht grünlich und darüber hinaus erscheinen sie weiß. Die Ursache dafür liegt wie bei den Opalfilmen aus carboxylat-modifizierten Polystyrolkugeln an dem eher diffusen und von der Seite einstrahlenden

Tageslicht. Nach der Bragg-Gleichung sollte die Reflexion der Filme von gelb (575 nm bei 0°) über grün (541 nm bei 30°) nach violettblau (464 nm bei 60°) übergehen. In Transmission besitzen die Filme zunächst eine Cyanfärbung, mit steigendem Winkel zu 30° ändert sich die Farbe zu purpur, und mit weiter steigendem Winkel werden diese bräunlich. Die bräunliche Färbung kommt vermutlich, wie bei den carboxylat-modifizierten Polystyrolkugelfilmen, dadurch zustande, dass die Strahlung der Hintergrundbeleuchtung nicht gerichtet, sondern diffus war. Dadurch, dass die Polystyrolkugeln um 10 nm größer sind, ist auch ihr Abstand zueinander etwas größer, wodurch sich durch die Bragg-Bedingungen (siehe Gleichung 2-61) die Wellenlänge des reflektierten bzw. durchstrahlenden Lichtes von grün-blau nach bläulich-weiß bzw. von magenta nach cyan verschiebt. Die Differenz zwischen dem Peak der ~ 230 nm großen carboxylat-modifizierten Polystyrolkugeln und den ~ 240 nm großen nicht modifizierten Polystyrolkugeln beträgt nach der Bragg-Gleichung 24 nm.

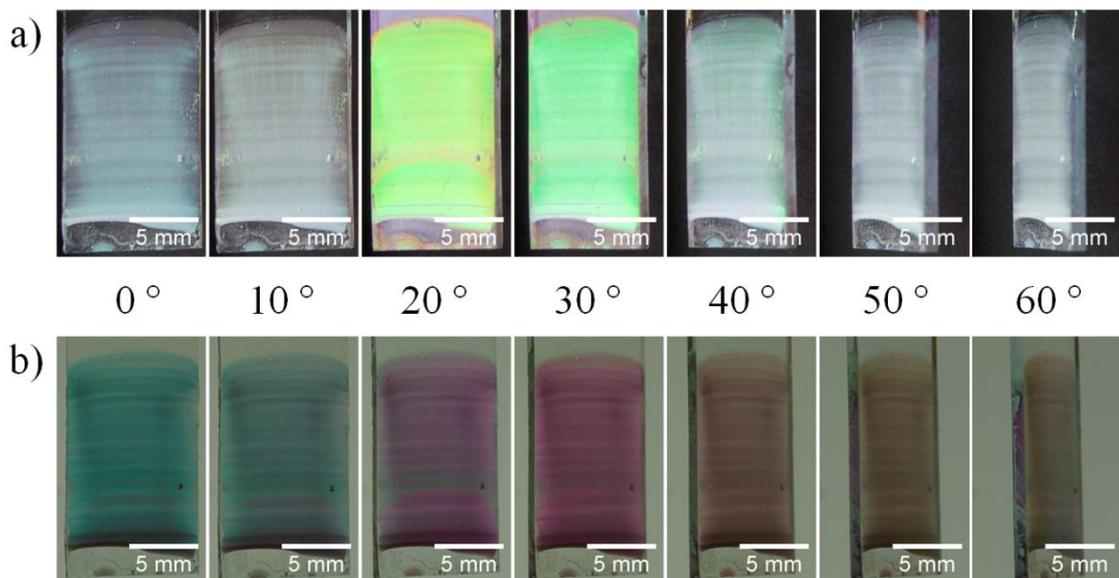


Abbildung 4-54. Fotografien eines mit nicht-modifizierten Polystyrolkugeln hergestellten Opalfilms, aufgenommen in Winkeln von 0 bis 60° in Reflexion des Tageslichtes (a) und in Transmission des Durchlichtes (b).

Analog zu den Opalfilmen aus carboxylat-modifizierten Polystyrolkugeln wurden winkelabhängige Reflexionsspektren mit dem FTIR-Spektrometer aufgenommen (ebenfalls mit der Si-Diode als Detektor). Diese sind in Abbildung 4-55 dargestellt. Der Bragg-Peak liegt bei einem Winkel von 0° bei 573 nm (grünlich-gelb). Dieser Wert ist geringer als der Reflexionspeak bei den UV-Vis-Messungen (584 nm). Die Ursache für diesen Unterschied ist der weitere Schrumpfungsprozess mit der Zeit. Die FTIR-Messung erfolgte, wie die REM-Untersuchung, mit einem etwas länger gelagerten Opalfilm. Der gefundene Wert von 573 nm stimmt sehr gut mit dem aus der Größe der Polystyrolkugeln von 240 ± 5 nm über Gleichung 2-61 bestimmten Reflexionspeak von 575 nm überein. Mit steigendem Einfallswinkel verschiebt sich der Reflexionspeak zu kleineren Wellenlängen bis hin zu 562 nm (gelb-grün) bei 30° . Bei höheren Winkeln ist ebenfalls

kein scharfer Bragg-Peak mehr festzustellen, die Reflexion der Opalfilme liegt in einem Bereich von 460 bis hin zu 560, welches einer bläulich-weißen Farbmischung entspricht. Die Verschiebung des Bragg-Peaks zu kleineren Wellenlängen erfolgt, wie bei den carboxylat-modifizierten Polystyrolkugelfilmen, aufgrund der sich ändernden Reflexion des Lichtes an der (111)-Oberfläche des Opalfilms. Die farblichen Unterschiede zwischen den Fotografien in Abbildung 4-54 und den Spektren sind, wie bei den carboxylat-modifizierten Polystyrolkugeln, auf den Einfallswinkel des Lichtes zurückzuführen, der bei den Fotografien diffus und von der Seite war, während am FTIR-Mikroskop ein gerichteter Strahl in definiertem Winkel auf den Film traf und dessen Reflexion gemessen wurde.

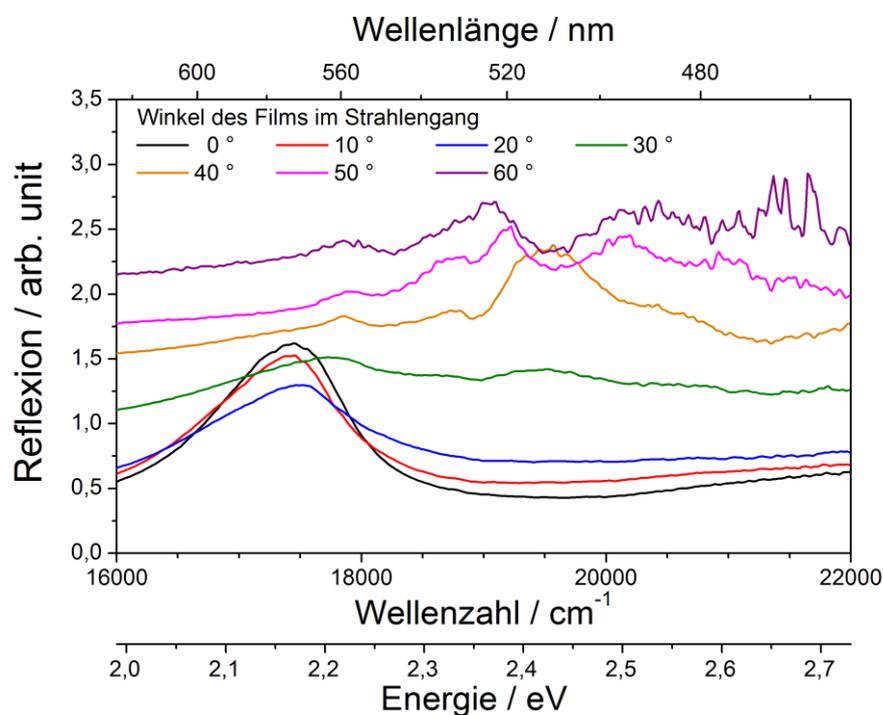


Abbildung 4-55. FTIR-Spektren in Reflexion eines mit nicht-modifizierten Polystyrolkugeln hergestellten Opalfilms, aufgenommen in Winkeln von 0 bis 60°.

Tabelle 4-9. Gemessene und berechnete Wellenlänge des Bragg-Reflexionspeaks der Opalfilme aus nicht-modifizierten Polystyrolkugeln (berechnet mit dem tatsächlichen Durchmesser von 240 ± 5 nm) in Abhängigkeit des Einfallswinkels des Lichtes.

Einfallswinkel des Lichtes / °	gemessene Wellenlänge des Bragg-Reflexionspeaks / nm	berechnete Wellenlänge des Bragg-Reflexionspeaks / nm
0	574	575
10	573	571
20	571	559
30	562	541

Reproduzierbarkeit der Opalfilme aus nicht-modifizierten Polystyrolkugeln

Analog zu den Opalfilmen aus carboxylat-modifizierten Polystyrolkugeln soll im Folgenden die Reproduzierbarkeit der Opalfilme aus nicht-modifizierten Polystyrolkugeln diskutiert werden. Allerdings ist die Datenmenge geringer, da weniger Filme aus diesen Polystyrolkugeln hergestellt wurden.

In Abbildung 4-56 sind jeweils die durchschnittlichen Schichtdicken von zehn Opalfilmen aus zwei Chargen aufgetragen. Die mittlere Schichtdicke variiert in der ersten Charge im Bereich (14 ± 3) μm und in der zweiten Charge im Bereich (17 ± 3) μm , wobei sich der Fehler jeweils aus der Standardabweichung der zehn Proben ergibt. Im Vergleich zu den Opalfilmen aus carboxylat-modifizierten Polystyrolkugeln sind die Schwankungen der durchschnittlichen Schichtdicken in den einzelnen Reihen sehr ähnlich zu denen der carboxylat-modifizierten Polystyrolkugelfilme. Allerdings unterscheiden sich die Werte der mittleren Schichtdicken zwischen den beiden Chargen etwas stärker. Da sowohl die Vorbehandlung als auch die Konzentration der Polystyrolkugelsuspension, der Eintauchwinkel und die Temperatur bei beiden Chargen identisch waren, kann nur eine veränderte oder schwankende Luftfeuchtigkeit im Trockenschrank während der Abscheidung oder nicht identisch eingestellte Luftfeuchtigkeitswerte mittels Verdampfen von DI-Wasser vor der Opalfilmabscheidung als Ursache für den starken Unterschied der mittleren Schichtdicken angenommen werden, wobei diese Aussage nur mit großer Vorsicht zu machen ist, da eine Fehleranalyse mit zwei Datenpunkten nicht möglich ist. Jedoch würde ein Klimaschrank, wie bereits bei den carboxylat-modifizierten Polystyrolkugeln erwähnt, auch an dieser Stelle bessere Ergebnisse hinsichtlich der Reproduzierbarkeit der Opalfilme ermöglichen.

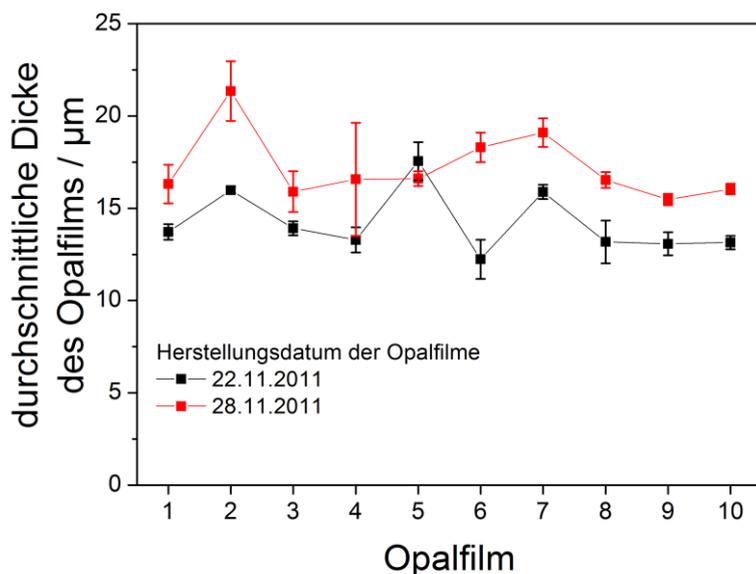


Abbildung 4-56. Durchschnittliche Dicke der einzelnen Opalfilme der Tageschargen, wobei sich der Fehler aus der Standardabweichung der fünf gemessenen Probenstellen ergibt. Die Abscheidung der Opalfilme erfolgte jeweils bei 45 °C, einem Eintauchwinkel des ITO/Glas-Substrats von 20 ° und einer Verdünnung der Polystyrolkugelsuspension von 1:50.

4.3.2 Elektrochemische Abscheidung von TCOs

Das folgende Kapitel soll einen Überblick über die Möglichkeit der elektrochemischen Abscheidung von dotierten Metalloxiden geben, die in Abschnitt 4.3.3 für die Herstellung der inversen Opale genutzt werden.

4.3.2.1 Aluminium-dotiertes Zinkoxid (AZO)

Bei der elektrochemischen Abscheidung von Zinkoxid in Opalfilme zur Erzeugung inverser Opalfilme erwies sich eine wässrig-ethanolische Lösung in den Arbeiten von Yang *et al.* [43] als geeignet. Zudem zeigte sich in der Diplomarbeit von Dipl.-Chem. Melanie Minnermann [44], dass gegenüber der Abscheidung aus wässriger Lösung nach Sumida *et al.* [133] die erhaltenen inversen Opalfilme über sehr große Flächen intakt waren. Daher wurde auch für die Abscheidung von Aluminium-dotiertem Zinkoxid in dieser Arbeit eine wässrig-ethanolische Lösung bei der elektrochemischen Abscheidung verwendet. Da kommerziell angebotene AZO-Targets für die Beschichtungen von Gläsern im Allgemeinen eine Zinkoxid/Aluminiumoxid-Zusammensetzung von 98/2 bzw. 99/1 wt.% aufweisen [161] und in der Literatur die höchste Leitfähigkeit sowie Transparenz bei Aluminiumgehalten von 2 bis 4 at.% am Gesamtmetallverhältnis aus Aluminium und Zink erreicht werden [162,163], wurde der Aluminiumgehalt in der Elektro-

lytlösung für die elektrochemische Abscheidung des AZOs variiert, indem ein bis fünf Atomprozent der Zinkionen durch Aluminiumionen ersetzt wurden.

Cyclovoltammetrische Untersuchung der Abscheidungslösung

Sowohl von den wässrig-ethanolischen Abscheidungslösungen als auch von einer Kaliumnitratlösung (Volumenverhältnis 1:1 (Wasser:Ethanol)) wurden Cyclovoltammogramme (CV) aufgenommen, um den Einfluss der Aluminiumionen und deren Konzentration in der Lösung auf die Kurve des CVs zu bestimmen. Der für die Untersuchung relevante Teil der erhaltenen CVs ist in Abbildung 4-57 dargestellt. Bei der Kaliumnitratlösung (0,1 M KNO_3) beginnt eine signifikante Generation an Hydroxidionen durch Reduktion des Nitrats erst bei negativerem Potential als -0,9 V vs. Ag/AgCl. Fällt das Potential unter -1,3 V ab, wird das ITO des Substrats reduziert, wodurch sich das Substrat leicht bräunlich verfärbt. Im CV ist dies am plötzlichen Anstieg des Stromes zu erkennen. Bei der Zinknitratlösung beginnt die Reduktion des Nitrats bereits bei -0,7 V, wobei die Abscheidungsstromdichte bis -0,9 V nur sehr leicht ansteigt. Darauf erfolgt ein stärkerer Anstieg mit einem Maximum bei -1,06 V. Wird das Potential negativer als -1,18 V, setzt die Abscheidung von metallischem Zink ein, wobei das Substrat einen schimmernden Glanz erhält. Durch die Zugabe von Aluminiumionen in die Lösung wird zum einen die anliegende Stromdichte am Maximum deutlich erhöht (von -0,56 auf -1,71 mA cm^{-2}), zum anderen bildet sich bei ca. -0,8 V ein Rücken aus. Bei diesem kann es sich jedoch nicht um die Abscheidung von metallischem Aluminium handeln, da die Reduktion der Aluminiumionen erst bei negativeren Potentialen als -1,9 V [148] erfolgt. Kemell *et al.* machten bei der Untersuchung aus einer wässrigen Lösung mit 0,05 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ und 0,001 M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ eine ähnliche Beobachtung und führten diesen Anstieg darauf zurück, dass die Aluminiumionen einfacher mit den Hydroxidionen reagieren als die Zinkionen, welches sie in Übereinstimmung mit den Löslichkeitsprodukten fanden [56]. Der pK_L -Wert von Aluminiumhydroxid beträgt 27,0, das von Zinkhydroxid hingegen 8,3 [164]. Jedoch ist in dem von ihnen veröffentlichten CV kein deutlicher Peak für die Zinkhydroxidabscheidung zu beobachten, sondern ein kontinuierlicher Anstieg zur Zinkabscheidung. Zudem erfolgt die Abscheidung von elementarem Zink mit steigendem Aluminiumgehalt erst bei negativeren Potentialen bis hin zu -1,27 V bei 5 at.% Aluminiumionen in der Lösung. Aus den Verläufen der Kurven ist somit zu schließen, dass die Bildung der Hydroxidionen mit steigendem Aluminiumgehalt deutlich zunimmt, wodurch auch die elektrochemische Abscheidung beschleunigt werden sollte und somit in gleicher Abscheidungszeit dickere Filme erhalten werden sollten.

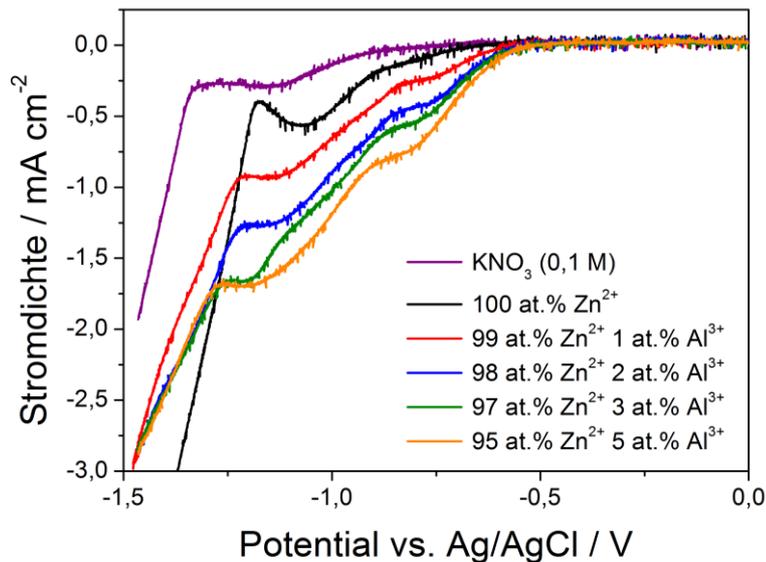


Abbildung 4-57. Auszug der Cyclovoltammogramme einer reinen Kaliumnitratlösung, der reinen Zinknitratlösung bzw. der Lösungen, bei denen 1 bis 5 at.% Zinknitrat durch Aluminiumnitrat ersetzt wurden.

Analyse der Strom-Zeit-Kurven

Die inversen Zinkoxidopale wurden in den zuvor genannten Arbeiten bei einem Potential von $-0,915 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ abgeschieden. Dieses Potential wurde ebenfalls für die Untersuchung der AZO-Abscheidung verwendet, da bei den aufgenommenen CVs, mit Ausnahme der höheren Stromdichten mit steigendem Aluminiumgehalt, keine nennenswerten Unterschiede beobachtet werden konnten. In Abbildung 4-58 sind die Strom-Zeit-Kurven bei unterschiedlichen Aluminiumgehalten dargestellt. In den ersten Sekunden der Abscheidung ist die Stromdichte bei der reinen Zinknitratlösung am geringsten ($-0,2 \text{ mA cm}^{-2}$) und steigt mit steigendem Aluminiumgehalt in der Lösung bis zu $-1,05 \text{ mA cm}^{-2}$, wie es entsprechend der aufgenommenen CVs zu erwarten war. Jedoch wird die Stromdichte mit fortschreitender Abscheidungsdauer bei den Lösungen mit bis zu 2 at.% größer und läuft dann in allen drei Fällen ungefährgen $-0,6 \text{ mA cm}^{-2}$.

Der Verlauf dieser Kurven ist typisch für die Zinkoxidabscheidung. In den ersten Sekunden der Abscheidung erfolgt zunächst die Keimbildung, deren dreidimensionales Wachstum hat aufgrund der steigenden Oberfläche eine steigende Stromdichte zur Folge. Nach dem Erreichen einer maximalen Stromdichte beginnt die Schicht zusammenzuwachsen, wodurch die Stromdichte wieder kleiner wird und darauf einen nahezu linearen Verlauf annimmt, da die Oberfläche beim eindimensionalen Wachstum konstant bleibt [165]. Bei höherem Aluminiumgehalt von 3 bzw. 5 at.% sinkt die Stromdichte hingegen, beginnend auf höherem Niveau, in den ersten Minuten deutlich ab und bleibt für 15 Minuten nahezu konstant bei $-0,2$ bzw. $-0,3 \text{ mA cm}^{-2}$, um dann wieder leicht an-

zusteigen. Die anfänglichen Stromdichten stehen im Einklang zu beobachteten Stromdichten in den CVs.

Diese deutlich unterschiedlichen Verläufe der Stromdichte deuten darauf hin, dass bei keinem oder geringem Aluminiumgehalt die Produktion von Hydroxidionen und damit auch die Abscheidung des Films typisch verläuft, bei höherem Aluminiumgehalt hingegen wird die Abscheidung behindert, da sich zunächst aufgrund des geringeren Löslichkeitsproduktes überwiegend Aluminiumhydroxid abscheidet, welches eine wesentlich geringere Leitfähigkeit als Zinkoxid aufweist. Erst gegen Ende der Abscheidung erfolgt wieder eine vermehrte Zinkoxidabscheidung, vermutlich durch die in der Oberfläche entstandenen Risse, die bei den REM-Untersuchungen im Folgenden noch festgestellt werden.

Anhand der Stromdichte-Zeit-Kurven wäre somit bei Annahme einer konstanten Abscheidungseffektivität zu erwarten, dass die Menge an abgeschiedenem Zinkoxid bzw. AZO mit steigendem Aluminiumgehalt abnimmt und damit einhergehend auch die Schichtdicke der Filme sinkt.

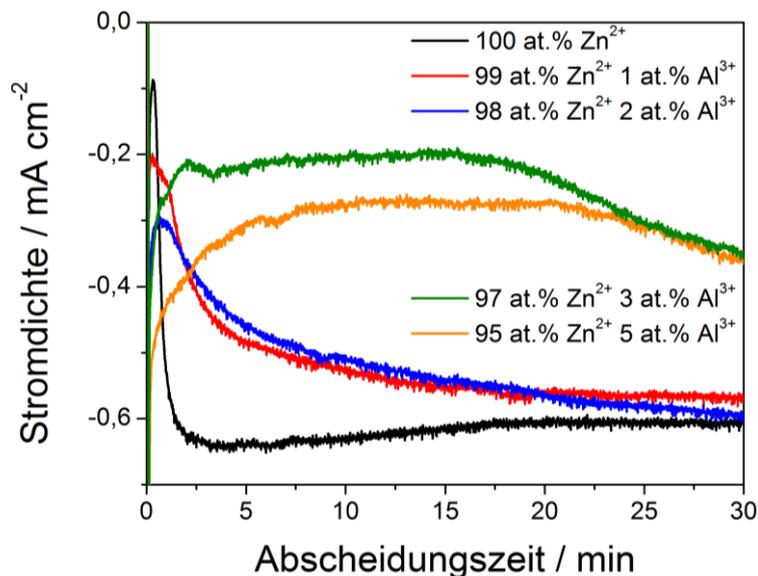


Abbildung 4-58. Strom-Zeit-Kurven der mit unterschiedlichen Aluminiumkonzentrationen in der Abscheidungslösung bei $-0,915\text{ V vs. Ag/AgCl}$ abgeschiedenen Zinkoxidfilme.

Strukturelle Untersuchung

Von den erhaltenen Filmen wurde die Schichtdicke mittels Profilometrie gemessen und gegen den Aluminiumgehalt der Abscheidungslösung aufgetragen (Abbildung 4-59). Die Schichtdicke steigt kontinuierlich mit steigendem Aluminiumgehalt in der Abscheidungslösung. Diese Beobachtung ist entgegen der Vermutung einer sinkenden Schichtdicke mit steigendem Aluminiumgehalt in der Abscheidungslösung, die anhand der

Stromdichte-Zeit-Kurven aufgestellt wurde. Da trotz sinkender Stromdichte mit steigendem Aluminiumgehalt in der Abscheidungslösung immer dickere Filme erhalten wurden, gibt es zwei Erklärungsmöglichkeiten, warum dies eingetreten ist. Die erste ist, dass die Abscheidungseffizienz mit steigendem Aluminiumgehalt zunimmt. Die zweite ist, dass das abgeschiedene Material eine geringere Dichte als das reine Zinkoxid besitzt ($\rho(\text{ZnO}) = 5,66 \text{ g cm}^{-3}$ [146], $\rho(\text{Al}(\text{OH})_3) = 2,86 \text{ g cm}^{-3}$ [166]). Letzteres würde gleichzeitig auch darauf hindeuten, dass das Aluminium nicht in den Film eingebaut, sondern als weitere Phase abgeschieden wird. Jedoch ist der Anstieg der Schichtdicke deutlich größer als der Anstieg, der aus der gleichzeitigen Abscheidung von Aluminiumhydroxid zu erwarten ist, unter der Voraussetzung einer stöchiometrischen Abscheidung.

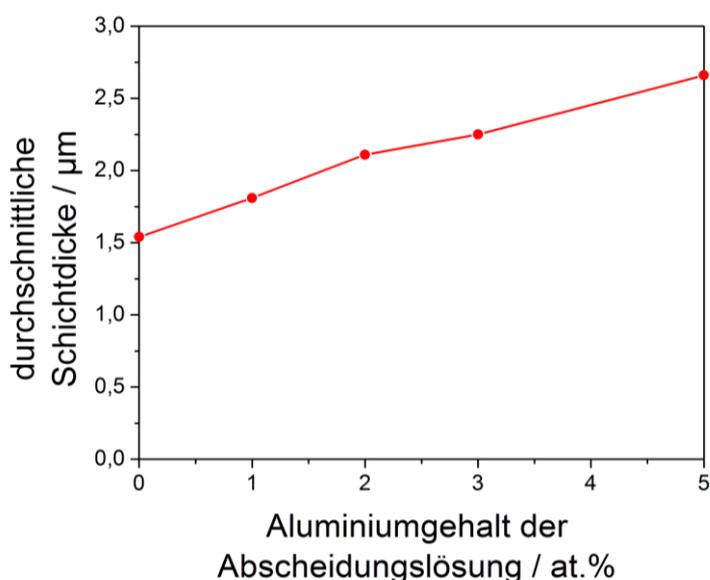


Abbildung 4-59. Durchschnittliche Schichtdicke der bei $-0,915 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ mit unterschiedlichem Aluminiumgehalt in der Abscheidungslösung abgeschiedenen Filme.

Die bei der elektrochemischen Abscheidung mit unterschiedlichen Aluminiumkonzentrationen in der Abscheidungslösung erhaltenen Filme wurden mittels REM untersucht. Die erhaltenen Abbildungen der jeweiligen Filme sind in Abbildung 4-60 dargestellt. Der reine Zinkoxidfilm und die mit 1 bzw. 2 at.% Aluminiumionen abgeschiedenen Filme bilden eine geschlossene und einheitliche Schicht. Im Gegensatz zu Zinkoxidfilmen, die aus einer Zinkchloridlösung abgeschieden werden, ist keine bevorzugte Orientierung der hexagonalen Flächen (001) der Zinkoxidkristalle parallel zum Substrat zu erkennen. Die Orientierung der Kristalle ist insgesamt recht ungeordnet, aber teilweise ist zu erkennen, dass die prismatischen Kanten der Kristalle der Oberfläche zugewandt sind. Dies entspricht einer Neigung der c-Achse der Kristalle um 45° gegenüber Zinkoxidkristallen, die aus der chloridhaltigen Lösung erhalten werden und deren c-Achse orthogonal zum Substrat steht. Eine weitere Auffälligkeit ist, dass die Kristalle, die mit den Aluminiumionen in der Lösung abgeschieden wurden, sehr viel größer sind als die reinen Zinkoxidkristalle. Die Aggregate, die in den REM-Abbildungen dunkel erscheinen, sind mit zunehmender Konzentration an Aluminiumionen in der Abscheidungs-

sung gehäuft zu verzeichnen. Bei den dunkel erscheinenden Stellen des Zinkoxidfilms handelt es sich vermutlich um amorphe Anteile oder Zinkoxidplättchen, die ebenfalls dunkel erscheinen. Ab 3 at.% Aluminiumionen sind ausschließlich diese Aggregate auf der Oberfläche zu erkennen, und es sind deutliche Höhenunterschiede zu erkennen. Bei 5 at.% Aluminiumionen in der Abscheidungslösung formen diese Aggregate sogar mehrere μm große Inseln, zwischen denen tiefe Risse zu sehen sind.

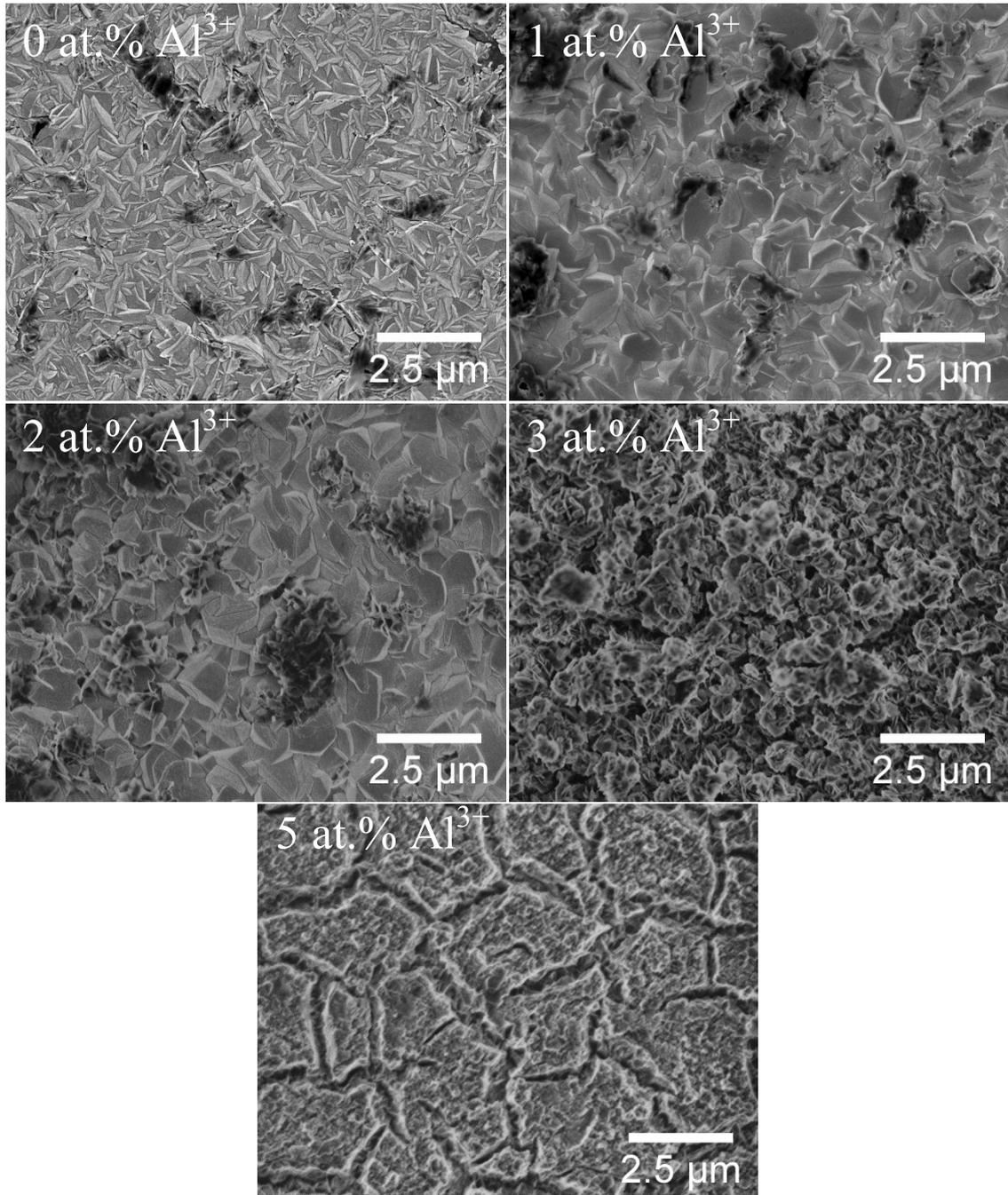


Abbildung 4-60. REM-Abbildungen der mit unterschiedlichen Aluminiumkonzentrationen in der Abscheidungslösung abgeschiedenen Zinkoxidfilme.

Zudem konnte bei der Aufnahme der REM-Abbildungen beobachtet werden, dass sich die Aggregate bei 3 und 5 at.% im verwendeten Scanmodus sehr stark aufgeladen haben, so dass das Bild im „Freeze“-Modus, in dem die Bildpunkte in willkürlicher Rei-

henfolge aufgenommen und dann zu einem Bild zusammengefügt werden, aufgenommen werden musste. Ein Aufladen der Oberfläche tritt ein, wenn die Probe nicht ausreichend leitfähig ist, um die eintretenden Elektronen weiterzuleiten. Bei den Aggregaten handelt es sich also um einen Isolator, was darauf hindeutet, dass sie aus nicht leitfähigem Aluminiumhydroxid bestehen. Zudem erklärt dies, warum die Stromdichte bei den Abscheidungen mit Aluminiumionen mit steigendem Aluminiumgehalt abnimmt, und im Fall von 3 und 5 at.% könnte der Wiederanstieg der Stromdichte durch die entstehenden Risse im Aluminiumhydroxid verursacht sein, in denen dann wieder Zinkoxid abgeschieden werden kann.

Die von den jeweiligen Filmen gemessenen Röntgendiffraktogramme sind in Abbildung 4-61 mit Zinkoxid aus der JCPDS-Datenbank als Referenz [144] dargestellt. Die relativen Intensitäten der Röntgenreflexe der jeweiligen Filme sind in Tabelle 4-10 aufgetragen. Die mit 0, 1 und 2 at.% Aluminiumionen in der Abscheidungslösung abgeschiedenen Filme sind kristallin, und ihre Reflexe sind eindeutig denen des Zinkoxids in der hexagonalen Wurtzitstruktur aus der JCPDS-Datenbank zuzuordnen. Es sind keine Peaks zu beobachten, die von Fremdphasen verursacht werden. Die Intensität der Reflexe nimmt jedoch mit steigender Aluminiumkonzentration ab, was auf zunehmende amorphe Anteile hinweist. Die Vorzugsorientierung der Zinkoxidkristalle ändert sich von (101) zu (100), und der (102)-Reflex verschwindet fast gänzlich. Im Gegensatz zu aus Zinkchloridlösung abgeschiedenen Zinkoxidfilmen ist der Reflex der hexagonalen (002)-Ebene bei allen Filmen nur schwach ausgeprägt. Ab 3 at.% Al in der Abscheidungslösung sind ausschließlich die Reflexe des Indium(III)-oxids [152] im ITO/Glas-Substrat zu verzeichnen, was die Abscheidung von vollständig amorphen Filmen ohne kristalline Anteile anzeigt. Zudem steigt der Untergrund zwischen 30 und 40 ° mit steigendem Aluminiumgehalt etwas an, welches ebenfalls ein Indiz für einen hohen amorphen Anteil ist. Donderis *et al.* beobachten ebenfalls, dass über 2 at.% Aluminiumionen in der Abscheidungslösung keine Abscheidung von Zinkoxid in der Wurtzitstruktur mehr bei der galvanischen Abscheidung aus wässriger Zinkchloridlösung erfolgte [59]. Aufgrund der unterschiedlichen Ionenradien von 0,39 Å für Aluminium und 0,60 Å für Zink [167] sollte eine Verschiebung der Reflexe aufgrund der sich ändernden Netzebenenabstände auftreten. Jeong *et al.* [168] bzw. Dai *et al.* [169] beobachteten eine Verschiebung des Reflexes der (002)-Ebene zu größeren Winkeln mit steigender Aluminiumdotierung gegenüber den reinen Zinkoxidfilmen. Bai *et al.* machten hingegen die genau entgegengesetzte Beobachtung [170]. Eine Verschiebung des Röntgenreflexes der (002)-Ebene (siehe Abbildung 4-61 b), die auf den Einbau von Aluminiumionen in die Zinkoxidmatrix schließen lassen könnte, ist jedoch nicht zu beobachten. Dabei ist zu berücksichtigen, dass zum einen die Auflösung der aufgenommenen Röntgendiffraktogramme mit 0,02 ° relativ niedrig, zum anderen aufgrund der niedrigen Intensität des Peaks, der in den genannten Beispielen stets der Primärpeak war, und des Rauschens diese Verschiebung nur schwer zu identifizieren ist. Zudem ist der Aluminiumgehalt in den Filmen mit 1 bzw. 2 at.% (siehe folgenden Abschnitt) unter Umständen noch nicht

ausreichend, um eine Verschiebung zu verursachen. Wie Bai *et al.* beobachteten, trat eine deutliche Verschiebung des Reflexes der (002)-Ebene erst bei 2,0 wt.% (~3 at.%) gegenüber den Filmen mit 0, 0,5 und 1,0 wt.% auf, bei denen der Reflex nahezu unverändert blieb.

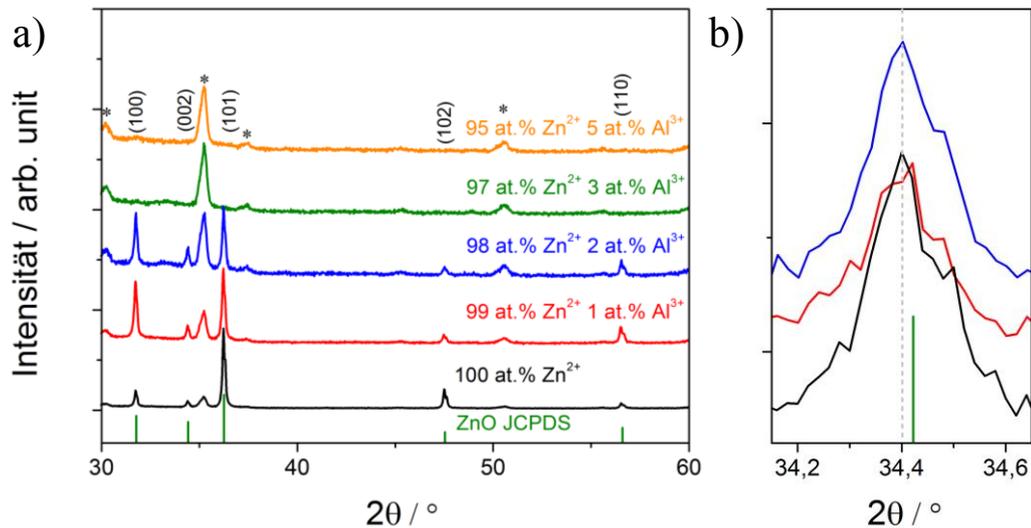


Abbildung 4-61. Röntgendiffraktogramme der mit unterschiedlichen Aluminiumkonzentrationen in der Abscheidungslösung hergestellten Zinkoxidfilme (a) und Detailansicht des (002)-Peaks (b). Als Referenz dient Zinkoxid aus der JCPDS-Datenbank (grün) [144]. Die durch Asteriske markierten Reflexe resultieren vom Indium(III)-oxid des ITO/Glas-Substrats [152].

Tabelle 4-10. Vergleich der relativen Intensitäten (jeweils bezogen auf den intensivsten Peak, dessen Intensität = 100 % gesetzt wurde) der Röntgenreflexe der Zinkoxidfilme mit unterschiedlichem Aluminiumgehalt.

Aluminiumgehalt der Abscheidungslösung/ at.%	relative Intensität des Reflexes (%)				
	(100)	(002)	(101)	(102)	(110)
0	22	9	100	24	6
1	82	24	100	11	22
2	91	42	100	13	14

Untersuchung der Dotierung

Um die gleichzeitige Abscheidung der Aluminiumionen und des Zinkoxids näher zu untersuchen, wurde der Aluminiumgehalt der Filme mittels EDXS ermittelt. Die analysierten Probenbereiche und die zugehörigen Elementverteilungen von Zink und Aluminium sind in Abbildung 4-62 dargestellt. Bis zu 3 at.% Aluminiumionen in der Abscheidungslösung ist die Verteilung des Aluminiums im Film statistisch. Bei 5 at.% Aluminium in der Abscheidungslösung ist in den Elementverteilungen des Films zu

erkennen, dass die in den REM-Abbildungen beobachteten Inseln wahrscheinlich nur Aluminium und kein Zink enthalten, da das in diesen Bereichen vorhandene schwache Zinksignal auch durch unter den Aggregaten vorhandenes Zinkoxid erklärt werden kann. Es bestätigt sich der Eindruck aus den REM-Abbildungen in Abbildung 4-60, dass sich über dem Zinkoxid im Laufe der Abscheidung eine Deckschicht aus Aluminiumhydroxid ausbildet. Bei vollständiger Ausbildung dieser nicht leitfähigen Schicht würde letztendlich das Wachstum des ganzen Films beendet sein, da keine weitere Reduktion der Nitrationen mehr stattfinden kann und somit keine Hydroxidionen mehr erzeugt werden. In den Bereichen zwischen den Aggregaten ist dagegen das Aluminiumsignal recht schwach und das Zinksignal stark, was bestätigt, dass sich zwischen und somit vermutlich auch unter den Aggregaten überwiegend Zinkoxid befindet. Ob und inwieweit dieses mit Aluminium dotiert ist, lässt sich aufgrund der vorliegenden Elementverteilungen nicht eindeutig bestimmen.

Der Aluminiumgehalt der Filme wurde des Weiteren mittels μ -Röntgenfluoreszenzanalyse (μ -RFA) und Laserablation, gekoppelt mit Massenspektrometrie (LA-ICP-MS), untersucht. Bei der Massenspektrometrie wurde die Probe zum einen direkt abgetragen und analysiert, zum anderen wurde eine Vorablation zum Entfernen der Deckschicht durchgeführt. Die erhaltenen Aluminiumgehalte im abgeschiedenen Film aus diesen Messungen und EDXS sind in Abbildung 4-63 gegen den Aluminiumgehalt in der jeweiligen Abscheidungslösung aufgetragen. Alle verwendeten Analysemethoden zeigen einen im Vergleich zum Aluminiumgehalt in der Lösung deutlich stärker ansteigenden Aluminiumgehalt in den Filmen. Allerdings unterscheiden sich die jeweils für einen bestimmten Aluminiumgehalt in der Lösung gemessenen Aluminiumgehalte des Films teilweise sehr stark, welches vermutlich durch die unterschiedlichen Analysemethoden und deren Fehler bedingt ist. Der allgemeine Trend ist jedoch übereinstimmend. Diese nicht stöchiometrische Abscheidung ist nicht untypisch und wird häufig bei der elektrochemischen Abscheidung von Legierungen beobachtet [171]. Vonderis *et al.* beobachteten bei der elektrochemischen Abscheidung von AZO aus chloridhaltiger Lösung mit bis zu 2 at.% Aluminium in der Abscheidungslösung bereits einen etwas über 2 at.% liegenden Aluminiumgehalt im abgeschiedenen Film [59].

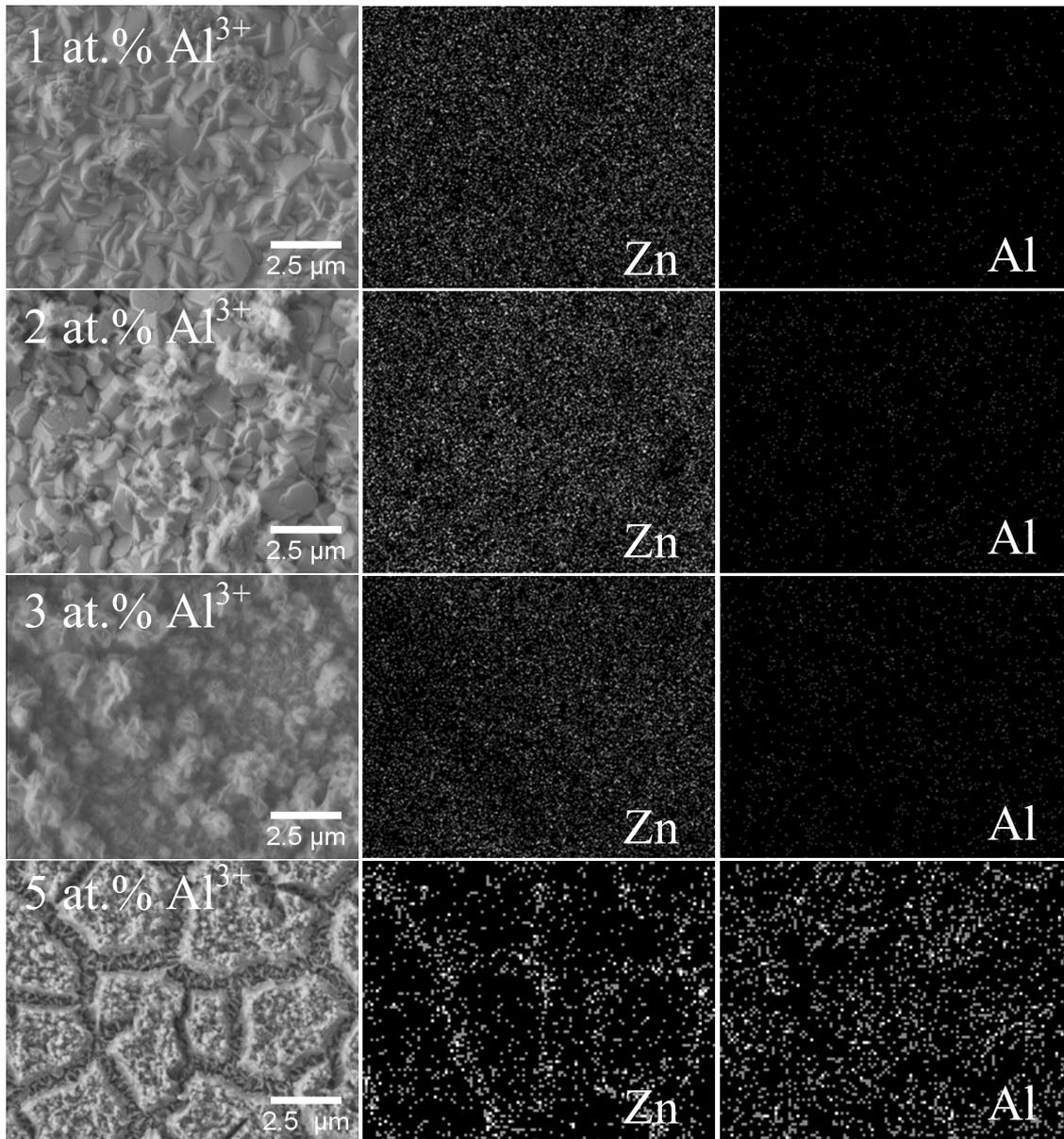


Abbildung 4-62. REM-Abbildung des mit EDXS untersuchten Probenbereiches der mit unterschiedlichen Aluminiumkonzentrationen in der Abscheidungslösung hergestellten Zinkoxidfilme und die daraus erhaltenen Elementverteilungen des Zinks und Aluminiums.

Bei den MS-Messungen mit Vorablation liegt der Aluminiumgehalt deutlich unter dem ohne Vorablation. Dies zeigt, dass die dabei abgetragene Schicht mehr Aluminium enthält als die darunter liegende. Dies bestätigt nochmals die Ausbildung einer Deckschicht aus Aluminiumhydroxid auf dem Zinkoxidfilm, aber auch, dass tatsächlich eine Dotierung mit Aluminium erfolgte. Die Erklärung, warum es zu der Ausbildung dieser Schicht kommt, liegt in dem kleineren Löslichkeitsprodukt des Aluminiumhydroxids gegenüber dem Zinkhydroxid, welches das thermodynamisch günstigere Produkt ist. Mit steigendem Aluminiumgehalt in der Lösung wird demnach immer mehr Aluminiumhydroxid abgeschieden, wodurch folglich weniger Zinkoxid abgeschieden werden kann und letztendlich eine isolierende Schicht entsteht, die eine weitere Abscheidung

erschwert. Bis zu einem Aluminiumgehalt von 2 at.% in der Lösung scheint die Bildung von Zinkoxid noch ausreichend zu sein, um eine kontinuierliche Abscheidung zu gewährleisten.

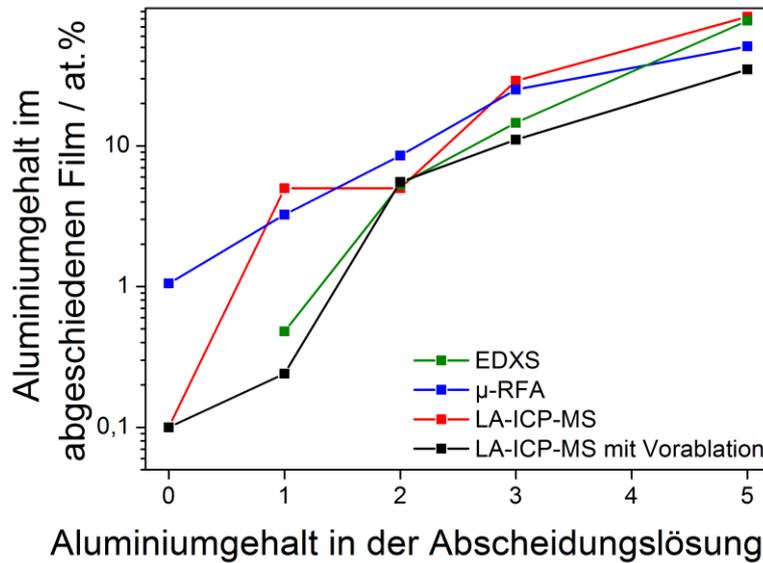


Abbildung 4-63. Abhängigkeit des Aluminiumgehaltes im elektrochemisch abgeschiedenen Film vom Aluminiumgehalt in der Abscheidungslösung, bestimmt mittels EDXS, μ -RFA bzw. LA-ICP-MS ohne und mit Vorablation.

Da der Einbau von Aluminium in die Zinkoxidmatrix aufgrund des Burstein-Moss-Effekts (siehe Kapitel 2.1.4) zu einer Erhöhung der Bandlücke führen sollte, wurden die Filme mittels UV-Vis-Spektroskopie in diffuser Reflexion vermessen. Aus diesen wurden Tauc-Plots zur Bestimmung der optischen Bandlücken erstellt (siehe 3.6.8). Diese sind in Abbildung 4-64 dargestellt und die daraus bestimmten Bandlücken in Tabelle 4-11 zusammengefasst. Bei den reinen Zinkoxidfilmen und den AZO-Filmen, die mit 1 und 2 at.% Aluminiumionen in der Abscheidungslösung hergestellt wurden, ist jeweils eine sehr scharf ausgeprägte Kante im Spektrum zu verzeichnen. Die optische Bandlückenenergie erhöht sich durch die Aluminiumzugabe von 3,28 eV auf 3,30 bzw. 3,31 eV. Bei höheren Konzentrationen ist kein scharfer Übergang mehr zu verzeichnen. Dies könnte auf die Inhomogenität der Aluminiumverteilung in den Filmen und die damit verbundene unterschiedliche Reflexion der Filme oder eine sehr viel stärkere Aluminiumdotierung der Filme zurückzuführen sein. Der deutliche Anstieg geht jedoch mit dem Übergang von kristallinen zu amorphen Filmen einher. Die Bandlücke von amorphem Zinkoxid liegt in einem Bereich von 3,54 bis 3,75 eV [172], womit es sich hier ebenfalls um amorphes Zinkoxid handeln könnte.

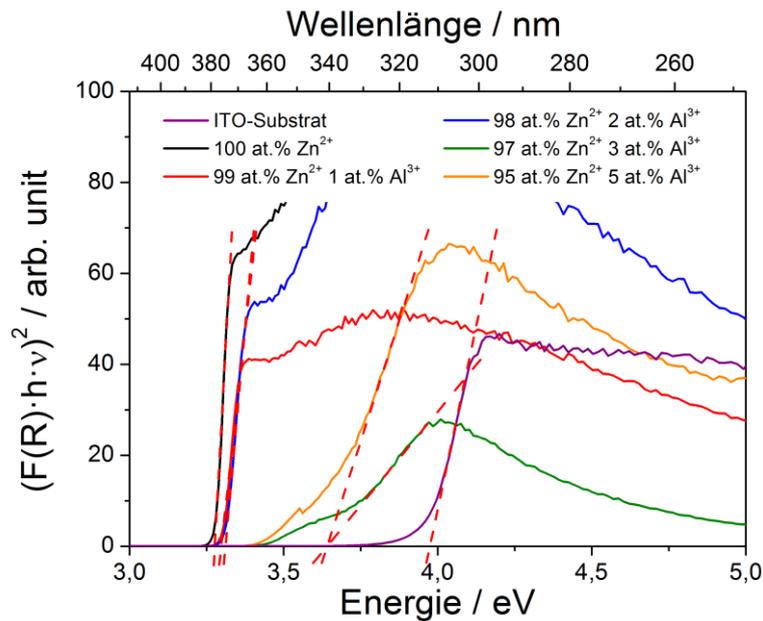


Abbildung 4-64. Tauc-Plots der mit unterschiedlichen Aluminiumkonzentrationen in der Abscheidungslösung hergestellten Zinkoxidfilme und des ITO/Glas-Substrats, auf dem diese abgeschieden wurden.

Tabelle 4-11. Energie der Bandlücke der mit unterschiedlichen Aluminiumkonzentrationen in der Abscheidungslösung hergestellten Zinkoxidfilme, ermittelt aus den Tauc-Plots in Abbildung 4-64.

Aluminiumkonzentration in der Abscheidungslösung / at. %	Bandlücke / eV
0	3,28
1	3,30
2	3,31
3	3,65
5	3,62

In der Literatur kann ein sehr breiter Bereich von Bandlücken für diverse Herstellungsmethoden und Aluminiumgehalte gefunden werden, diese sind in Tabelle 4-12 dargestellt. Ein Vergleich der Bandlücke der elektrochemisch abgeschiedenen Filme mit der der Filme aus anderen Herstellungsmethoden ist schwierig. Der Unterschied in der Bandlücke von Zinkoxidfilmen zu dotierten Filmen ist je nach Herstellungsmethode und Aluminiumdotierung unterschiedlich stark. Die berichtete Bandlücke der reinen Zinkoxidfilme liegt bereits in einem Bereich von 3,15 bis 3,39 eV, die der dotierten Filme zwischen 3,26 und 3,7 eV. Übereinstimmend zu den elektrochemisch abgeschiedenen AZO-Filmen ist jedoch, abgesehen von einer Ausnahme, der Trend zu einem Anstieg der Bandlücke durch den Einbau des Aluminiums. Somit ist davon auszugehen,

dass es zum Einbau von Aluminiumionen in die Zinkoxidmatrix bei der elektrochemischen Abscheidung mit 1 bzw. 2 at.% Aluminiumionen in der Abscheidungslösung kam, da die Bandlücke von 3,28 auf 3,30 bzw. 3,31 eV ansteigt. Auch die Bandlücke von 3,65 bzw. 3,62 eV der mit 3 bzw. 5 at.% Aluminiumionen in der Abscheidungslösung hergestellten Filme liegt im Bereich der Literaturwerte, sodass es sich auch bei diesen Filmen um stark dotierte Zinkoxidfilme unterhalb der Deckschicht handeln kann.

Tabelle 4-12. Ausgewählte Literaturquellen zu AZO-Filmen mit Herstellungsmethode, Aluminiumdotierung und Bandlücke des AZOs.

Autor	Herstellungsmethode	Aluminiumdotierung / at. %	Bandlücke / eV
Babu <i>et al.</i> [162]	Ultraschall Spraypyrolyse	0	3,15
		2	3,40
		3	3,45
		4	3,37
Huczko <i>et al.</i> [163]	Ultraschall Spraypyrolyse	0	3,26
		1	3,26
		3	3,26
		5	3,27
		7	3,27
Wellings <i>et al.</i> [173]	Elektrochemisch, rf-Sputtern	0	3,29
		3	3,27
		0	3,39
		3	3,45
Çopuroğlu <i>et al.</i> [174]	Sol-gel	0	3,3
		5	3,3
Ehrmann <i>et al.</i> [175]	DC-Sputtern	0	3,2
		3	3,7

Das Flachbandpotential E_{FB} und der Dotierungsgrad N_D der Filme wurden über Mott-Schottky-Messungen bestimmt (die Graphen sind in Anhang 7.1.3 zu finden). Die Resultate der Messungen sind in Tabelle 4-13 dargestellt. Das Flachbandpotential wird bis zu 2 at.% negativer und oberhalb von 2 at.% wird es wieder leicht positiver. Diese Verschiebung des Flachbandpotentials ist durch die Dotierung mit Aluminium zu erklären, wodurch die Lage des Fermi-Niveaus angehoben wird. Übereinstimmend dazu steigt der Dotierungsgrad N_D von reinen zu dotierten Zinkoxidfilmen um eine Dekade an. Dabei unterliegen die Ergebnisse der Filme mit 3 at.% und besonders 5 at.% einem starken Fehler, da die Fläche der Elektrode durch die bei den rasterelektronenmikroskopischen

Untersuchungen beobachteten Inseln auf der Oberfläche erheblich verändert wird und diese Änderung in der Berechnung des Dotierungsgrades nur schwer zu berücksichtigen ist. Die höhere Oberfläche bewirkt eine Verringerung der Kapazität C_{SC} der Raumladungszone, wodurch letztendlich bei der Berechnung des Dotierungsgrades N_D ein höherer Wert erhalten wird. Somit fallen die berechneten Werte dieser beiden Filme wahrscheinlich deutlich höher aus als sie tatsächlich sind.

Tabelle 4-13. Flachbandpotential E_{FB} und Dotierungsgrad N_D der mit unterschiedlichen Aluminiumkonzentrationen in der Abscheidungslösung hergestellten Zinkoxidfilme, ermittelt über Mott-Schottky-Messungen.

Aluminiumkonzentration in der Abscheidungslösung / at.%	Flachbandpotential E_{FB} / mV vs. Ag/AgCl	Dotierungsgrad N_D / cm^{-3}
0	0,22	$3,1 \cdot 10^{17}$
1	-0,09	$5,0 \cdot 10^{18}$
2	-0,19	$4,1 \cdot 10^{18}$
3	-0,16	$8,8 \cdot 10^{19}$
5	-0,11	$9,0 \cdot 10^{19}$

Schwingungsspektroskopische Untersuchung unter Temperaturerhöhung

Da das Aluminium, wie bereits erwähnt, als Hydroxid abgeschieden wird, muss dieses noch per Kalzination ins Oxid überführt werden. Aufgrund der sehr geringen abgeschiedenen Menge ($\sim 1 \mu\text{g}$) war es nicht möglich, eine TG/TGA-Messung durchzuführen, mit deren Hilfe ein geeignetes Temperaturprotokoll für die Kalzination der Filme erstellt werden könnte. Daher wurden temperaturabhängige FTIR-Messungen des AZO-Films, der mit der höchsten Aluminiumionenkonzentration abgeschieden wurde, durchgeführt. Diese sind in Abbildung 4-65 dargestellt. Der C=O Schwingungspeak bei 2350 cm^{-1} resultiert vom Kohlendioxid der Raumluft. Bei Raumtemperatur ist neben den Schwingungen der OH-Gruppe des Aluminiumhydroxids bei 1350 und 3560 cm^{-1} auch eine Schwingung bei 1640 cm^{-1} zu beobachten, die dem Nitrat zuzuordnen ist. Mit steigender Temperatur nimmt diese ab und ist oberhalb von $110 \text{ }^\circ\text{C}$ nicht mehr zu verzeichnen. Die Intensität der OH-Schwingungen nimmt ebenfalls mit steigender Temperatur ab, jedoch sind diese erst ab $\sim 340 \text{ }^\circ\text{C}$ nicht mehr zu beobachten. Für die erfolgreiche Kalzination der AZO-Filme wären somit mindestens $350 \text{ }^\circ\text{C}$ notwendig, um das Hydroxid gänzlich zum Oxid zu überführen.

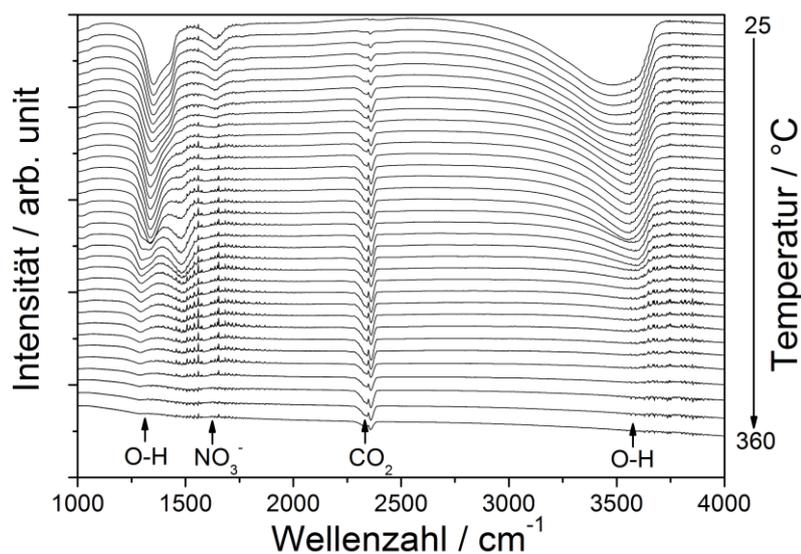


Abbildung 4-65. IR-Spektren eines mit 5 at.% Aluminiumionen abgeschiedenen Zinkoxidfilms in Abhängigkeit der Temperatur.

Schlussfolgerungen

Mittels der elektrochemischen Abscheidung ist es möglich, Zinkoxidfilme mit Aluminium zu dotieren. Dies wurde über UV-Vis-Spektroskopie anhand des Anstiegs der Bandlücke, der durch den Burstein-Moss-Effekt verursacht wird, und durch Mott-Schottky-Messungen über die Verschiebung des Flachbandpotentials und den um zwei Größenordnungen höheren Dotierungsgrad eindeutig nachgewiesen.

Der Einbau des Aluminiums ist, neben der in der Literatur beschriebenen Potentialabhängigkeit [56], überproportional abhängig von der Konzentration in der Abscheidungslösung, was auf das geringere Löslichkeitsprodukt des Aluminiumhydroxids zurückzuführen ist und bei höheren Konzentrationen zur Ausbildung einer Deckschicht aus Aluminiumhydroxid führt.

Da die Filme aus der Lösung mit 1 at.% Aluminiumionen zum einen einen hohen Dotierungsgrad aufweisen und zum anderen noch keine Deckschicht ausbilden, wird diese Lösung zur Abscheidung der inversen Opale (Unterkapitel 4.3.3.2) verwendet.

4.3.2.2 Indium-dotiertes Zinkoxid (IZO)

Analog zu der elektrochemischen Abscheidung der AZO-Filme wurde die wässrig-ethanolische Abscheidungslösung nach Yang *et al.* [43] verwendet. Da in der Literatur die höchste Leitfähigkeit sowie Transparenz bei Indiumgehalten zwischen 6 und 8 at.% am Gesamtmetallverhältnis aus Indium und Zink erreicht werden [176,177], wurden 5 bzw. 10 at.% des Zinks durch Indium ersetzt.

Cyclovoltammetrische Untersuchung der Abscheidungslösung

Analog zu den AZO-Filmen wurde von den Abscheidungslösungen jeweils ein CV aufgenommen, um den Einfluss der Indiumionen auf den Abscheidungsprozess näher zu untersuchen. Der für die Untersuchung relevante Teil der erhaltenen CVs ist in Abbildung 4-66 dargestellt. Durch die Anwesenheit der Indiumionen wird, wie auch bei den Aluminiumionen in der Abscheidungslösung des AZOs, ein weiterer Reduktionspeak, dessen Maximum bei $-0,8\text{ V}$ liegt, beobachtet. Dieser wurde ebenfalls von Kemell *et al.* bei der Abscheidung aus einer wässrigen Lösung mit Zinknitrat und Indiumchlorid beobachtet. Die Ursache liegt ebenfalls in dem wesentlich geringeren Löslichkeitsprodukt des Indiumhydroxids [56]. Der pK_L -Wert beträgt 29,6 [164].

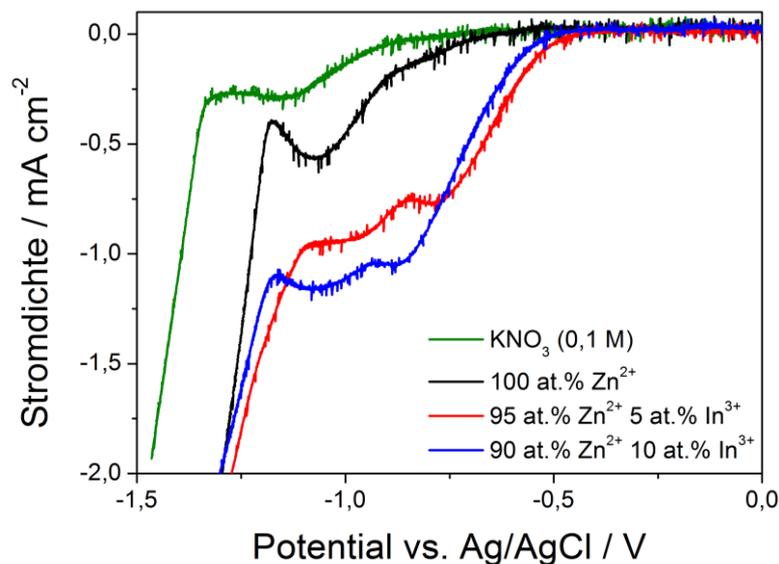


Abbildung 4-66. Auszug der Cyclovoltammogramme einer Kaliumnitratlösung, der reinen Zinknitratabscheidungslösung bzw. der Abscheidungslösungen, bei denen 5 und 10 at.% Zinknitrat durch Indiumnitrat ersetzt worden waren.

Zudem steigt die Stromdichte beim Reduktionspeak des Nitrats von $-0,6\text{ mA cm}^{-2}$ auf bis zu $-1,17\text{ mA cm}^{-2}$. Die Abscheidung von metallischem Zink beginnt unterhalb von $-1,2\text{ V}$. Die Abscheidung von elementarem Indium, die bei einem Potential

von $-0,58\text{ V vs. Ag/AgCl}$ [148] erfolgen sollte, konnte nicht beobachtet werden. Es war keine Verfärbung des Substrats bis $-1,2\text{ V}$ feststellbar, wobei ein sehr dünner Film durchaus transparent sein könnte. Wie die elektrochemischen Abscheidungen bei bis zu $-1,115\text{ V vs. Ag/AgCl}$ im Folgenden zeigten, wurde auch bei längerer Abscheidung kein elementares Indium beobachtet. Wahrscheinlich ist die Überspannung des Indiums deutlich erhöht.

Elektronenmikroskopische Untersuchung der IZO-Nanopartikel

Bei dem sonst üblichen Abscheidungspotential von $-0,915\text{ V vs. Ag/AgCl}$ [43] konnte auf den FTO/Glas-Substraten jedoch optisch kein Film beobachtet werden. Kemell *et al.* berichteten bei der potentialabhängigen Untersuchung die Abscheidung eines Films mit ca. 60 at.% Indium [56]. Die eher milchigen FTO/Glas-Substrate erschienen in dem Bereich, in dem sie in die Abscheidungslösung eingetaucht waren, transparenter. Die REM-Abbildungen sind in Abbildung 4-67 dargestellt. Bei beiden Indium-Zink-Verhältnissen konnten auf dem FTO/Glas-Substrat Nanopartikel mit Durchmessern zwischen 10 und 40 nm beobachtet werden. Aufgrund der in beiden Fällen sehr geringen Schichtdicken wurden bei der EDXS-Analyse lediglich Signale des Zinns und des Sauerstoffs vom FTO/Glas-Substrat erhalten.

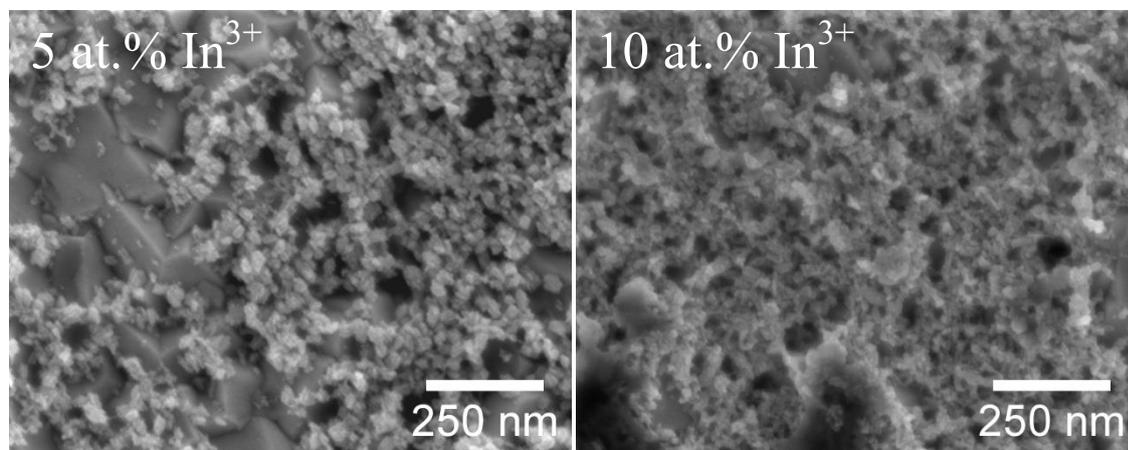


Abbildung 4-67. REM-Abbildungen von IZO-Filmen, die mit unterschiedlichen Indiumkonzentrationen in der Abscheidungslösung bei $-0,915\text{ V vs. Ag/AgCl}$ hergestellt wurden.

Folglich wurde jeweils ein Teil des Films vom FTO/Glas-Substrat abgetragen und näher mittels TEM untersucht. Da sich die in beiden Fällen erhaltenen TEM-Abbildungen nur geringfügig unterscheiden, werden in Abbildung 4-68 exemplarisch die mit 5 at.% Indiumionen in der Abscheidungslösung erhaltenen Nanopartikel dargestellt. Die Kristallite sind kubisch/rhomboedrisch und scheinen jeweils aus Lamellen zu bestehen oder sind von Porenkanälen durchzogen. Aufgrund des hohen Abstandes ($\sim 2\text{ nm}$) zwischen den Lamellen kann es sich nicht um Netzebenen des Indiumhydroxids handeln, der Netzebenenabstand der 200-Ebene beträgt $3,99\text{ \AA}$ [178].

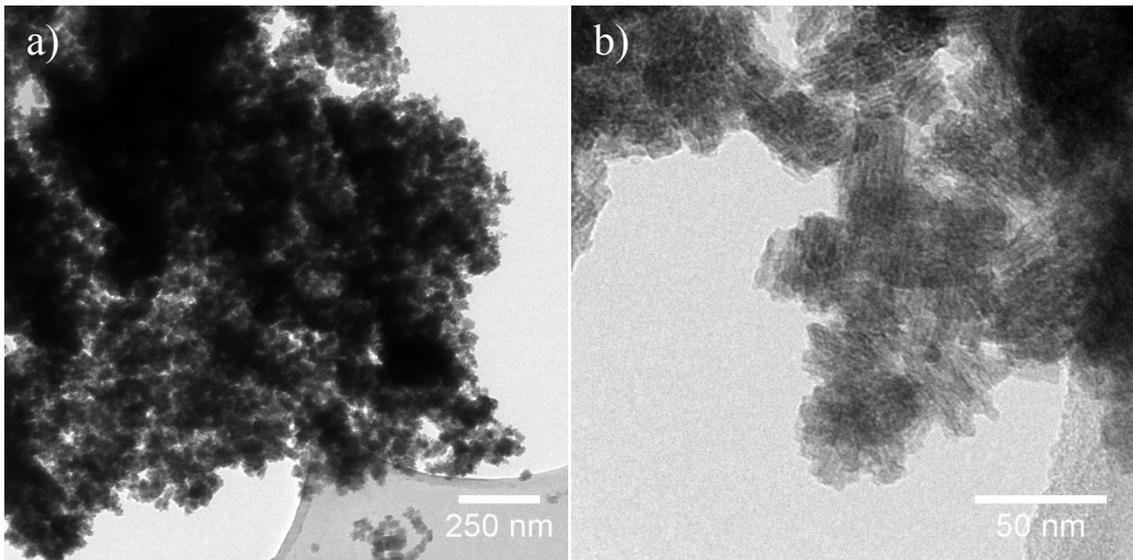


Abbildung 4-68. HR-TEM-Hellfeld-Abbildungen der Nanopartikel, die bei der Abscheidung mit 5 at.% Indiumionen in der Abscheidungslösung erhalten wurden.

Die Zusammensetzung der Nanopartikel wurde wiederum mittels EDXS-Analyse untersucht. Die STEM-Abbildung des untersuchten Probenbereichs und die zugehörige Elementverteilung des Zinks und Indiums sind in Abbildung 4-69 dargestellt. Die Partikel, die bei der 5 at.%igen Abscheidungslösung erhalten wurden, besitzen 97,6 at.% Indium und 2,4 at.% Zink. Die Nanopartikel, die bei der 10 at.%igen Abscheidungslösung erhalten wurden, enthalten 89,5 at.% Indium und 10,5 at.% Zink. Dies stellt im Vergleich zu dem Ergebnis der Studie von Kemell *et al.* bei diesem Potential einen wesentlich höheren Indiumgehalt dar. Jedoch muss berücksichtigt werden, dass die Reaktionsbedingungen unterschiedlich waren (wässrige Lösung, 0,05 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_3$ und 0,005 InCl_3) [56]. Bei den Nanopartikeln handelt es sich somit um zinkdotiertes Indiumhydroxid. Es scheidet sich bei einem Abscheidungspotential von $-0,915 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ also primär Indiumhydroxid ab, welches sich wiederum über das geringere Löslichkeitsprodukt des Indiumhydroxids gegenüber dem Zinkhydroxid erklären lässt, und somit wie das Aluminiumhydroxid das thermodynamisch günstigere Produkt darstellt.



Abbildung 4-69. STEM-Dunkelfeld-Abbildung eines Agglomerats der Nanopartikel, die bei der Abscheidung mit 5 at.% Indiumionen in der Abscheidungslösung erhalten wurden, und die dazugehörige Zink- und Indium-Elementverteilung aus der EDXS-Analyse.

Bei einem Abscheidungspotential von $-1,015\text{ V vs. Ag/AgCl}$ scheiden sich ebenfalls noch Nanopartikel aus Indiumhydroxid ab. Erst mit einem Abscheidungspotential von $-1,115\text{ V vs. Ag/AgCl}$ werden bei beiden Verhältnissen dickere Filme erhalten. Dies zeigt einen weiteren Unterschied zu der Studie von Kemell *et al.*, die bei diesen Potentialen Filme mit annähernd gleichen Zusammensetzungen erhielten [56].

Analyse der Strom-Zeit-Kurven

In Abbildung 4-70 sind die jeweiligen Abscheidungskurven dargestellt. Anhand dieser wird ersichtlich, dass bei den beiden positiveren Potentialen nur sehr kleine Stromdichten erreicht werden. Bei beiden werden anscheinend nur die Nanopartikel abgeschieden, die einen nur wenige Nanometer dicken Film bilden (Dicke nicht feststellbar mittels Profilometrie), auch wenn die Stromdichte bei $-1,015\text{ V vs. Ag/AgCl}$ mit zunehmender Abscheidungsdauer zunimmt. Bei $-1,115\text{ V vs. Ag/AgCl}$ hingegen wird mit $-1,75\text{ mA cm}^{-2}$ eine wesentlich höhere Stromdichte erreicht, wodurch die Abscheidung eines Zinkoxidfilms bevorzugt gegenüber der Abscheidung von Indiumhydroxid-Nanopartikeln erfolgt. Die Produktion von Hydroxidionen ist hier so hoch, dass nicht nur das thermodynamisch günstigere Indiumhydroxid abgeschieden wird, sondern auch Zinkhydroxid, welches daraufhin direkt zum Zinkoxid zerfällt.

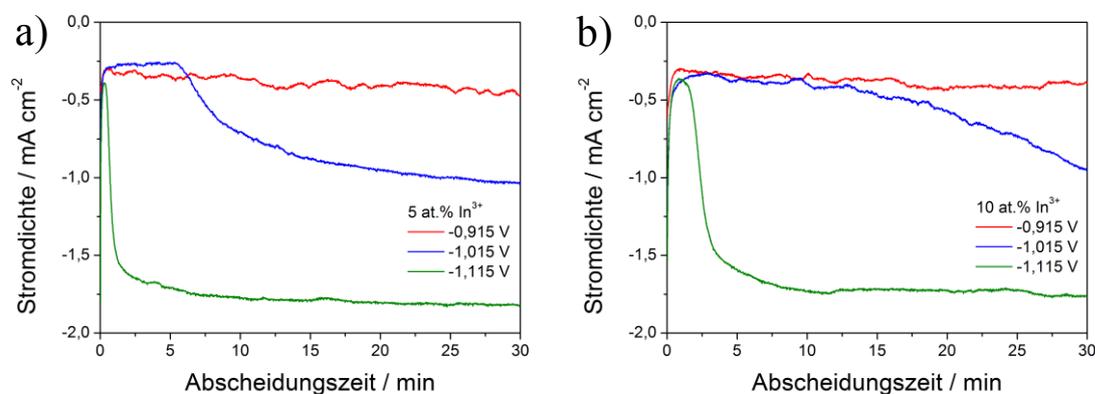


Abbildung 4-70. Abscheidungskurven bei unterschiedlichen Potentialen der mit 5 at.% (a) bzw. 10 at.% (b) Indiumionen in der Abscheidungslösung abgeschiedenen Zinkoxidfilme.

Strukturelle Untersuchung

Bei der Abscheidung des IZO-Films bei $-1,115\text{ V vs. Ag/AgCl}$ sind die Abscheidungsstromdichten und damit auch die Mengen der erzeugten Hydroxidionen bei beiden Indium-Konzentrationen in der Lösung annähernd gleich. Jedoch ist die Schichtdicke (siehe Tabelle 4-14) der mit 10 at.% Indium erhaltenen Filme nahezu doppelt so hoch wie die Schichtdicke, die mit 5 at.% Indium in der Abscheidungslösung erhalten wird. Dies

kann daher nur durch eine unterschiedliche Abscheidungseffizienz oder eine vermehrte Abscheidung von Indiumhydroxid-Nanopartikeln erklärt werden. Im Vergleich zu reinen Zinkoxidfilmen sind die IZO-Filme deutlich dünner, was zeigt, dass die Indiumionen in der Lösung zu einer langsameren Zinkoxidabscheidung führen. Dies ist entgegen den Erwartungen aufgrund der höheren Stromdichte, die bei den CVs gemessen wurde und welche theoretisch zu einer schnelleren Abscheidung führen sollte. Dies deutet auf eine teilweise Abscheidung von Indiumhydroxid hin, da dieses nicht leitfähig ist und so eine weitere Abscheidung, ähnlich zum Aluminiumhydroxid, verlangsamen würde.

Tabelle 4-14. Durchschnittliche Schichtdicke der bei $-1,115\text{ V vs. Ag/AgCl}$ abgeschiedenen Filme in Abhängigkeit des Indiumgehalts in der Abscheidungslösung.

Indiumgehalt in der Abscheidungslösung / at. %	durchschnittliche Schichtdicke / μm
0	5,7
5	2,5
10	4,8

Die REM-Abbildungen dieser Filme sind in Abbildung 4-71 für 5 at. % (a) und 10 at. % (b) Indium in der Abscheidungslösung dargestellt. Die Filme lassen sich jeweils in zwei Bereiche unterteilen. Der erste, jeweils in der linken unteren Abbildung dargestellt, ähnelt sehr in seinem Erscheinungsbild den porösen Zinkoxid/EY-Hybridfilmen nach der Desorption des EY. Anscheinend bewirken nicht nur organische Additive, wie Coumarin 343, Eosin Y [179] oder Glucuronsäure [180], dass sich das Abscheidungsverhalten des Zinkoxids ändert, sondern in diesem Fall auch die Indiumionen. In beiden Fällen wurde der Indiumgehalt im Verhältnis zu Zink mittels EDXS auf 2,1 at. % bestimmt. Im zweiten Bereich, jeweils in der rechten unteren Abbildung dargestellt, liegen wiederum die bei positiveren Abscheidungspotentialen erhaltenen Nanopartikel vor. Bei dem mit 10 at. % Indiumionen in der Abscheidungslösung erhaltenem Film liegen die Nanopartikel auf einer kompakten Zinkoxidschicht. Der Indiumgehalt in den beiden Bereichen liegt bei 10,2 (Abscheidungslösung mit 5 at. % Indiumionen) bzw. 1,7 at. % (Abscheidungslösung mit 10 at. % Indiumionen).

Von den bei $-1,115\text{ V vs. Ag/AgCl}$ abgeschiedenen Filmen wurden Röntgendiffraktogramme aufgenommen. Diese sind zusammen mit einem reinen elektrochemisch abgeschiedenen Zinkoxidfilm und dem Diffraktogramm der hexagonalen Wurtzitstruktur des Zinkoxids aus der JCPDS-Datenbank als Referenz [144] in Abbildung 4-72 dargestellt. Die relativen Intensitäten der Reflexe sind in Tabelle 4-15 dargestellt. Die jeweiligen Filme sind kristallin, und die Reflexe können eindeutig denen des Zinkoxids oder dem Zinn(IV)-oxid des FTO/Glas-Substrats zugeordnet werden. Die relativen Intensitäten der Reflexe sind in Tabelle 4-15 aufgetragen.

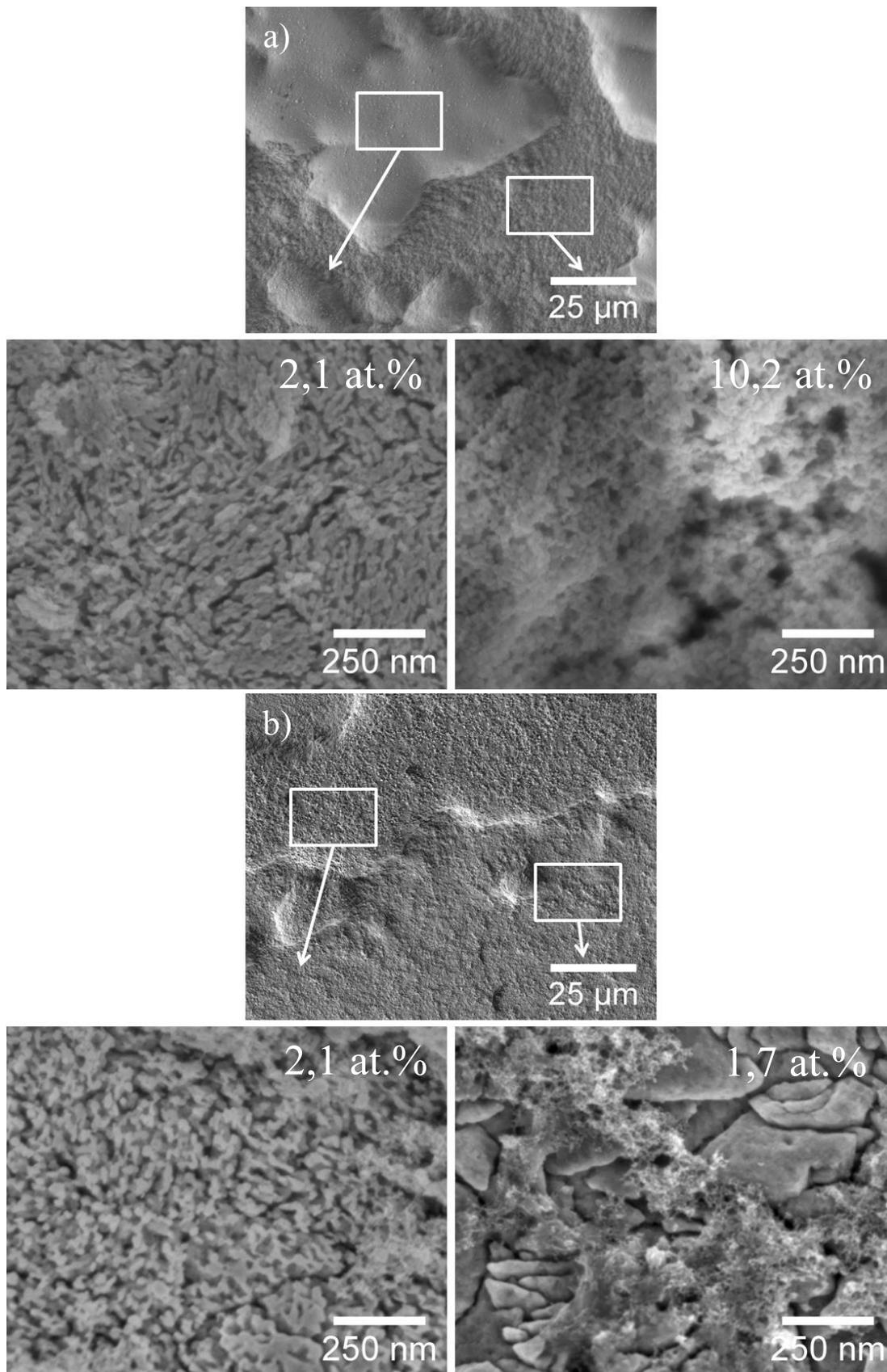


Abbildung 4-71. REM-Abbildungen und Indiumgehalt im Verhältnis zu Zink der mit 5 at.% (a) bzw. 10 at.% Indiumionen (b) in der Abscheidungslösung bei -1,115 V vs. Ag/AgCl hergestellten Zinkoxidfilme. Die Kästchen dienen zur Orientierung und sind nicht maßstabsgetreu.

Die gegenüber dem bei $-0,915\text{ V vs. Ag/AgCl}$ abgeschiedenen Zinkoxidfilm geänderten Intensitäten sind vermutlich auf das negativere Abscheidungspotential und die damit verbundene beschleunigte Zinkoxidabscheidung zurückzuführen oder darauf, dass die hohe Rauigkeit des FTO/Glas-Substrats gegenüber dem ITO/Glas-Substrat dem Film eine andere Wachstumsrichtung vorgibt. Im Gegensatz zu den AZO-Filmen ist keine systematische Verringerung der Intensitäten mit steigendem Indiumgehalt erkennbar. Jedoch nimmt die relative Intensität des Peaks der (100)-Ebene mit steigendem Indiumgehalt in der Abscheidungslösung deutlich ab, während die Peaks der (002), (101) und (110)-Ebene zunehmend ansteigen. Bei dem mit 5 at.% Indiumionen in der Abscheidungslösung hergestellten Film ist bei $22,3^\circ$ sehr schwach der Reflex der (200)-Ebene des Indiumhydroxids [178] zu beobachten (eingerahmt in der Abbildung). Bei diesem handelt es sich somit um die Nanopartikel des Indiumhydroxids (vgl. Abbildung 4-71).

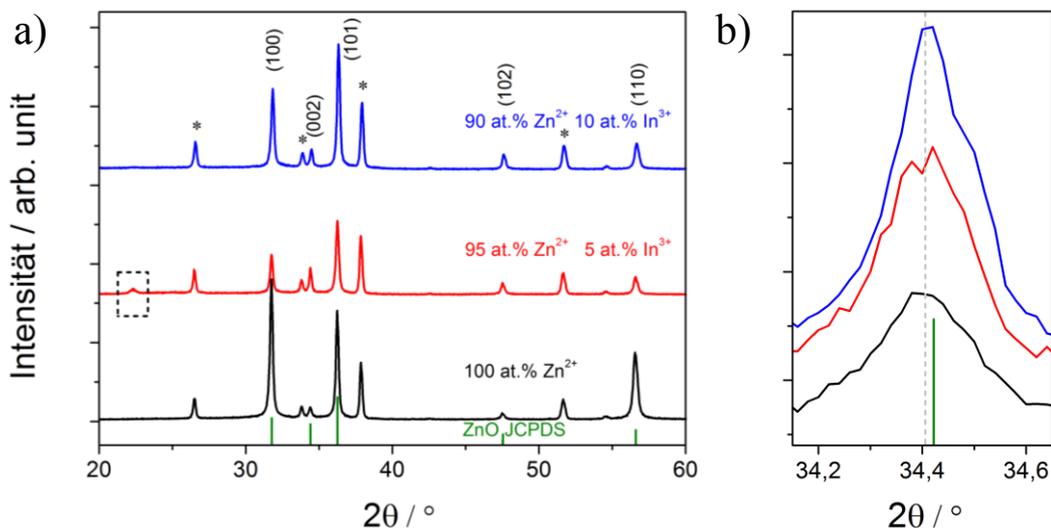


Abbildung 4-72. Röntgendiffraktogramme der mit unterschiedlichen Indiumkonzentrationen in der Abscheidungslösung hergestellten Zinkoxidfilme (a) und Detailansicht des (002)-Peaks (b). Als Referenz dient Zinkoxid aus der JCPDS-Datenbank (grün). Die durch Asteriske markierten Reflexe resultieren vom Zinn(IV)-oxid des FTO/Glas-Substrats.

Tabelle 4-15. Vergleich der relativen Intensitäten (jeweils bezogen auf den intensivsten Peak, dessen Intensität = 100 % gesetzt wurde) der Röntgenreflexe der Zinkoxidfilme mit unterschiedlichem Indiumgehalt in der Abscheidungslösung.

Indiumgehalt der Abscheidungslösung/ at.%	relative Intensität des Reflexes (%)				
	(100)	(002)	(101)	(102)	(110)
0	100	8	78	4	48
5	64	16	100	12	20
10	54	36	100	15	24

Eine Verschiebung der Röntgenreflexe durch eine Änderung der Netzebenenabstände, die durch den Einbau von Indiumionen in die Zinkoxidmatrix verursacht werden könnte, ist nicht zu beobachten. Dies ist auf die nahezu identischen Ionenradien von Indium mit $0,62 \text{ \AA}$ und Zink $0,60 \text{ \AA}$ [167] und die geringe Dotierung an Indium von ca. 2 at.% zurückzuführen. Eine merkliche Verschiebung des Röntgenreflexes der (002)-Ebene, dargestellt in Abbildung 4-72 b, zu kleineren Winkeln wurde von Chirakkara *et al.* [181] bzw. Chang *et al.* [177] erst bei höheren Indiumgehalten von 3 at.% bzw. 4 at.% festgestellt.

Untersuchung der Dotierung

Da der Einbau von Indiumionen in die Zinkoxidmatrix aufgrund des Burstein-Moss-Effekts (siehe Kapitel 2.1.4) zu einer Erhöhung der optischen Bandlücke führen sollte, wurden die erhaltenen Filme ebenfalls mittels UV-Vis-Spektroskopie in diffuser Reflexion gemessen. Die daraus erhaltenen Tauc-Plots zur Bestimmung der optischen Bandlücke sind in Abbildung 4-73 dargestellt und die ermittelten optischen Bandlücken in Tabelle 4-16. Die Bandlücke erhöht sich von $3,28 \text{ eV}$ für reine Zinkoxidfilme auf $3,39 \text{ eV}$ für die beiden dotierten Filme. Die identischen Werte für beide Filme waren aufgrund der gleichen Indiumgehalte zu erwarten.

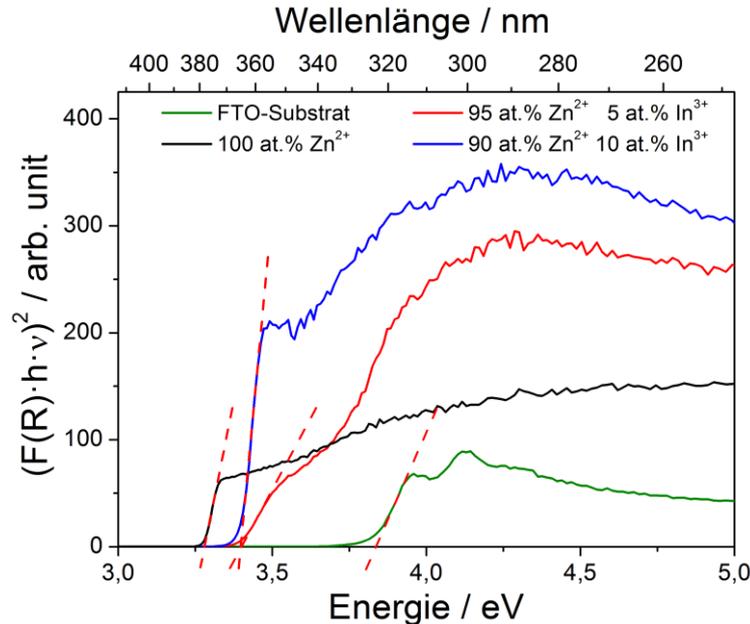


Abbildung 4-73. Tauc-Plots der mit unterschiedlichen Indiumgehalten in der Abscheidungslösung hergestellten Zinkoxidfilme auf FTO/Glas-Substrat.

Tabelle 4-16. Bandlücken der mit unterschiedlichem Indiumgehalt in der Abscheidungslösung hergestellten Zinkoxidfilme, ermittelt aus den Tauc-Plots in Abbildung 4-73.

Indiumgehalt in der Abscheidungslösung / at.%	Bandlücke / eV
0	3,28
5	3,39
10	3,39

In Tabelle 4-17 sind exemplarisch beobachtete Bandlücken von Zinkoxid- und IZO-Filmen aus unterschiedlichen Herstellungsmethoden dargestellt. Die Zinkoxidfilme weisen mit einer Bandlücke von 3,23 bzw. 3,28 eV [176,177] eine ähnliche Bandlücke wie die elektrochemisch abgeschiedenen Filme auf. Die Bandlücke der mit 2 at.% Indium dotierten Filme stimmt mit denen aus dem Plasma-Jet-Prozess nahezu überein.

Tabelle 4-17. Ausgewählte Literaturquellen zu IZO-Filmen mit Herstellungsmethode, Indiumdotierung und Bandlücke des IZO.

Autor	Herstellungsmethode	Indiumdotierung / at.%	Bandlücke / eV
Hafdallah <i>et al.</i> [176]	Ultraschall Spraypyrolyse	0	3,23
		2	3,22
		4	3,26
		6	3,41
		8	3,42
Chang <i>et al.</i> [177]	Atmosphärendruck Plasma-Jet	0	3,28
		2	3,41
		4	3,49
		6	3,51
		8	3,51
		10	3,51
		12	3,47

Das Flachbandpotential E_{FB} und der Dotierungsgrad N_D der Filme wurden über Mott-Schottky-Messungen bestimmt (die Graphen sind in Anhang 7.1.3 zu finden). Die Resultate der Messungen sind in Tabelle 4-18 dargestellt. Das Flachbandpotential bleibt nahezu unverändert trotz steigenden Indiumgehalts in der Abscheidungslösung. Dies ist vermutlich auf die Anwesenheit der Indiumhydroxidnanopartikel auf der Oberfläche des Films zurückzuführen, die das Flachbandpotential ebenfalls beeinflussen (im Fall von ITO liegt das Flachbandpotential bei +0,7, siehe Unterkapitel 4.3.2.3). Der Dotierungsgrad N_D des reinen Zinkoxidfilms ist mit $1,8 \cdot 10^{20}$ wesentlich höher als der bei -0,91 V vs. Ag/AgCl abgeschiedenen Filme ($3,1 \cdot 10^{17}$). Diese Erhöhung wird vermutlich dadurch verursacht, dass die Zinkoxidabscheidung bei diesem Potential wesent-

lich schneller erfolgt ($5,7 \mu\text{m}$ vs. $1,6 \mu\text{m}$ nach jeweils 30 Minuten), wobei die Zahl an Fehlstellen deutlich ansteigt. Bei den IZO-Filmen aus der Abscheidungslösung mit 5 at.% Indiumionen steigt der Dotierungsgrad N_D um fast eine Dekade an, während der des Films aus der 10 at.%igen Lösung nahezu unverändert ist. Unter Berücksichtigung der beobachteten Indiumoxid-Nanopartikel auf der Oberfläche der IZO-Filme und den damit veränderten Oberflächeneigenschaften bzw. der Oberflächenbeschaffenheit unterliegen diese Ergebnisse einem deutlichen Fehler, womit eine abschließende Bewertung schwer möglich ist.

Tabelle 4-18. Flachbandpotential E_{FB} und Dotierungsgrad N_D der mit unterschiedlichen Indiumkonzentrationen in der Abscheidungslösung hergestellten Zinkoxidfilme, ermittelt über Mott-Schottky-Messungen.

Indiumkonzentration in der Abscheidungslösung / at.%	Flachbandpotential E_{FB} / mV vs. Ag/AgCl	Dotierungsgrad N_D / cm^{-3}
0	0,10	$1,8 \cdot 10^{20}$
5	0,15	$1,3 \cdot 10^{21}$
10	0,03	$1,8 \cdot 10^{20}$

Schlussfolgerungen

Mittels der elektrochemischen Abscheidung ist es möglich, Zinkoxidfilme mit Indium zu dotieren. Über UV-Vis-Spektroskopie wurde ein Anstieg der Bandlücke, durch den Burstein-Moss-Effekt und über Mott-Schottky-Messungen eine Erhöhung des Dotierungsgrades beobachtet.

Jedoch scheinen die Zinkoxidkristalle nur eine bestimmte Menge an Indiumionen aufnehmen können, bei ~ 2 at.% ist ein Maximalwert erreicht, da eine Verdoppelung des Indiumgehalts in der Abscheidungslösung keine weitere Erhöhung zur Folge hat. Überschüssiges Indium wird, ähnlich zur Deckschicht bei den AZO-Filmen, in Form Zinkdotierter Indiumhydroxidnanopartikel auf dem Film abgeschieden. Diese werden ebenfalls erhalten, wenn das Abscheidungspotential zu positiv gewählt wird, da das Löslichkeitsprodukt des Indiumhydroxids geringer ist, wodurch nahezu alle Hydroxidionen vom Indium abgefangen werden und kein Zinkoxidwachstum erfolgen kann.

Da die Filme aus der Lösung mit 5 at.% Indiumionen eine höhere Dotierung aufwiesen, soll diese Lösung auch zur Abscheidung der inversen Opale (Unterkapitel 4.3.3.3) verwendet werden.

4.3.2.3 Indiumzinnoxid (ITO)

Bei der von Kovtyukhova *et al.* [63] durchgeführten Studie zur elektrochemischen Abscheidung von ITO zeigte sich, dass das in der Abscheidungslösung eingesetzte Verhältnis von Zinn- und Indiumionen sich, wie bei AZO- und IZO-Filmen beobachtet, ebenfalls nicht im abgeschiedenen Film widerspiegelt. Bis zu einem Sn/In-Verhältnis unterhalb von 0,25 wurde deutlich weniger Zinn in dem Film nachgewiesen. Erst ab einem Verhältnis von 0,3 erfuhr der Einbau des Zinns in den Indiumoxidfilm eine Sättigung bei einem Verhältnis von 0,1. In dieser Untersuchung wurde daher mit einem festen Sn/In-Verhältnis von 0,3 gearbeitet, da hier ebenfalls eine Zusammensetzung von 0,1, die auch bei den mesoporösen ITO-Filmen verwendet wurde (siehe Kapitel 4.2) und auch in kommerziell hergestellten ITO/Glas-Substraten vorgefunden wird [182], erreicht werden sollte.

Cyclovoltammetrische Untersuchung der Abscheidungslösung

Bei der von Kovtyukhova *et al.* [63] durchgeführten Studie wurden die ITO-Filme bei $-0,5\text{ V vs. Ag/AgCl}$ auf goldbedampften Silizium- oder Glassubstraten bzw. bei $-1,3\text{ V vs. Ag/AgCl}$ auf ITO/Glas-Substraten abgeschieden. Um den geeigneten Potentialbereich für die Abscheidung auf ITO/Glas-Substraten zu bestimmen, wurden von der Abscheidungslösung CVs aufgenommen. Der für die Untersuchung relevante Teil der erhaltenen CVs ist in Abbildung 4-74 dargestellt. Ab $-0,6\text{ V vs. Ag/AgCl}$ setzt die Reduktion der Nitrationen zu Hydroxidionen ein und erreicht ein Maximum bei $-1,1\text{ V vs. Ag/AgCl}$, das bis $-1,4\text{ V vs. Ag/AgCl}$ leicht abflacht. Ab $-1,5\text{ V vs. Ag/AgCl}$ setzt die Abscheidung des elementaren Indiums ($-0,58\text{ V vs. Ag/AgCl}$ [148]) oder Zinns ($-0,38\text{ V vs. Ag/AgCl}$ [148]) als Metall ein. Wie sich bei der Abscheidung der inversen Opale noch zeigen wird (siehe Kapitel 4.3.3.4), musste die Abscheidungslösung für diesen Zweck modifiziert werden, daher sind die CVs der wässrig-ethanolischen Lösungen mit verschiedenen Wasser-Ethanol-Verhältnissen ebenfalls in Abbildung 4-74 dargestellt. Der Unterschied im Vergleich zur rein wässrigen Lösung besteht lediglich darin, dass die Stromdichte mit steigendem Gehalt an Ethanol in der Abscheidungslösung sinkt, wobei der Strom bereits bei einem Wasser-Ethanol-Verhältnis um etwa 30 % kleiner wird als bei der rein wässrigen Lösung und bei einer weiteren Erhöhung des Ethanol-Anteils nur noch wenig abnimmt.

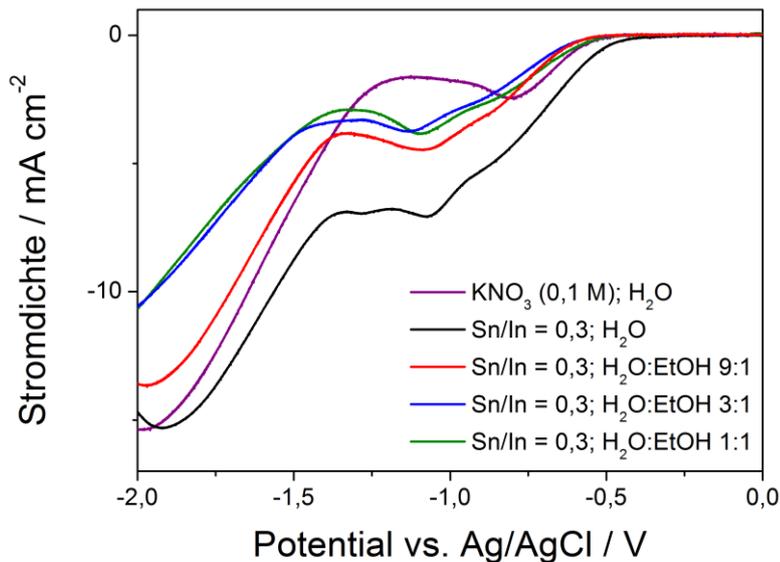


Abbildung 4-74. Auszug der Cyclovoltammogramme einer 0,1 M Kaliumnitratlösung, unterschiedlicher ITO-Abscheidungslösungen mit 10 mM Indiumnitrat, 3 mM Zinnchlorid und 0,1 M Kaliumnitrat, gelöst in DI-Wasser und in unterschiedlichen Mischungen aus DI-Wasser und Ethanol. Der pH-Wert der Lösungen wurde mit Salpetersäure auf 2,3 eingestellt.

Analyse der Strom-Zeit-Kurven

Die aufgenommenen Stromdichte-Zeit-Kurven der ITO-Filme sind in Abbildung 4-75 dargestellt. Im Gegensatz zu den dotierten Zinkoxidabscheidungen ist die Stromdichte bei allen abgeschiedenen Filmen sehr unregelmäßig. Sie schwankt während der Abscheidung sehr stark, ist aber bei den vier unterschiedlichen verwendeten Potentialen sehr ähnlich. Die Tatsache, dass die Stromdichte bei allen vier Potentialen ungefähr gleich ist, war nach den aufgenommenen CVs zu erwarten, da sich in dem Bereich von -1,0 bis -1,3 V die Stromdichte kaum verändert. Diese gleichbleibende Stromdichte von Beginn bis Ende der Abscheidung unterscheidet sich sehr stark von den Zinkoxid- und dotierten Zinkoxidabscheidungen, bei denen die Stromdichte mit fortschreitender Abscheidungsdauer absinkt und dann gegen einen konstanten Wert läuft. Dies ist vermutlich auf den unterschiedlichen Abscheidungsmechanismus zurückzuführen, da die Abscheidung des Indium-Zinn-Hydroxids nicht von der Bildung der Hydroxidionen abhängt, wie bei der Abscheidung von Zinkoxid, sondern vom pH-Wert der Lösung an der Elektrode, also der Produktion von Oxoniumionen (siehe Kapitel 2.2.3). Diese scheint weniger davon abhängig zu sein, ob bereits Indium-Zinn-Hydroxid abgeschieden wurde, sondern vom Potential, welches sich anscheinend nur geringfügig ändert, sodass annähernd kontinuierlich ein Film abgeschieden wird.

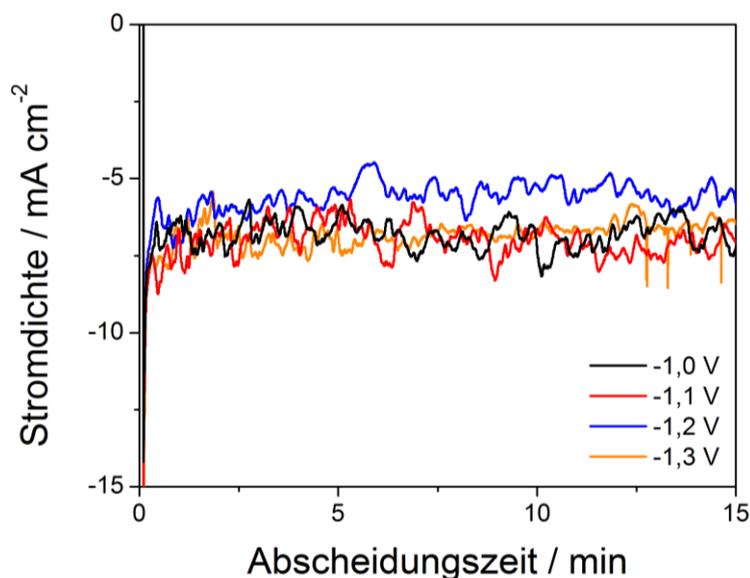


Abbildung 4-75. Abscheidungskurven der mit unterschiedlichen Potentialen aus der 10 mM Indiumnitrat, 3 mM Zinnchlorid und 0,1 M Kaliumnitrat haltigen wässrigen Abscheidungslösung abgeschiedenen ITO-Filme.

Strukturelle Untersuchung

Die Schichtdicke der abgeschiedenen und anschließend kalzinierten ITO-Filme wurde mittels Profilometrie bestimmt. In Tabelle 4-19 ist diese in Abhängigkeit zum Abscheidungspotential aufgetragen. Entgegen den ähnlichen Stromdichten während der elektrochemischen Abscheidung nimmt die Schichtdicke mit negativer werdendem Potential deutlich ab. Dies deutet darauf hin, dass die Abscheidungseffizienz geringer wird. Dies kann durch unterschiedliche Abscheidungsprodukte verursacht werden, die auch unterschiedlich leitfähig sein könnten, zum Beispiel durch unterschiedliche Zinngehalte, oder wie im Fall des AZOs die Aluminiumhydroxidschicht oder die Indiumhydroxidnanopartikel beim IZO.

Tabelle 4-19. Mittels Profilometrie ermittelte durchschnittliche Schichtdicke der über fünfzehn Minuten abgeschiedenen und kalzinierten ITO-Filme in Abhängigkeit des Abscheidungspotentials.

Abscheidungspotential / V vs. Ag/AgCl	durchschnittliche Schichtdicke / μm
-1,0	4,8
-1,1	4,7
-1,2	4,2
-1,3	3,7

Insgesamt ist festzustellen, dass die Abscheidungsrate bei den ITO-Filmen gegenüber den Zinkoxid- und dotierten Zinkoxidfilmen sehr viel höher ist, da bereits in fünfzehn

Minuten sehr viel dickere Filme abgeschieden werden, welches auf die sehr hohe Stromdichte von -6 bis -7 mA cm^{-2} gegenüber $-0,6 \text{ mA cm}^{-2}$ bei den AZO-Filmen bzw. $-1,7 \text{ mA cm}^{-2}$ bei den IZO-Filmen zurückzuführen ist.

Die Untersuchung des Abscheidungspotentials bei kompakten ITO-Filmen wurde nur anhand der wässrigen Abscheidungslösung in einem Bereich zwischen $-1,3$ und $-1,0 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ untersucht. Da bei der elektrochemischen Abscheidung zunächst die Metallhydroxide gebildet werden, müssen die Filme bei 500 °C kalziniert werden. Die erhaltenen Filme wurden daher jeweils vor und nach der Kalzination untersucht.

Da das Erscheinungsbild im REM der bei $-1,3$ und $-1,2 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ bzw. $-1,1$ und $-1,0 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ abgeschiedenen Filme jeweils sehr ähnlich ist, sind in Abbildung 4-76 und Abbildung 4-77 die bei $-1,3$ bzw. $-1,1 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ abgeschiedenen Filme exemplarisch dargestellt. Die rechte Abbildung stellt jeweils einen höher aufgelösten Bereich der linken Übersichtsaufnahme dar.

Wie in Abbildung 4-76 zu erkennen ist, werden bei $-1,3$ (und $-1,2$) V vs. Ag/AgCl recht inhomogene Filme erhalten, die aus vielen einzeln gewachsenen Kristallaggregaten bestehen und zwischen denen deutlich Zwischenräume zu erkennen sind. Das ITO/Glas-Substrat selbst ist jedoch nicht zu erkennen. Vor der Kalzination bestehen die Kristallaggregate aus vielen kompakt gewachsenen Kristallen, die wiederum abgerundete viereckige Flächen und keine Vorzugsorientierung aufweisen. Ähnlich wie bei den AZO-Filmen mit höherer Aluminiumkonzentration luden sich die Kristalle bei der Aufnahme im „Scan“-Modus sehr stark auf, was aufgrund der schlechten Leitfähigkeit der zunächst gebildeten Hydroxide zu erwarten ist. Nach der Kalzination luden sich die Filme nicht mehr auf, was für eine deutliche Erhöhung der Leitfähigkeit spricht. In den REM-Abbildungen sind nun deutlich weniger quadratische Kristalle und dafür deutlich mehr dünne Plättchen zu erkennen. Diese deutliche Änderung des Erscheinungsbildes der Filme zeigt, dass es bei der Kalzination zu einer Phasenumwandlung kam, und die deutlich bessere Leitfähigkeit deutet darauf hin, dass in den kalzinierten Filmen die jeweiligen Metalloxide vorliegen.

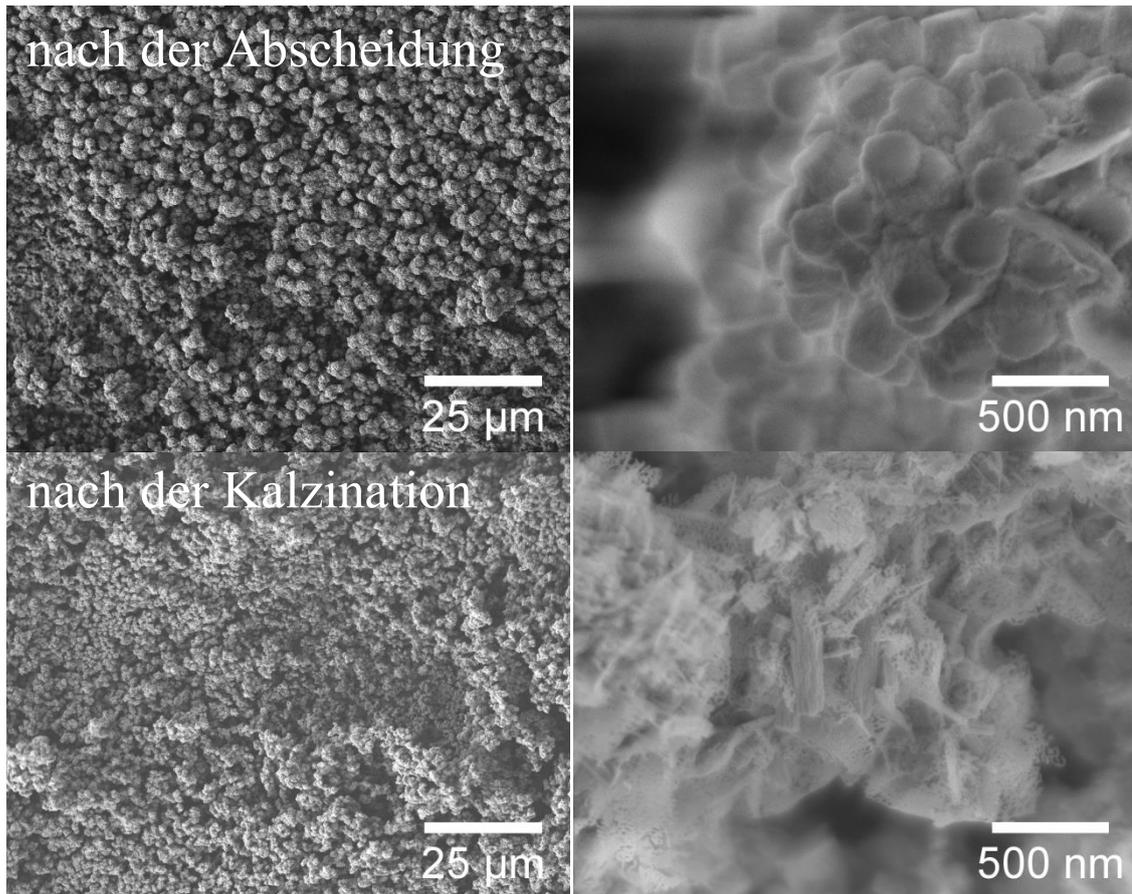


Abbildung 4-76. REM-Abbildungen der bei $-1,3$ V vs. Ag/AgCl aus wässriger Lösung abgeschiedenen ITO-Filme direkt nach der Abscheidung (oben) und nach der Kalzination bei 500 °C (unten). Bei der rechten Abbildung handelt es sich jeweils um eine Vergrößerung des links gezeigten Films.

Im Gegensatz zu den bei $-1,3$ und $-1,2$ V vs. Ag/AgCl abgeschiedenen Filmen bildet sich, wie Abbildung 4-77 zeigt, bei den bei $-1,1$ und $-1,0$ V vs. Ag/AgCl abgeschiedenen Filmen ein recht homogener Film aus, der lediglich kleine Risse aufweist. Diese entstehen für gewöhnlich beim Trocknen des Films. In höherer Auflösung sind längliche (~ 200 bis 400 nm) und abgerundete Kristalle zu erkennen, die sich ebenfalls stark aufladen. Nach der Kalzination ist die zuvor nahezu geschlossene Oberfläche mit sehr breiten und tiefen Rissen durchzogen, da sich beim Kalzinieren des Hydroxids zum Oxid die Kristalle durch die erfolgende Wasserabgabe zusammenziehen. In der Hochauflösung sind sehr kleine (~ 50 nm), runde Kristalle, aber auch quadratische und bis zu 200 nm lange Kristalle zu erkennen. Im Hinblick auf die Abscheidung des ITOs in die Opalfilme ist eine kompakt abgeschiedene Schicht gegenüber einer porösen von Vorteil, da dadurch ein intaktes Gerüst aufgebaut werden kann. Jedoch weist diese nach der Kalzination starke Risse auf, welches sich wiederum als nachteilig erweisen könnte.

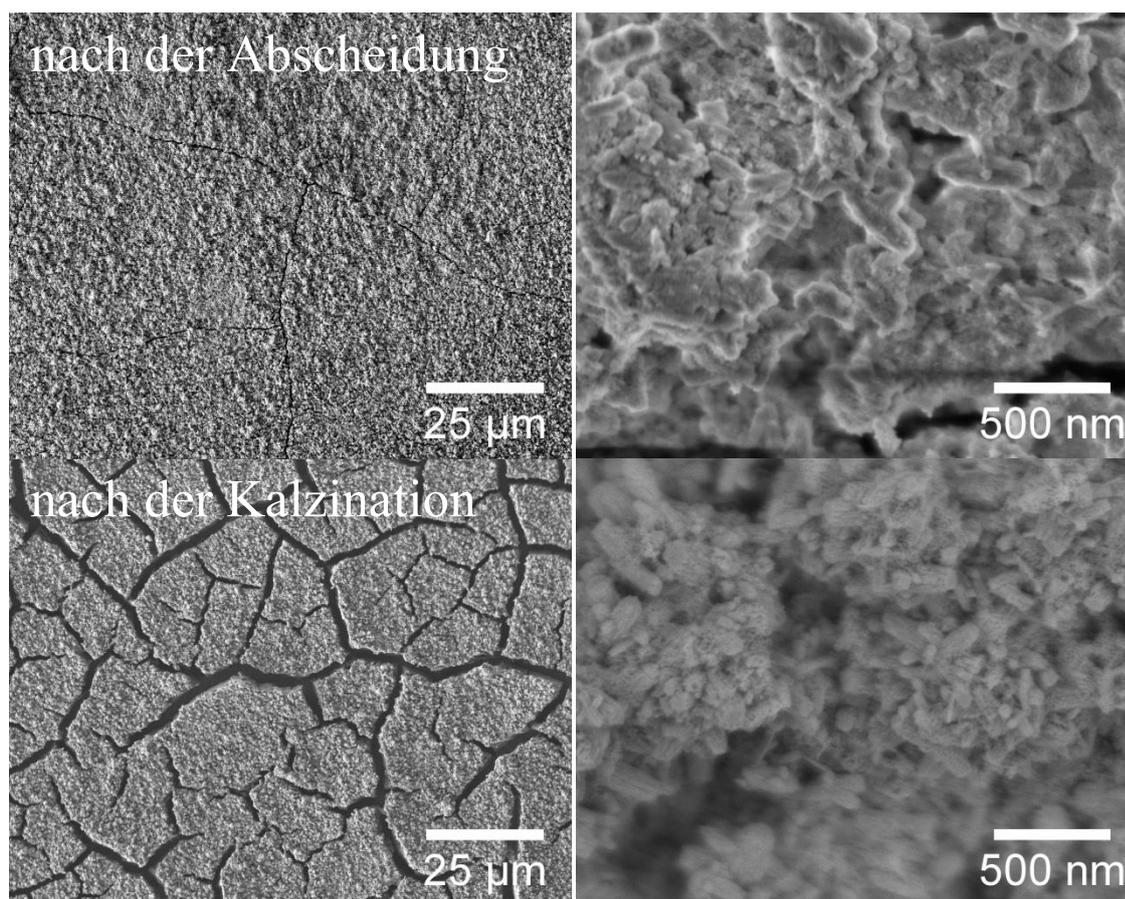


Abbildung 4-77. REM-Abbildungen der bei $-1,1\text{ V vs. Ag/AgCl}$ aus wässriger Lösung abgeschiedenen ITO-Filme direkt nach der Abscheidung (oben) und nach der Kalzination bei 500 °C (unten). Bei der rechten Abbildung handelt es sich jeweils um eine Vergrößerung des links gezeigten Films.

Die von den nicht kalzinierten (a) und den kalzinierten Filmen (b) aufgenommenen Röntgendiffraktogramme sind in Abbildung 4-78 dargestellt. Die relativen Intensitäten der Röntgenreflexe der Hydroxid- und Oxidfilme sind in Tabelle 4-20 aufgetragen. Die Diffraktogramme der Hydroxidfilme sind sich bei allen Abscheidungspotentialen sehr ähnlich. Analog zu den Ergebnissen der Studie von Kovtyukhova *et al.* [63] wird bei den Hydroxidfilmen lediglich der Reflex der (200)-Ebene beobachtet, welcher mit dem des Indium(III)-hydroxids aus der JCDPS-Datenbank [178] übereinstimmt. Die Hydroxidfilme weisen jedoch einen hohen Untergrund auf, was darauf schließen lässt, dass sie nicht vollständig kristallin sind. Alle weiteren Reflexe im Diffraktogramm sind eindeutig denen des Zinn(IV)-oxids des FTO/Glas-Substrats zuzuweisen. Es können somit keine Reflexe beobachtet werden, die Hydroxiden des Zinns zugewiesen werden könnten.

Nach der Kalzination ist sowohl bei den bei $-1,3\text{ V vs. Ag/AgCl}$, als auch bei $-1,1\text{ V vs. Ag/AgCl}$ abgeschiedenen Filmen der Reflex des Indiumhydroxids nicht mehr zu beobachten. Die beiden Diffraktogramme sind übereinstimmend und deren Reflexe denen des Indium(III)-oxids aus der JCPDS-Datenbank [152] zuzuordnen. Bei $32,7\text{ ° }2\theta$ ist ein weiterer Peak zu finden, der dem rhomboedrischen Indium(III)-oxid

[183] zuzuordnen ist. Dies zeigt, dass infolge der Kalzination nicht nur die kubische Bixbyite-Struktur entsteht. Des Weiteren sind keine Fremdphasen des Indiums oder Zinns oder eine Verschiebung der Reflexe zu beobachten. Da es sich bei dem Substrat jedoch um FTO/Glas-Substrat handelt, kann keine Aussage darüber getroffen werden, ob sich im Zuge der Kalzination nicht doch eine Zinn(IV)-oxidphase gebildet hat.

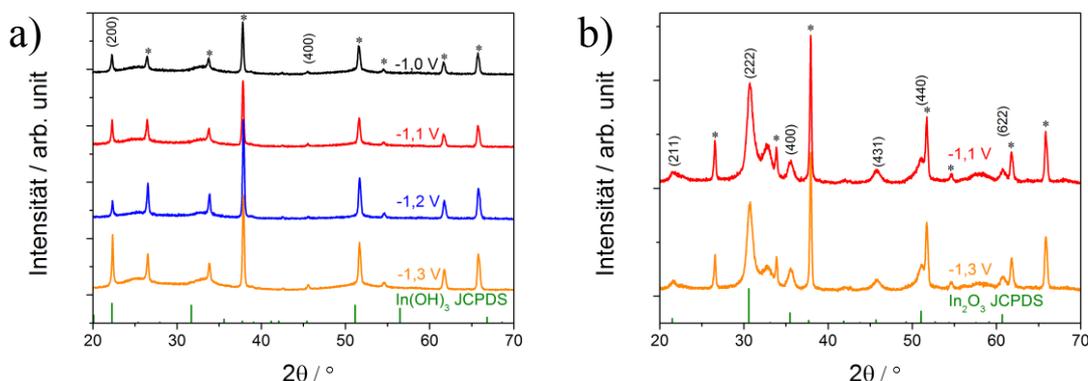


Abbildung 4-78. Röntgendiffraktogramme der bei unterschiedlichen Potentialen aus wässriger Lösung abgeschiedenen Indium-Zinn-Hydroxidfilme (a) und der bei -1,3 bzw. -1,1 V vs. Ag/AgCl abgeschiedenen Filme nach Kalzination bei 500 °C. Als Referenz dienen Indium(III)-hydroxid bzw. Indium(III)-oxid aus der JCPDS-Datenbank (grün). Die durch Asteriske markierten Reflexe resultieren vom FTO/Glas-Substrat.

Tabelle 4-20. Vergleich der relativen Intensitäten (jeweils bezogen auf den intensivsten Peak, dessen Intensität = 100 % gesetzt wurde) der Röntgenreflexe der nicht kalzinierten und der kalzinierten ITO-Filme, die bei unterschiedlichen Potentialen abgeschieden wurden.

Abscheidungspotential / V vs. Ag/AgCl	relative Intensität des Reflexes (%)						
	(200)	(211)	(222)	(400)	(431)	(440)	(622)
nicht kalziniert	(200)			(400)			
-1,0	100			15			
-1,1	100			12			
-1,2	100			10			
-1,3	100			10			
kalziniert	(211)	(222)	(400)	(431)	(440)	(622)	
-1,1	10	100	22	12	24	12	
-1,3	11	100	25	12	29	15	

Untersuchung der Dotierung

Die Indium- und Zinngehalte der elektrochemisch abgeschiedenen ITO-Filme aus der EDXS-Analyse sind in Tabelle 4-21 zusammengestellt. Bei allen Abscheidungspotentialen liegt der Zinngehalt deutlich unter dem nach der Studie von Kovtyukhova *et al.* erwarteten und gewünschten Gehalt von 10 at.%. Zurückzuführen ist dies darauf, dass die Hauptlinien, die von der verwendeten Software zur Auswertung der EDXS-Messungen genutzt werden, mit $\text{In-L}_{\alpha 1} = 3,287 \text{ keV}$ und $\text{Sn-L}_{\alpha 1} = 3,444 \text{ keV}$ sehr dicht beieinander liegen und nicht zweifelsfrei unterschieden werden können. Die Verwendung der $\text{K}_{\alpha 1}$ Röntgenstrahlung der Elemente ($\text{In K}_{\alpha 1} = 24,21 \text{ keV}$, $\text{Sn K}_{\alpha 1} = 25,27 \text{ keV}$) für die Auswertung, wie es für die mesoporösen ITO-Filme am TEM geschah, ist am REM jedoch nicht möglich, da zum Erzeugen dieser Strahlung eine doppelt so hohe Beschleunigungsspannung benötigt wird, das REM jedoch maximal mit einer Beschleunigungsspannung von 30 kV betrieben werden kann.

Tabelle 4-21. Indium- und Zinngehalte in den elektrochemisch abgeschiedenen ITO-Filmen aus der EDXS-Analyse sowie das Verhältnis der beiden Elemente zueinander.

Abscheidungspotential / V vs. Ag/AgCl	Indiumgehalt / at.%	Zinngehalt / at.%	Zinn/Indium- Verhältnis
-1,0	93,9	6,1	0,06
-1,1	97,6	2,4	0,02
-1,2	97,3	2,7	0,03
-1,3	96,4	3,6	0,04

Aufgrund der genannten Unsicherheit bei den EDXS-Ergebnissen wurde der bei -1,1 V vs. Ag/AgCl abgeschiedene Film und das ITO/Glas-Substrat jeweils zusätzlich mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, *x-ray photoelectron spectroscopy*) und LA-ICP-MS untersucht. Die erhaltenen XPS-Spektren sind in Abbildung 4-79 dargestellt, wobei die Intensität gegen Energie der eingestrahlten Röntgenstrahlen (kinetische Energie, $\text{Mg-K}_{\alpha} = 1253,6 \text{ eV}$, untere Skala) und der daraus berechneten Bindungsenergie (obere Skala) aufgetragen wurde. In der rechten Abbildung ist der zur Auswertung der Spektren verwendete Bereich in höherer Auflösung dargestellt. Aus der Fläche unter den Peaks der Sauerstoff 1s-, Zinn 3d_{5/2}- und Indium 3d_{5/2}-Orbitale wurden nach Korrektur des Untergrunds nach dem Shirley-Verfahren [138] anhand der jeweiligen atomaren Empfindlichkeitsfaktoren (ASF, *atomic sensitivity factor*) [139] die Anteile der Elemente berechnet. In Tabelle 4-22 sind die jeweiligen Verhältnisse von Indium und Zinn am Gesamtverhältnis der Elemente im Film zusammengefasst. Die Zusammensetzung des ITO/Glas-Substrats sollte ca. 10 at.% Zinn aufweisen [182]. Diese wurden in guter Übereinstimmung mittels LA-ICP-MS und EDXS festgestellt. Le-

diglich bei den XPS-Messungen wurde ein etwas höherer Zinngehalt von fast 15 at.% ermittelt. Dieser relativ deutliche Unterschied ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass es sich bei dem verwendeten Gerät um ein Praktikumsgerät handelt, das nicht kalibriert ist und die XPS-Messung sehr oberflächensensitiv ist. Das Ergebnis der Messung soll daher eher als Anhaltspunkt für den elektrochemisch abgeschiedenen ITO-Film dienen. Für diesen liefern die unterschiedlichen Methoden stark abweichende Werte, von 2 bis 21 %, weshalb die Feststellung des genauen Gehalts hier nicht möglich ist. Jedoch scheinen die gemessenen Werte ungefähr im gleichen Bereich zu liegen.

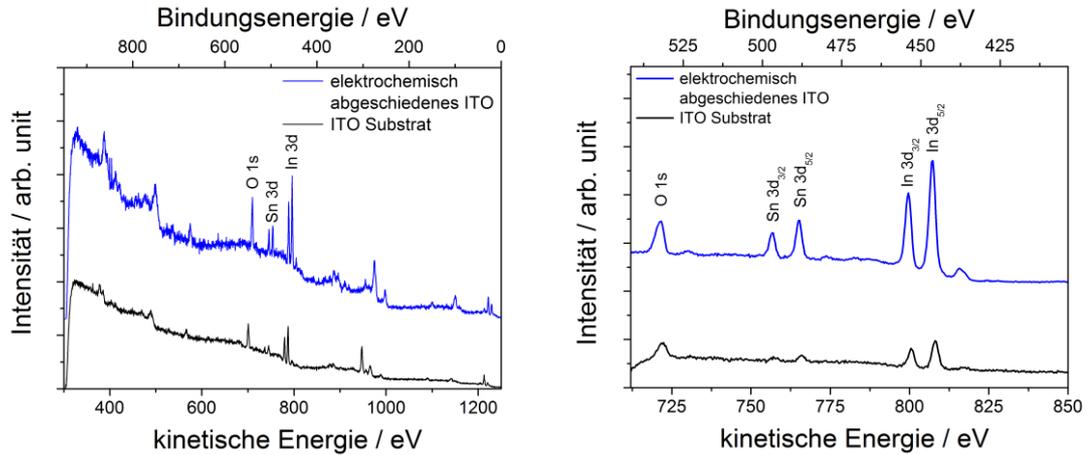


Abbildung 4-79. XPS-Spektren des reinen ITO/Glas-Substrats und eines elektrochemisch bei -1,1 V vs. Ag/AgCl abgeschiedenen ITO-Films. Die rechte Abbildung ist eine Vergrößerung des für die Auswertung relevanten Teils der Spektren, in dem die Signale des Sauerstoffs, Zinns und Indiums liegen.

Tabelle 4-22. Elementare Zusammensetzung der elektrochemisch bei -1,1 V vs. Ag/AgCl abgeschiedenen ITO-Filme und der ITO/Glas-Substrate aus den XPS-, LA-ICP-MS- und EDXS-Messungen.

Element	elektrochemisch abgeschiedenes ITO			ITO Substrat		
	XPS / at. %	LA-ICP-MS / at. %	EDXS / at. %	XPS / at. %	LA-ICP-MS / at. %	EDXS / at. %
In	79	85	97,6	85	90	89,8
Sn	21	15	2,4	15	10	10,2

Die ITO-Filme von Kovtyukhova *et al.* wiesen eine Bandlücke von 3,88 eV auf [63], die Bandlücke von reinem Indium(III)-oxid liegt bei 3,75 eV [184]. Die Bandkante der kalzinierten Filme wurde wiederum über die Tauc-Plots bestimmt. Diese sind in Abbildung 4-80 dargestellt. Die ermittelten Bandlücken sind in Tabelle 4-23 aufgelistet und trotz der unterschiedlichen Abscheidungspotentiale nahezu identisch. Dies bedeutet, dass das Abscheidungspotential im untersuchten Bereich keinen signifikanten Einfluss

auf die Zusammensetzung der ITO-Filme hat, möglicherweise aber auf die Struktur, in der die Hydroxide abgeschieden werden, wie die REM-Abbildungen (Abbildung 4-76 und Abbildung 4-77) gezeigt haben.

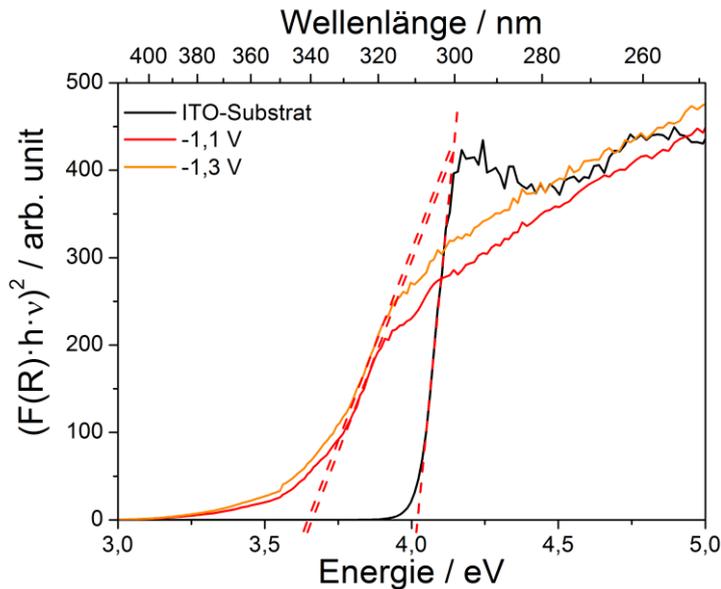


Abbildung 4-80. Tauc-Plots der bei unterschiedlichen Abscheidungspotentialen abgeschiedenen ITO Filme, abgeschieden auf ITO/Glas-Substraten.

Tabelle 4-23. Energie der Bandlücke der bei unterschiedlichen Abscheidungspotentialen abgeschiedenen ITO Filme, berechnet aus den Tauc-Plots.

Abscheidungspotential / V vs. Ag/AgCl	Bandlücke / eV
-1,1 V	3,65
-1,3 V	3,66

Das Flachbandpotential E_{FB} und der Dotierungsgrad N_D der Filme wurden über Mott-Schottky-Messungen bestimmt (die Graphen sind in Anhang 7.1.3 zu finden). Die Resultate der Messungen sind in Tabelle 4-24 dargestellt. Die Lage des Flachbandpotentials stimmt für beide Filme annähernd überein. Die Lage des Flachbandpotentials ist deutlich positiver als bei den Zinkoxid- und dotierten Zinkoxidfilmen, welches mit dem Abstand der Lagen des Leitungsbandes von Zinkoxid (-0,1 V vs. Ag/AgCl) und Indiumoxid (0,5 V vs. Ag/AgCl) übereinstimmt. Der hohe Dotierungsgrad N_D von $\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ zeigt, dass in beiden Fällen eine deutliche Dotierung des Indiumoxids mit Zinn erfolgte. Dieser Wert liegt in dem Bereich, den ITO-Filme in der Literatur ebenfalls aufweisen [18].

Tabelle 4-24. Flachbandpotential E_{FB} und Dotierungsgrad N_D der bei unterschiedlichen Potentialen abgeschiedenen ITO-Filme, ermittelt über Mott-Schottky-Messungen.

Abscheidungspotential / V vs. Ag/AgCl	Flachbandpotential E_{FB} / mV vs. Ag/AgCl	Dotierungsgrad N_D / cm ⁻³
-1,1	0,73	$1,0 \cdot 10^{21}$
-1,3	0,69	$8,5 \cdot 10^{20}$

Schlussfolgerungen

Mittels der Methode von Kovtyukhova *et al.* [63] wurden auf elektrochemischem Weg erfolgreich ITO-Filme abgeschieden. Der genaue Zinngehalt der ITO-Filme ließ sich auch unter Verwendung von EDXS, LA-ICP-MS und XPS nicht exakt bestimmen. Je nach Methode lag der Zinngehalt zwischen 2 und 22 at.%. Die Bandlücke der Filme fällt mit 3,66 eV geringer aus als die von Kovtyukhova *et al.* ermittelte (3,88 eV) oder die des ITO/Glas-Substrats (3,97 eV, vgl. Abbildung 4-64) und liegt im Bereich der von Indiumoxid. Die Mott-Schottky-Messungen offenbarten allerdings einen Dotierungsgrad von ca. 10^{21} cm⁻³, welches in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten für ITO [18] ist.

Da die bei -1,1 V vs. Ag/AgCl abgeschiedenen Filme zum einen eine geschlossene Schicht und nicht wie bei -1,3 V vs. Ag/AgCl große Kristalle mit deutlichen Zwischenräumen ausbilden und zum anderen einen höheren Dotierungsgrad aufweisen, wird das Potential ebenfalls für die elektrochemische Abscheidung der inversen ITO-Filme verwendet.

4.3.3 Struktur und Eigenschaften der inversen Opale

Das folgende Unterkapitel gibt einen Überblick über die Struktur und Eigenschaften der hergestellten inversen Opalfilme, die durch elektrochemische Abscheidung von Zinkoxid und den in Unterkapitel 4.3.2 untersuchten Mischoxiden in das freie Volumen zwischen den Polystyrolkugeln von den Opalfilmen (Unterkapitel 4.3.1) und nach anschließender Entfernung der Polystyrolkugeln erhalten werden.

4.3.3.1 Zinkoxid

Zuerst wurde die Erzeugung inverser Opalfilme anhand der bekannten elektrochemischen Abscheidung von Zinkoxid ohne den Einbau anderer Metallionen untersucht. Hierbei sollte auch eine geeignete Möglichkeit zur rückstandsfreien Entfernung der Polystyrolkugeln gefunden werden. Untersucht wurde insbesondere das Herauslösen der Polystyrolkugeln aus den abgeschiedenen Filmen mit dem organischen Lösungsmittel Dichlormethan (DCM). Des Weiteren wurde das Herausbrennen der Polystyrolkugeln mittels Kalzination bei 450 °C untersucht.

Zunächst wurde versucht, die Polystyrolkugeln durch Lösen in DCM zu entfernen. Dazu wurden die Filme nach der Abscheidung für 48 Stunden in ~50 ml DCM getaucht, wobei das DCM leicht gerührt und nach 24 Stunden gewechselt wurde. In Abbildung 4-81 sind die winkelabhängigen Fotografien eines so erhaltenen inversen Zinkoxidopal-films in Reflexion und Transmission dargestellt, der über zwanzig Minuten bei -0,915 V vs. Ag/AgCl abgeschieden wurde. Dies war die längste mögliche Abscheidungs-dauer, bei der sich der Film beim Trocknen nach der elektrochemischen Abscheidung nicht teilweise vom ITO/Glas-Substrat löste und/oder die Zinkoxidschicht nicht über den Opalfilm hinaus wuchs.

In Reflexion ist bereits sehr gut die türkis-blaue Farbe des inversen Opalfilms zu erkennen. Der nach der Bragg-Gleichung (Gleichung 2-61) berechnete Reflexionspeak m_λ (siehe Tabelle 4-25), und damit die Lage der optischen Bandlücke eines inversen Zinkoxidopal-films mit einem Durchmesser von 230 nm, liegt bei 501 nm. Dabei wurde der effektive Brechungsindex n_{eff} mit den Brechungsindizes $n_{(ZnO)}$ von 2,0 [185] und $n_{(Luft)}$ von 1,0 [160] sowie der Raumerfüllung f_{eff} der kubisch dichtesten Packung von 0,74 berechnet, während der Winkel θ , in dem das Licht reflektiert wird, aufgrund der Ausrichtung des Films im Strahlengang gleich 0 ° ist. Diese Wellenlänge entspricht einem türkis Farbton. Dass die Farbänderung nicht der Bragg-Gleichung folgt, wonach sich die Farbfolge von cyan-blau (500 nm bei 0 °) über violettblau (460 nm bei 30 °) nach violett (380 nm bei 60 °) ändern sollte, liegt wie bei den Opalfilmen (siehe Kapitel 4.3.1) an dem diffus und von der Seite auf den Opalfilm einfallenden Tageslicht, wodurch

nicht diskrete Wellenlängen reflektiert werden, sondern mehrere, die in der Mischung die Farben des inversen Opalfilms zur Folge haben. In Transmission sind die Filme zunächst rot, der Komplementärfarbe zu cyan-blau, und gehen dann mit steigendem Einfallswinkel in eine orange bis gelbe Farbe über.

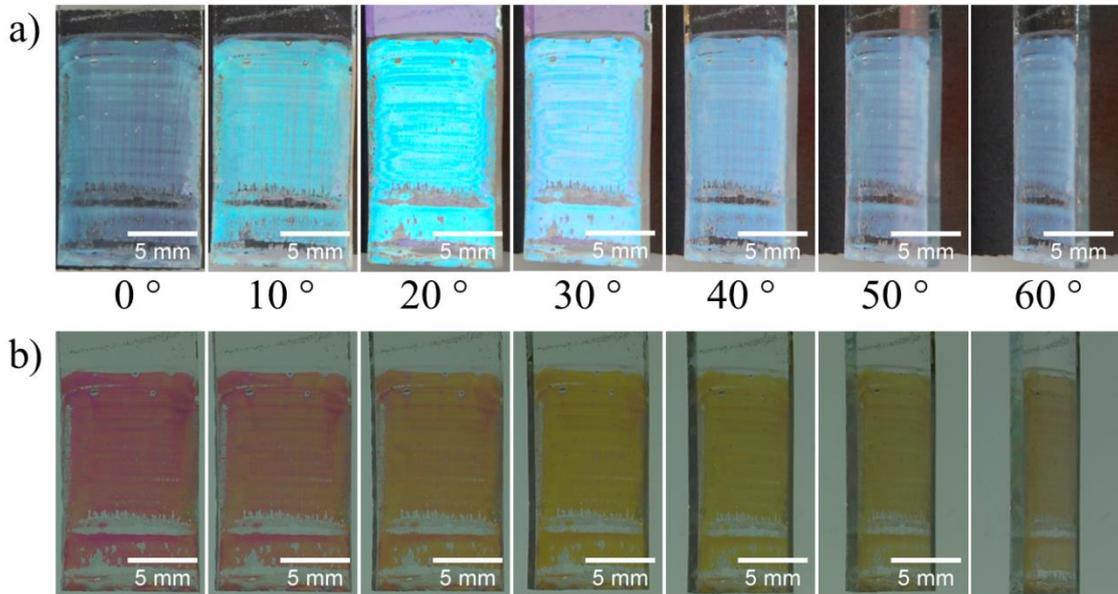


Abbildung 4-81. Fotografien eines inversen Zinkoxidopalfilms, bei dem die carboxylat-modifizierte Polystyrolkugeln (250 nm Durchmesser) durch Herauslösen mit DCM entfernt wurden, aufgenommen in Winkeln zwischen 0 und 60 ° in Reflexion des Tageslichtes (a) und in Transmission des Durchlichtes (b).

Die am FTIR-Spektrometer aufgenommenen winkelabhängigen Reflexionsspektren sind in Abbildung 4-82 dargestellt. Da diese in Abhängigkeit von der Wellenzahl gemessen wurden, sind zusätzlich die entsprechenden Wellenlängen und Energien aufgetragen. Die gemessenen und mit der Bragg-Gleichung berechneten Werte des Bragg-Peaks sind in Tabelle 4-25 zusammengefasst. Dabei ist zu beachten, dass hierbei mit einem Abstand D von 230 nm gerechnet wurde, der bei den rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen für die carboxylat-modifizierte Polystyrolkugeln gemessen wurde (siehe Unterkapitel 4.3.1.1). Das Spektrum weist bei einem Einfallswinkel von 0 ° zwei Peaks auf, die für die Farbigkeit des Films verantwortlich sind. Der erste Peak liegt bei ~ 530 nm (~ 18900 cm^{-1}), wo auch der Reflexionspeak der Opalfilme aus carboxylat-modifizierten Polystyrolkugeln liegt. Der zweite Peak, welcher bei den Opalfilmen nicht beobachtet wurde, liegt bei ~ 470 nm (~ 21300 cm^{-1}) und ist somit der inversen Opalstruktur zuzuordnen. Dies deutet sehr stark darauf hin, dass im Inneren des inversen Zinkoxidopalfilms noch Rückstände der Polystyrolkugeln vorliegen müssen, die während der Behandlung mit DCM innerhalb von 48 Stunden nicht aufgelöst werden konnten. In diesem Fall müsste $f_{eff} \cdot n_{(Luft)}^2$ bei der Berechnung des effektiven Brechungsindex in Gleichung 2-62 durch eine Kombination $(f_{eff} - x) \cdot n_{(Luft)}^2 + x \cdot n_{(PS)}^2$ ersetzt werden, wobei x die Raumerfüllung mit Polystyrol darstellt. Um mit dieser

Annahme die Wellenlänge von 530 nm des Reflexionspeaks zu erhalten, ergibt sich x zu 0,28. Dies würde bedeuten, dass ungefähr 38 % des Hohlraums noch mit Polystyrol belegt sind. Die Anwesenheit der beiden Peaks zeigt, dass im inversen Zinkoxidopal sowohl Regionen mit als auch ohne Reste der Polystyrolkugeln vorliegen (was im Folgenden bei den REM-Untersuchungen bestätigt wird). Weitere mögliche Gründe für die Abweichung des Reflexionspeaks vom theoretischen Wert durch Faktoren wie Brechungsindex und Raumerfüllung werden im Fall der kalzinierten inversen Opalfilme näher betrachtet. Mit steigendem Winkel nähern sich die beiden Peaks einander an und vereinigen sich ab einem Einfallswinkel von 20° zu einem Peak bei ~ 480 nm (~ 20800 cm^{-1}). Der Bragg-Gleichung zufolge sollten sich beide Peaks zu kleineren Winkeln verschieben, welches scheinbar nur mit dem Peak bei 530 nm geschieht. Für den zweiten Peak ist dies vermutlich aufgrund der Inhomogenität des Films und dem stärker werdenden Rauschen zu größer werdenden Wellenzahlen nicht mehr zu beobachten.

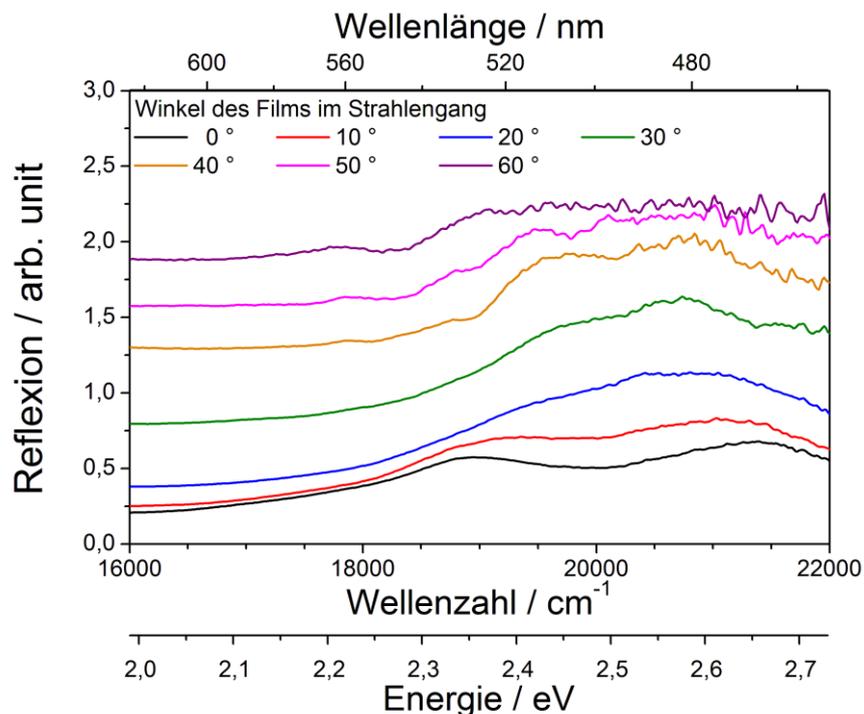


Abbildung 4-82. Am FTIR-Spektrometer aufgenommene Reflexionsspektren eines mit carboxylat-modifizierten Polystyrolkugeln (250 nm Durchmesser) hergestellten inversen Zinkoxidopalfilms, aufgenommen in Winkeln von 0 bis 60° . Die Polystyrolkugeln wurden durch Herauslösen mit DCM entfernt.

Tabelle 4-25. Gemessene und berechnete Wellenlänge des Bragg-Reflexionspeaks der inversen Zinkoxidopalfilme, die mit einem Opalfilm aus carboxylat-modifizierten Polystyrolkugeln (tatsächlicher Durchmesser von 230 ± 5 nm) hergestellt wurden, in Abhängigkeit vom Einfallswinkel des Lichtes nach Herauslösen der Polystyrolkugeln mit DCM.

Einfallswinkel des Lichtes / °	gemessene Wellenlänge des Bragg-Reflexionspeaks / nm	berechnete Wellenlänge des Bragg-Reflexionspeaks / nm
0	527 / 468	501
10	518 / 475	496
20	482	484

Die in Abbildung 4-83 dargestellten REM-Abbildungen des Films erlauben eine genauere Erklärung, warum die Filme zwei Peaks aufweisen. In Abbildung 4-83 a ist vor allem in der Mitte die inverse Opalstruktur zu erkennen, während in den anderen Bereichen jedoch eine dunkler erscheinende kompakte Deckschicht zu erkennen ist. Da diese Schicht nicht kristallin erscheint, handelt es sich vermutlich nicht um Zinkoxid, sondern um Rückstände der Polystyrolkugeln aus dem oberen Bereich der Opalfilme, in dem kein Zinkoxid abgeschieden worden war. Offenbar ist ein Teil dieser Polystyrolkugeln zwar angelöst, aber trotz des Wechsels des DCMs und nachfolgendem Abspülen mit DCM nicht vollständig aufgelöst worden und hat sich dann in Form einer kompakten Schicht auf dem Film abgelegt. Dies wurde durch ein starkes Kohlenstoffsignal in den EDXS-Untersuchungen bestätigt. Eine Möglichkeit, die Bildung dieser Schicht zu verhindern, könnte eine Soxhletextraktion sein.

An der in Abbildung 4-83 b dargestellten Probenstelle des Films sind hingegen die Polystyrolkugeln vollständig entfernt worden, so dass über die ganze Abbildung die inverse Opalstruktur zu erkennen ist. Der Abstand der Zentren der Hohlräume bzw. der Durchmesser der Polystyrolkugeln nach Messung des FFTs (c) beträgt ~ 230 nm. Dies ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem gemessenen Durchmesser der carboxylat-modifizierten Polystyrolkugeln von 230 nm. Beide von derselben Probe stammenden Aufnahmen zeigen, dass das Auflösen der Polystyrolkugeln mit DCM prinzipiell möglich ist, jedoch ist diese Methode sehr zeitintensiv. Zudem wird eine größere Menge des nicht unumstrittenen toxischen DCM benötigt, welches zudem sehr oft gewechselt werden muss.

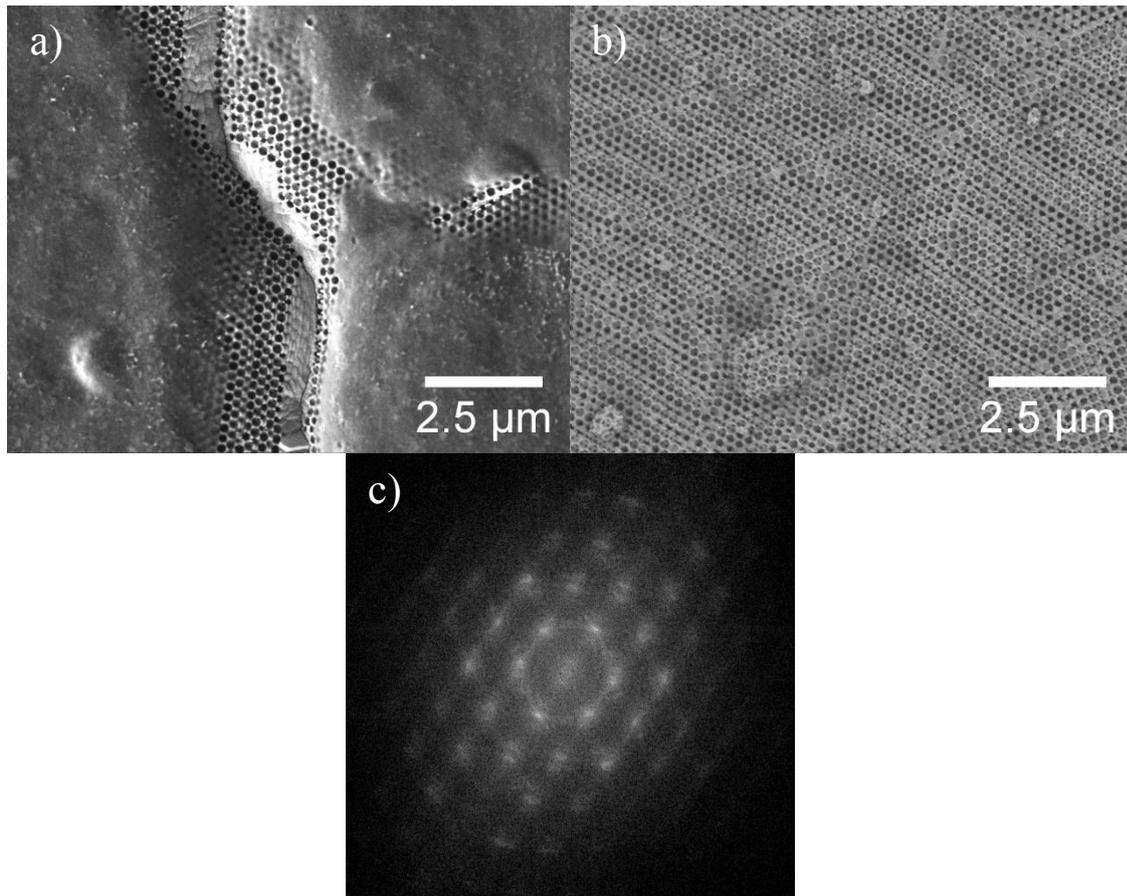


Abbildung 4-83. REM-Abbildungen eines inversen Zinkoxidopalfilms, bei dem die Polystyrolkugeln mit DCM herausgelöst wurden: Probenstelle (a) mit und (b) ohne organische Rückstände sowie des FFTs der Probenstelle b.

Die weitere Methode, welche zur Entfernung der Polystyrolkugeln verwendet wurde, war die Kalzination bei 450 °C. In Abbildung 4-84 sind die winkelabhängigen Fotografien in Reflexion und Transmission eines inversen Zinkoxidopalfilms, der über zehn Minuten bei -1,115 V vs. Ag/AgCl abgeschieden wurde, dargestellt. Die zehn Minuten waren in diesem Fall die längste mögliche Abscheidungsdauer, bei der sich der Film beim Trocknen nach der elektrochemischen Abscheidung nicht teilweise vom ITO/Glas-Substrat löste und/oder die Zinkoxidschicht nicht über den Opalfilm hinaus wuchs. Wie die in Reflexion aufgenommenen Fotografien zeigen, weist der kalzinierte Film gegenüber dem Film, bei dem die Polystyrolkugeln durch Behandlung mit DCM entfernt worden waren, eine stärkere Blaufärbung auf. In Transmission erscheint der Film bei kleinen Winkeln stark gelb. Mit steigendem Winkel wird das Gelb blasser und geht leicht ins Bräunliche über. Lediglich im unteren Drittel des Films ist ein bräunlicher Bereich zu beobachten, was darauf hindeutet, dass in diesem Bereich noch unvollständig verbrannte Polystyrolkugeln vorliegen und somit die Kalzinationszeit etwas länger gewählt werden müsste. Insgesamt zeigen diese Beobachtungen jedoch, dass zum einen die Polystyrolkugeln in den farbig erscheinenden Bereichen vollständig entfernt werden konnten, zum anderen, dass der Film über sehr gute photonische Eigenschaften verfügt.

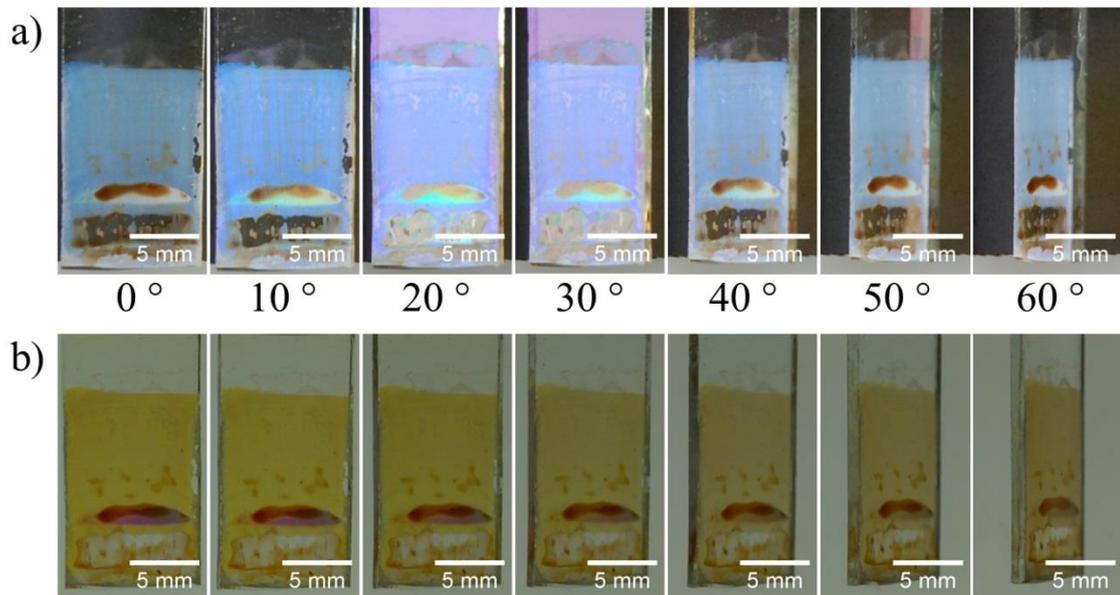


Abbildung 4-84. Fotografien eines inversen Zinkoxidopalfilms, bei dem die Entfernung der carboxylat-modifizierten Polystyrolkugeln (250 nm Durchmesser) durch Kalzination bei 450 °C erfolgte, aufgenommen in Winkeln zwischen 0 und 60 ° in Reflexion des Tageslichtes (a) und in Transmission des Durchlichtes (b).

Die von den inversen Zinkoxidopalfilmen mit dem FTIR aufgenommenen Spektren sind in Abbildung 4-85 dargestellt. Die gemessenen und mit der Bragg-Gleichung berechneten Werte des Bragg-Peaks sind in Tabelle 4-26 enthalten. Dabei ist zu erwähnen, dass die FTIR-Spektren mit einem GaP-Detektor aufgenommen wurden, da mit der Si-Diode als Detektor keine Spektrenaufnahme aufgrund des starken Untergrundrauschens möglich war. Jedoch war auch hier nur eine Aufnahme bis zu Winkeln von 20 ° möglich, da der Peak darüber vom Rauschen überlagert wurde, welches gegenüber der Si-Diode auch schon bei kleineren Winkeln sehr stark war. Der Bragg-Peak verschiebt sich mit steigenden Winkeln von ~ 450 nm (~ 22350 cm⁻¹) zu ~ 440 nm (~ 22750 cm⁻¹). Dieser Wert ist deutlich kleiner als der nach der Bragg-Gleichung berechnete Wert von 501 nm für einen inversen Zinkoxidopal mit einem Abstand der Hohlräume von 230 nm. Eine mögliche Erklärung für diesen Unterschied könnte im Brechungsindex n des Zinkoxids liegen, der zunächst mit 2,0 [185] angenommen wurde. Da das Zinkoxid im inversen Opalfilm jedoch nicht als kompakte Schicht und mit vermutlich anderem Selbstdotierungsgrad vorliegt (vgl. Kapitel 4.3.2), kann es möglicherweise sein, dass der Wert des Brechungsindex abweicht. So stellten Yeo *et al.* für elektrochemisch abgeschiedenes Zinkoxid aus nitrathaltiger Lösung einen Brechungsindex von 1,94 fest [186]. Zudem ist zu berücksichtigen, dass der Brechungsindex n eine Abhängigkeit von der Wellenlänge aufweist, er wird etwas größer zu kleineren Wellenlängen ($n = 2,1$ bei 450 nm, $n = 2,05$ bei 500 nm und $n = 2,0$ bei 550 nm). Dies wird in der Beispielrechnung nicht berücksichtigt. Wird die gemessene Wellenlänge in die Bragg-Gleichung eingesetzt, wird für den Brechungsindex $n_{(\text{ZnO})}$ hingegen ein deutlich kleinerer Wert von 1,62 erhalten, welcher nicht über die beiden erwähnten Faktoren erklärt werden kann.

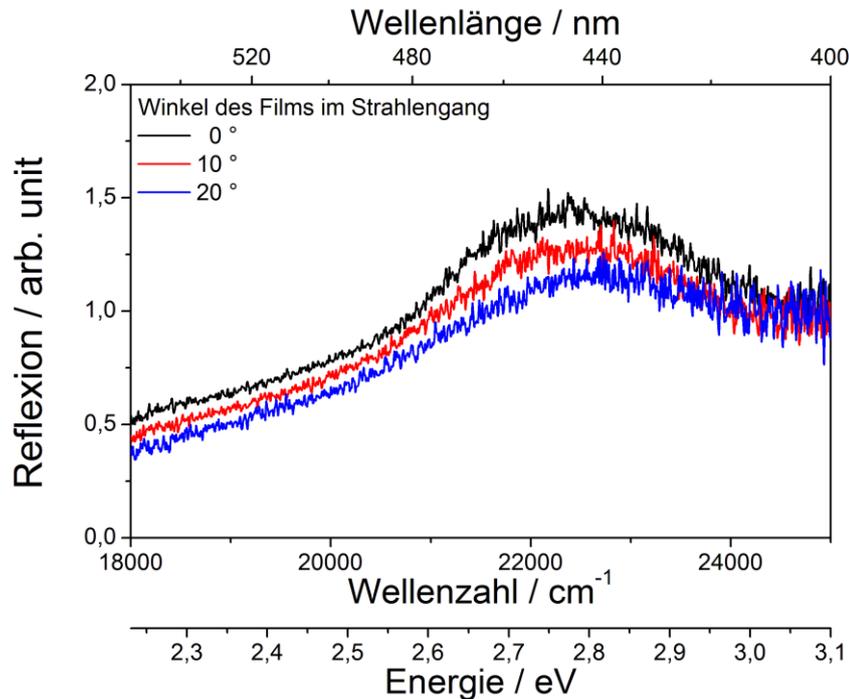


Abbildung 4-85. Am FTIR aufgenommene Reflexionsspektren eines mit carboxylat-modifizierten Polystyrolkugeln (250 nm Durchmesser) hergestellten inversen Zinkoxidopalfilms, aufgenommen in Winkeln von 0 bis 20° . Die Polystyrolkugeln waren vor der Messung durch Kalzination bei 450°C entfernt worden.

Tabelle 4-26. Gemessene und berechnete Wellenlänge des Bragg-Reflexionspeaks des inversen Zinkoxidopalfilms, der mit einem Opalfilm aus carboxylat-modifizierten Polystyrolkugeln (tatsächlicher Durchmesser 230 ± 5 nm) hergestellt wurde, in Abhängigkeit vom Einfallswinkel des Lichtes nach Kalzination bei 450°C .

Einfallswinkel des Lichtes / $^\circ$	gemessene Wellenlänge des Bragg-Reflexionspeaks / nm	berechnete Wellenlänge des Bragg-Reflexionspeaks / nm
0	~ 447	501
10	~ 443	496
20	~ 440	484

Ein weiterer Faktor, der den effektiven Brechungsindex n_{eff} beeinflusst, ist die Raumerfüllung des Zinkoxids. Wird diese kleiner als 0,26, wird also nicht das vollständige Volumen zwischen den Polystyrolkugeln infolge der elektrochemischen Abscheidung ausgefüllt, kann diese zu einer Verringerung des effektiven Brechungsindex n_{eff} führen. Bei einem Brechungsindex des Zinkoxids $n_{(\text{ZnO})}$ von 2,0 [185] ergibt sich eine Raumerfüllung f_{eff} von 0,14. Da vermutlich keiner dieser beiden Extremfälle zutreffend ist, handelt es sich vermutlich um eine Mischung der genannten Fälle, die letztendlich zu einem effektiven Brechungsindex n_{eff} von 1,19 gegenüber dem theoretischen Wert von 1,33 führt. Ähnliche Abnahmen des effektiven Brechungsindex n_{eff} wurden von

Abramova *et al.* bei über den Sol-Gel-Prozess hergestellten Zinkoxidopalfilmen durch die nicht vollständige Auffüllung des Volumens zwischen den Polystyrolkugeln gemacht [187].

In Abbildung 4-86 sind die REM-Abbildungen des inversen Zinkoxid-Opalfilms in der Aufsicht (a) und im Querschnitt (c) dargestellt. Gegenüber den Filmen, bei denen versucht wurde, die Polystyrolkugeln durch Herauslösen mit DCM zu entfernen, liegt der Zinkoxidfilm ohne organische Rückstände vor. Außerdem ist das makroporöse Gerüst des inversen Opals sehr gut zu erkennen. Der Abstand der Zentren der Hohlräume beträgt ebenfalls ~ 230 nm. Die Fourier-Transformation (b) zeigt zudem die hohe Ordnung des inversen Zinkoxid-Opalfilms und bestätigt den Abstand von ~ 230 nm.

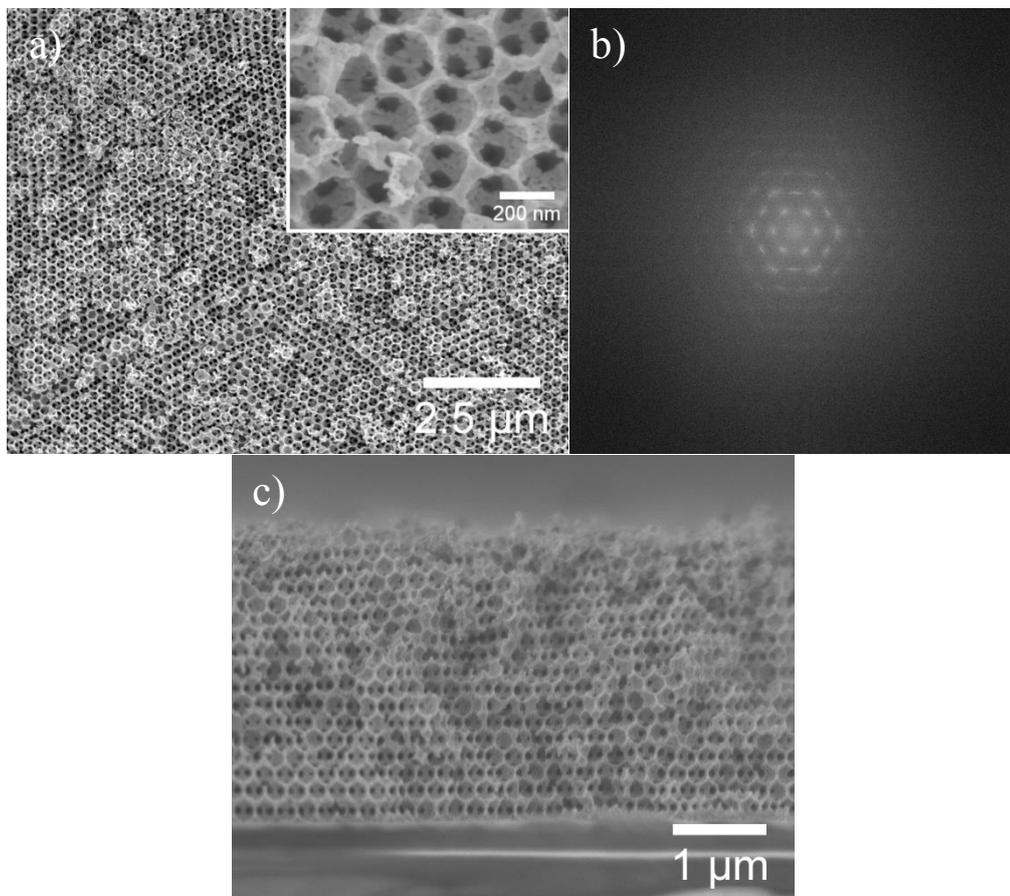


Abbildung 4-86. REM-Abbildungen eines inversen Zinkoxid-Opalfilms in der Sicht von oben (a), deren FFT (b) und im Querschnitt (c). Die Polystyrolkugeln wurden durch Kalzination bei 450 °C entfernt.

Dieser Abstand ist in sehr guter Übereinstimmung mit den gemessenen Durchmessern der Polystyrolkugeln (vgl. 4.3.1.1). Somit sintert oder verzerrt sich das Gerüst des inversen Opalfilms durch die Kalzination nicht. Bedingt durch das Brechen des Films ohne weitere Probenpräparation, erscheint der Querschnitt des Films (c) etwas ungleichmäßig. Trotzdem ist die durchgängige Struktur des inversen Opals sehr gut zu erkennen. Die Schichtdicke des Films beträgt ca. 3 µm (17 Lagen Polystyrolkugeln).

Das von dem inversen Zinkoxid-Opalfilm nach Kalzination aufgenommene Röntgendiffraktogramm ist im Vergleich mit einem kompakt abgeschiedenen Zinkoxidfilm (ebenfalls bei -1,115 V vs. Ag/AgCl abgeschieden) und dem Zinkoxid aus der JCPDS-Datenbank in Abbildung 4-87 dargestellt. Die relativen Intensitäten der Röntgenreflexe sind in Tabelle 4-27 enthalten. Die Reflexe des inversen Zinkoxid-Opalfilms können, wie die des kompakten Zinkoxidfilms, eindeutig denen des Zinkoxids in der hexagonalen Wurtzitstruktur aus der JCPDS-Datenbank [144] bzw. denen des Indium(III)-oxids des ITO/Glas-Substrats [152] zugewiesen werden. Die Vorzugsorientierung des Zinkoxids im inversen Opalfilm ändert sich gegenüber dem kompakt abgeschiedenen Zinkoxidfilm sehr deutlich. Zu erkennen ist dies daran, dass die Intensität des Peaks der (101)-Ebene, der bei den kompakten Zinkoxidfilmen am stärksten ausgeprägt ist, stark abnimmt, wofür aber der Peak der (100)-Ebene an Intensität gewinnt; der Peak der (102)-Ebene verschwindet sogar fast gänzlich. Dies bedeutet, dass die Opalstruktur das Wachstum des Zinkoxids während der elektrochemischen Abscheidung merklich beeinflusst und dem Zinkoxid die Orientierung vorgibt. Der starke (101)-Peak beim kompakten Zinkoxidfilm zeigt, dass die c-Achse des Zinkoxids in einem Winkel von 45° vom Substrat wächst, was sich mit den REM-Abbildungen deckt, bei denen die prismatischen Kanten der Zinkoxidkristalle zu erkennen waren. Im Opal kann das Zinkoxid aber nicht mehr in diesem Winkel vom Substrat aus wachsen, sondern nur entlang der „Kanäle“ zwischen den Polystyrolkugeln, die in einem Winkel von 60° zum leitfähigen Substrat liegen. Folglich verursacht nun die (100)-Ebene, die zur (101)-Ebene in einem Winkel von 45° steht, den intensivsten Peak.

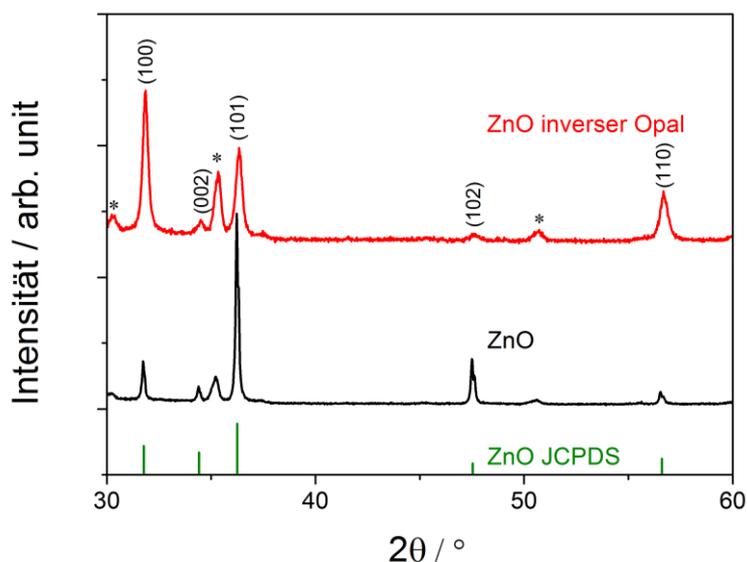


Abbildung 4-87. Vergleich des Röntgendiffraktogramms eines inversen Zinkoxidopalfilms nach Kalzination mit einem kompakten Zinkoxidfilm. Als Referenz dient Zinkoxid aus der JCPDS-Datenbank (grün). Die durch Asteriske markierten Reflexe resultieren vom Indium(III)-oxid des ITO/Glas-Substrats.

Tabelle 4-27. Relative Intensitäten (jeweils bezogen auf den intensivsten Peak, dessen Intensität = 100 % gesetzt wurde) der Röntgenreflexe des inversen Zinkoxidopalfilms und des kompakten Zinkoxidfilms sowie der Referenz aus der JCPDS-Datenbank [144].

Ebene	Intensität der Peaks (%)		
	Inverser Zinkoxidopal	Kompaktes Zinkoxid	Referenz
(100)	100	22	57
(002)	14	9	44
(101)	62	100	100
(102)	5	24	23
(110)	33	6	32

Schlussfolgerungen

Als abschließende Bewertung der beiden unterschiedlichen verwendeten Verfahren zur Entfernung der Polystyrolkugeln lässt sich feststellen, dass das Herauslösen der Polystyrolkugeln mit DCM zwar prinzipiell möglich, jedoch nach zwei Tagen noch nicht vollständig ist und eine totale Entfernung noch zeitintensiver wäre. Eine Möglichkeit, das Herauslösen zu beschleunigen, wäre, wie bereits erwähnt, eine Soxhletextraktion. Die Kalzination stellt hingegen eine gute Möglichkeit dar, die Polystyrolkugeln schnell und rückstandsfrei zu entfernen, ist aber aufgrund der hohen Temperatur deutlich energieintensiver.

Nach Kalzination werden inverse Opalfilme mit guten photonischen Eigenschaften und hoher Kristallinität erhalten. Jedoch ist die Schichtdicke aufgrund der Abscheidungs-dauer von maximal zehn Minuten auf 3 μm begrenzt. Durch Optimierung des Verhältnisses zwischen Abscheidungs-dauer und Opalfilmschichtdicke wären aber vermutlich höhere Schichtdicken möglich.

4.3.3.2 Aluminium-dotiertes Zinkoxid (AZO)

Die Untersuchung der Abscheidung der inversen AZO-Opalfilme erfolgt an über 20 Minuten bei $-0,915\text{ V vs. Ag/AgCl}$ abgeschiedenen Filmen, da bei längeren Abscheidungszeiten der Film vom ITO/Glas-Substrat abblättert. Die Entfernung der Polystyrolkugeln erfolgte durch Auflösen in DCM, unter gleichen Bedingungen wie bei den reinen Zinkoxidopalfilmen (siehe 4.3.3.1). In Abbildung 4-88 sind die winkelabhängigen Fotografien eines unter den beschriebenen Abscheidungsbedingungen erhaltenen inversen Opalfilms in Reflexion und Transmission dargestellt. Sowohl in den Abbildungen in Reflexion als auch in Transmission ist zu erkennen, dass die Ausbildung des inversen Opals nicht genauso gut wie bei den reinen Zinkoxidfilmen erfolgte.

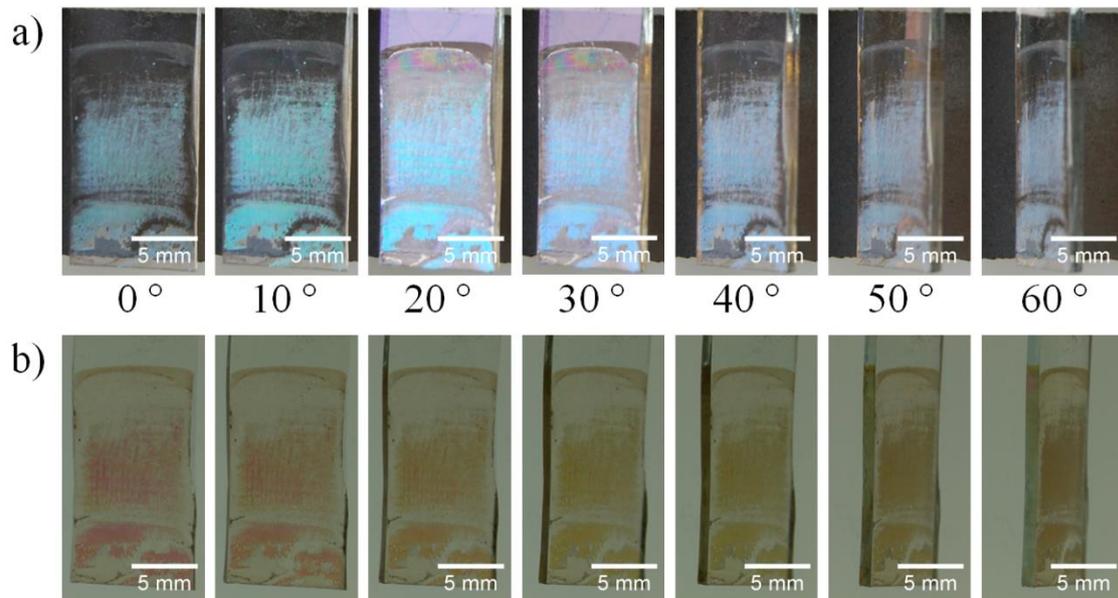


Abbildung 4-88. Fotografien eines inversen AZO-Opalfilms, abgeschieden mit 1 at.% Aluminium in der Abscheidungslösung, aufgenommen in Winkeln zwischen 0 und 60° in Reflexion des Tageslichtes (a) und in Transmission des Durchlichtes (b). Die carboxylat-modifizierten Polystyrolkugeln (250 nm Durchmesser) wurden durch Herauslösen mit DCM entfernt.

Analog zu den Zinkoxidopalfilmen ist in Reflexion die blaue Farbe des inversen Opalfilms zu erkennen. Jedoch weist der obere Teil des Films im Gegensatz zu den Zinkoxidopalfilmen kein photonisches Verhalten auf. Bei 20 und 30° ist in dem Bereich der Tauchkante allerdings ein opalisches Schimmern des Films zu beobachten. In Transmission ist der Film zunächst ebenfalls erst rot und geht mit steigendem Einfallswinkel über orange nach gelb über. Diese Rotfärbung deutet wie bei den inversen Zinkoxidopalfilmen darauf hin, dass die Polystyrolkugeln aus dem Film nicht vollständig entfernt wurden.

Die mit dem FTIR-Spektrometer aufgenommenen Reflexionsspektren, die in Abbildung 4-89 dargestellt sind, weisen ebenfalls bei einem Einfallswinkel von 0° zwei Peaks auf (siehe Tabelle 4-28), die für die rote Färbung des Films verantwortlich sind. Der erste Peak liegt bei ~530 nm (18870 cm^{-1}) und der zweite bei ~470 nm (21280 cm^{-1}). Der erste kann, wie bei den inversen Zinkoxidfilmen, dem Reflexionspeak der reinen Opalfilme aus carboxylat-modifizierten Polystyrolkugeln zugewiesen werden. Der zweite Peak ist der inversen Opalstruktur zuzuordnen. Gegenüber den reinen Zinkoxidfilmen ist dieser um 10 nm verschoben. Mit steigendem Einfallswinkel vereinen sich die Peaks zu einem Peak, der bei 10° bei ~488 nm (20500 cm^{-1}) liegt und sich mit weiter ansteigenden Winkeln bis 50° zu größeren Wellenlängen von ~510 nm (19600 cm^{-1}) verschiebt. Diese Verschiebung ist genau entgegengesetzt zu den mit der Bragg-Gleichung berechneten Reflexionspeaks. Diese deutlich andersartige Verschiebung des Bragg-Peaks deutet darauf hin, dass das Reflexionsverhalten des inversen AZO-Opalfilms gegenüber dem inversen Zinkoxidopalfilm anders ist. Möglicherweise liegt die Ursache

dafür im inhomogen abgeschiedenen AZO (siehe REM und EDXS-Untersuchung im Folgenden). Zudem deutet der zweite Reflexionspeak bei 0° darauf hin, dass im Inneren des inversen Opalfilms noch Reste der Polystyrolkugeln vorliegen müssen, die durch die Behandlung mit DCM nicht aufgelöst werden konnten, wodurch die Reflexion ebenfalls noch beeinflusst werden kann, analog zu den inversen Zinkoxidopalfilmen im vorherigen Kapitel. Zudem ist das wesentlich schwächer ausgeprägte Maximum ein Indiz für eine geringere Schichtdicke (vgl. 4.3.1).

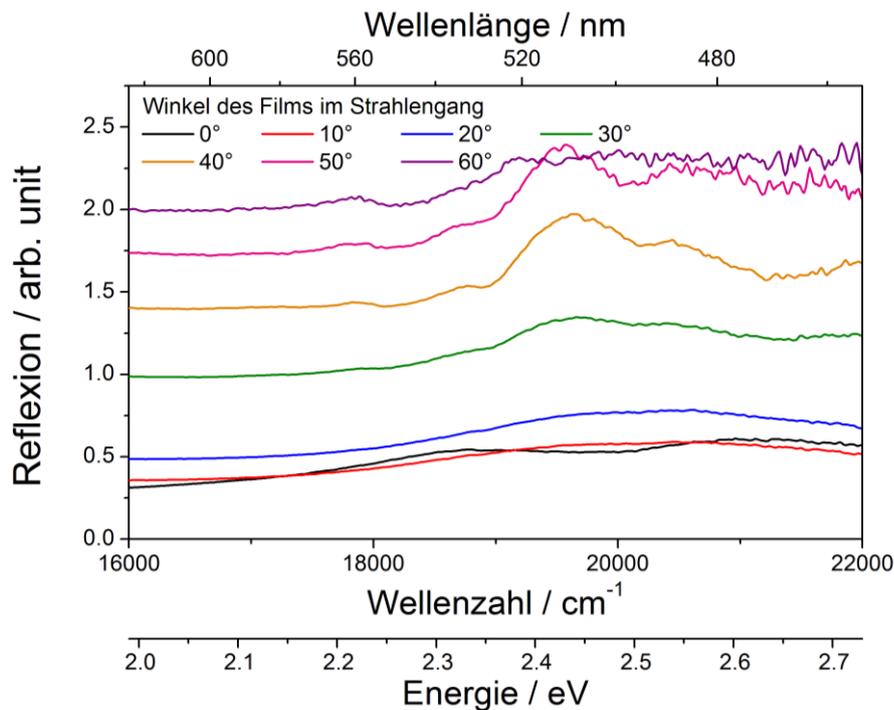


Abbildung 4-89. Am FTIR-Spektrometer aufgenommene Reflexionsspektren eines mit carboxylat-modifizierten Polystyrolkugeln (250 nm Durchmesser) hergestellten inversen AZO-Opalfilms, aufgenommen in Winkeln von 0 bis 60° . Die Polystyrolkugeln wurden durch Herauslösen mit DCM entfernt.

Tabelle 4-28. Gemessene und berechnete Wellenlänge des Bragg-Reflexionspeaks des inversen AZO-Opalfilms, der mit einem Opalfilm aus carboxylat-modifizierten Polystyrolkugeln (tatsächlicher Durchmesser 230 ± 5 nm) hergestellt wurde, in Abhängigkeit des Einfallswinkels des Lichtes nach Kalzination bei 450°C .

Einfallswinkel des Lichtes / $^\circ$	gemessene Wellenlänge des Bragg-Reflexionspeaks / nm	berechnete Wellenlänge des Bragg-Reflexionspeaks / nm
0	532 / 473	501
10	488	497
20	490	484
30	508	465
40	509	439
50	511	410

In Abbildung 4-90 ist zur Orientierung eine Fotografie des AZO-Opalfilms dargestellt, auf der die Probenstellen markiert sind, an denen die folgenden REM-Abbildungen aufgenommen und EDXS-Untersuchungen durchgeführt wurden. Der Aluminiumgehalt am Gesamtmetallgehalt aus Aluminium und Zink ist in der jeweiligen REM-Abbildung eingetragen. So ist der Aluminiumgehalt nahe der Tauchkante mit fast 70 at.% sehr hoch, und die oberste Lage der Polystyrolkugeln ist mit dem Gemisch aus Aluminiumhydroxid und Zinkoxid ummantelt. Etwa 5 mm darunter ist der Film mit dünnen Plättchen überzogen, die ca. 28 at.% Aluminium enthalten. Weitere 5 mm darunter ist der inverse Opalfilm bereits zu erkennen. Allerdings ist hier der Opalfilm teilweise mit einer weiteren Schicht überzogen. Der Aluminiumgehalt in diesem Bereich ist noch sehr hoch und beträgt fast 40 at.%, womit davon auszugehen ist, dass es sich bei dieser Schicht ebenfalls um ein Gemisch aus Aluminiumhydroxid und Zinkoxid handelt. Erst im untersten Viertel des Films ist eindeutig die Struktur des inversen Opals zu erkennen, und der Aluminiumgehalt liegt bei ca. 0,5 at.%. Diese unterschiedlich abgeschiedenen Bereiche stehen im Gegensatz zu den Filmen, die bei der Abscheidung auf dem flachen ITO/Glas-Substrat erhalten wurden und bei gleicher Abscheidungslösung einen Aluminiumgehalt von ungefähr 1 bis 2 % aufweisen. Die Ursache dieser so unterschiedlich erscheinenden Bereiche und ihres teilweise deutlich über der Erwartung von ~1 at.% liegenden Aluminiumgehalts kann zum einen sein, dass die Wechselwirkung zwischen den hydrophilen Polystyrolkugeln mit den Aluminiumionen stärker ist als mit den Zinkionen, wodurch an diesen bevorzugt Aluminiumhydroxid abgeschieden wird. Zum anderen kann der Gradient der Dicke des Opalfilms von der Tauchkante bis zum unteren Ende des Films (siehe Kapitel 4.3.1.1 Abbildung 4-41 b) eine Auswirkung auf die Abscheidung haben. Im oberen, dünneren Teil des Opalfilms sind die Aluminiumionen sehr viel dichter an der Generationsquelle der Hydroxidionen, wodurch dort sehr schnell eine Aluminiumhydroxidschicht ausgebildet werden kann, auf der keine weitere Abscheidung mehr erfolgt. Im Bereich höherer Schichtdicke des Opalfilms müssen die Aluminiumionen hingegen erst durch den Opalfilm zur Elektrode diffundieren, was aufgrund der Transportbegrenzung eine gleichmäßigere Abscheidung zur Folge haben könnte. Eine Kombination der genannten Gründe ist ebenfalls denkbar. Auf eine weitere Untersuchung der Filme nach Kalzination wurde aufgrund des inhomogenen Abscheidungsverhaltens verzichtet.

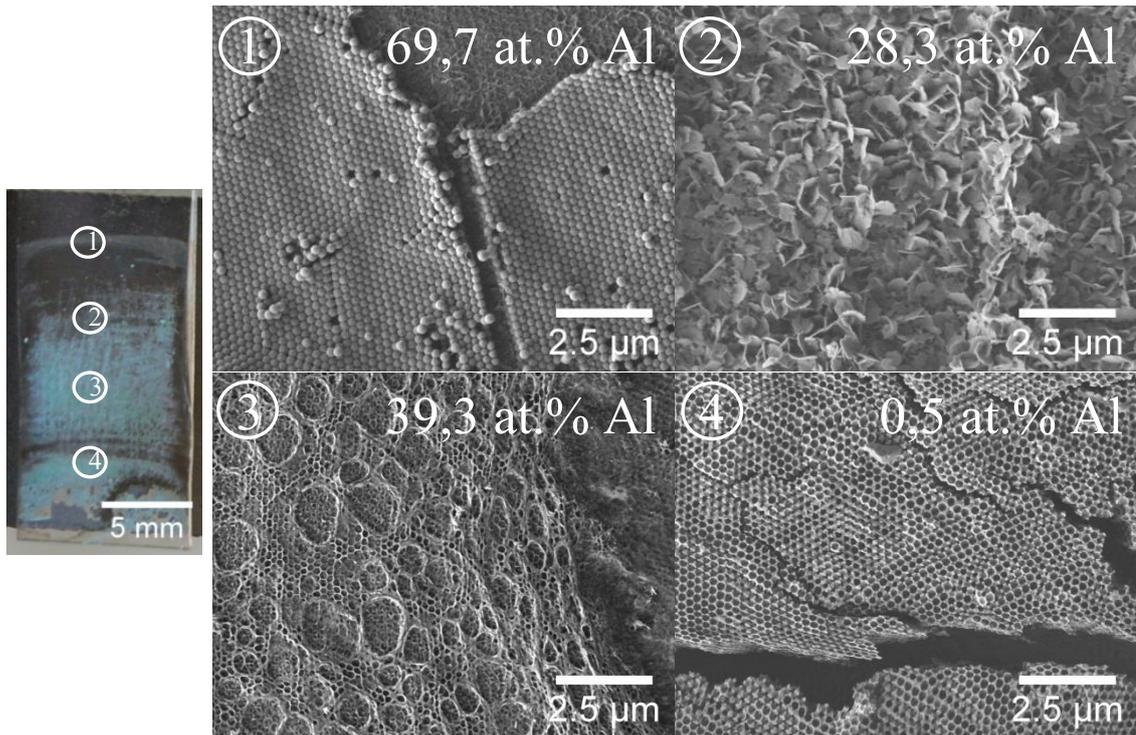


Abbildung 4-90. Fotografie eines inversen AZO-Opalfilms und die aus den markierten Probenbereichen erhaltenen REM-Abbildungen mit dem jeweiligen Aluminiumanteil am Metallverhältnis aus Aluminium und Zink aus der EDXS-Analyse. Die Kreise in der Fotografie dienen zur Orientierung und sind nicht maßstabsgetreu.

Da die AZO-Abscheidung auf den carboxylat-modifizierten Polystyrolkugeln im Gegensatz zu den flachen ITO/Glas-Substraten zu sehr unterschiedlich zusammengesetzten Bereichen über den Opalfilm führt, wurde alternativ die Abscheidung auf nicht modifizierten Polystyrolkugelfilmen durchgeführt, da sich die Abscheidung auf der hydrophoben Oberfläche unterschiedlich verhalten könnte. Jedoch wurden auch hier sehr ähnliche Ergebnisse zu den carboxylat-modifizierten Polystyrolkugelfilmen erhalten, so dass davon auszugehen ist, dass die unterschiedliche Abscheidung in den untersuchten Bereichen auf den Schichtdickengradienten des Opalfilms zurückzuführen ist.

Schlussfolgerungen

Die elektrochemische Abscheidung von AZO in den Opalfilm erwies sich als kompliziert, da es in Folge des Schichtdickengradienten des Opalfilms zu einer uneinheitlichen Abscheidung des Aluminiums kam, welches im oberen Bereich des Films sehr hohe Aluminiumgehalte und erst im unteren Bereich mit hoher Schichtdicke den erwarteten Aluminiumgehalt von ~ 1 at.% zur Folge hatte. Durch diese uneinheitliche Abscheidung war die Qualität des inversen Opalfilms im Vergleich zu den inversen Zinkoxidopalfilmen wesentlich schlechter. Sofern dem Schichtdickengradienten Abhilfe geschaffen

werden kann, wäre es aber vermutlich möglich, auf einem dicken Opalfilm AZO-Opalfilme zu erhalten.

4.3.3.3 Indium-dotiertes Zinkoxid (IZO)

Die Untersuchung der Abscheidung der inversen IZO-Opalfilme erfolgt an einem über zehn Minuten bei $-1,115 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ und $62 \text{ }^\circ\text{C}$ abgeschiedenen Film. Die wesentlich kürzere Abscheidungsdauer gegenüber den AZO-Opalfilmen kommt aufgrund der negativeren Spannung, die eine schnellere Abscheidung des IZO zur Folge hat, (vgl. 4.3.2.1 und 4.3.2.2) sowie der Tatsache, dass der Film vom ITO/Glas-Substrat bei längeren Abscheidungszeiten abblättert, zustande. Der Indiumgehalt der Abscheidungslösung betrug $5 \text{ at.}\%$. Dieser wurde gewählt, da sich der Indiumgehalt in den kompakt abgeschiedenen Filmen nicht von den mit $10 \text{ at.}\%$ abgeschiedenen unterschieden hat. Die Entfernung der Polystyrolkugeln erfolgte durch Kalzination. Die in Reflexion und Transmission aufgenommenen winkelabhängigen Fotografien des inversen IZO-Opalfilms sind in Abbildung 4-91 dargestellt. In Reflexion ist an der intensiven blauen Farbe deutlich die Bildung des inversen Opals zu erkennen. In Transmission erscheint der Film zunächst in der Komplementärfarbe gelb-orange und geht mit steigendem Einfallswinkel in einen gelben Farbton über. Im Gegensatz zu den reinen Zinkoxid-Opalfilmen, die unter gleichen Abscheidungsbedingungen, jedoch mit geringerer Kalzinationstemperatur hergestellt wurden, wurden die Polystyrolkugeln durch die um $50 \text{ }^\circ\text{C}$ höhere Kalzinationstemperatur auch im unteren Bereich des Films vollständig entfernt.

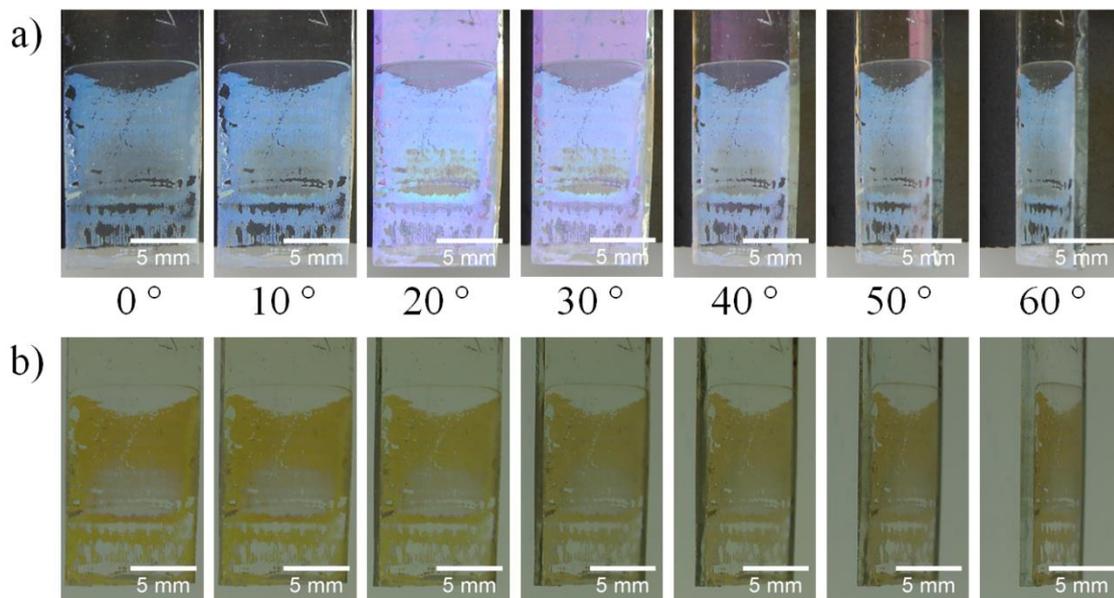


Abbildung 4-91. Fotografien eines inversen IZO-Opalfilms, abgeschieden mit $5 \text{ at.}\%$ Indium in der Abscheidungslösung, aufgenommen in Winkeln zwischen 0 und 60° in Reflexion des Tageslichtes (a) und in Transmission des Durchlichtes (b). Die carboxylat-modifizierten Polystyrolkugeln (250 nm Durchmesser) wurden durch Kalzination bei $500 \text{ }^\circ\text{C}$ entfernt.

Die von den inversen IZO-Opalfilmen mit dem FTIR aufgenommenen Reflexionsspektren sind in Abbildung 4-92 dargestellt. Wie bei den inversen Zinkoxidopalfilmen, die kalziniert wurden, ist zu erwähnen, dass die Spektren mit einem GaP-Detektor aufgenommen werden mussten, da mit der Si-Diode als Detektor keine Spektrenaufnahme möglich war. Ebenfalls war auch hier nur eine Aufnahme bis zu Winkeln von 20° möglich, da bei höheren Winkeln der Peak vom Rauschen überlagert wurde. Der Bragg-Peak liegt bei ~ 450 nm und verschiebt sich mit steigenden Winkeln zu kleineren Wellenlängen von ~ 440 nm, wie es nach der Bragg-Gleichung zu erwarten ist. Gegenüber den Zinkoxid-Opalfilmen liegt der Reflexionspeak etwas zu größeren Wellenlängen verschoben. Die Ursache für die Veränderung der Lage des Bragg-Peaks kann in der Veränderung mehrerer Faktoren der Bragg-Gleichung liegen. Zum einen kann sich der Brechungsindex n durch die Dotierung ändern. Reddy *et al.* stellten bei durch Spraypyrolyse hergestellten Filmen eine Abnahme des Brechungsindexes von IZO mit 1,5 at.% Indium gegenüber Zinkoxid fest [188]. Dies würde zu einer Verschiebung zu kleineren Wellenlängen führen, welches zu einer besseren Übereinstimmung der berechneten und experimentellen Werte führen würde. Zum anderen kann eine Veränderung des Abstands D zwischen den Hohlräumen im inversen Opal die Ursache sein, was im Folgenden anhand von REM-Abbildungen (siehe Abbildung 4-93) untersucht wurde.

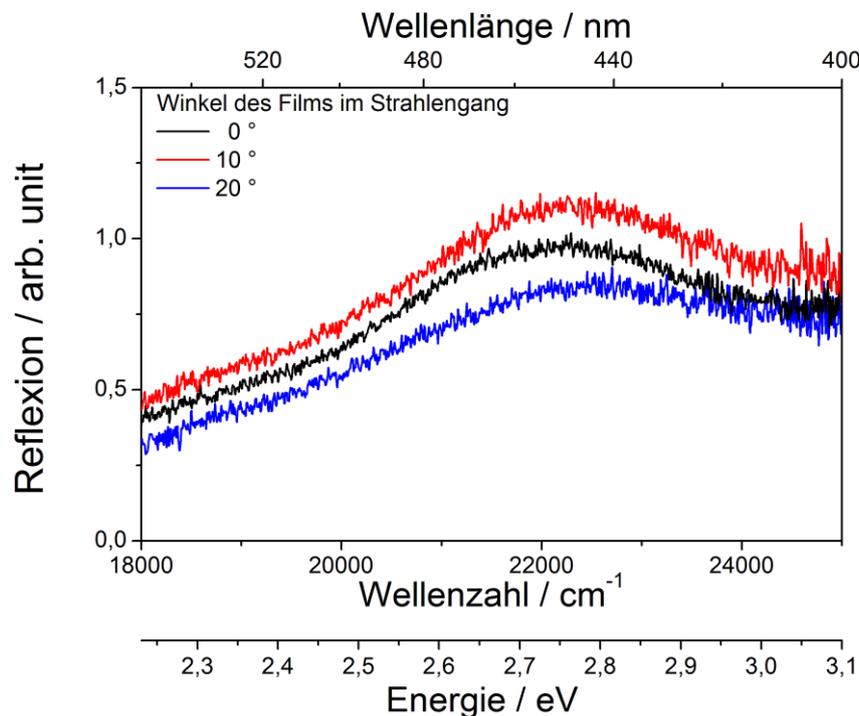


Abbildung 4-92. Am FTIR-Spektrometer aufgenommene Reflexionsspektren eines mit carboxylat-modifizierten Polystyrolkugeln (250 nm Durchmesser) hergestellten inversen IZO-Opalfilms, aufgenommen in Winkeln von 0 bis 30° . Die Polystyrolkugeln wurden durch Kalzination bei 500 C entfernt.

Tabelle 4-29. Gemessene und berechnete Wellenlänge des Bragg-Reflexionspeaks des inversen IZO-Opalfilms, der mit einem Opalfilm aus carboxylat-modifizierten Polystyrolkugeln (tatsächlicher Durchmesser $230 \pm 5 \text{ nm}$) hergestellt wurde, in Abhängigkeit des Einfallswinkels des Lichtes nach Kalzination bei $450 \text{ }^\circ\text{C}$.

Einfallswinkel des Lichtes / $^\circ$	gemessene Wellenlänge des Bragg-Reflexionspeaks / nm	berechnete Wellenlänge des Bragg-Reflexionspeaks / nm
0	~ 452	501
10	~ 449	496
20	~ 441	484

Auch die zuvor bei den Zinkoxidopalfilmen getroffene Annahme einer Volumenänderung des Zinkoxids und der geringere Brechungsindex des elektrochemisch abgeschiedenen Zinkoxids [186] wären Möglichkeiten, warum sich die Wellenlänge zu kleineren Werten verschiebt (siehe 4.3.3.1).

In Abbildung 4-93 a ist die Fotografie eines inversen IZO-Opalfilms dargestellt, in der die beiden Bereiche markiert sind, aus denen die REM-Abbildungen (b und d) und deren Hochauflösung (c und e) stammen. Sehr auffällig ist zunächst in beiden Abbildungen, dass der inverse Opalfilm teilweise von einer weiteren Schicht verdeckt ist, die aus den bereits von den kompakten IZO-Filmen bekannten Nanopartikeln besteht. Eine weitere deutliche Änderung gegenüber den inversen Zinkoxidopalfilmen ist, dass die Gerüststruktur des inversen Opals nicht eine einheitliche Oberfläche aufweist, sondern porös ist. Das unterschiedliche Erscheinungsbild der beiden gezeigten Hochauflösungen deutet nicht, wie zunächst angenommen werden könnte, auf unterschiedliche Wandstärken im inversen Opal hin, sondern kommt dadurch zustande, dass das Wachstum des IZO in unterschiedlichen Höhen des Opals beendet wurde. In der oberen Abbildung endete das Wachstum ungefähr in der Mitte einer Polystyrolkugel-Schicht, wo die Wände des inversen Opals am dünnsten werden, in der unteren dagegen etwas höher oder tiefer. Der Abstand zwischen den Zentren der Hohlräume beträgt in beiden Abbildungen $\sim 220 \text{ nm}$, ist also etwa 10 nm kleiner als bei den inversen Zinkoxidopalfilmen. Die Verkleinerung dieses Abstandes erklärt die Verschiebung der reflektierten Wellenlänge. Der Grund für den geringeren Abstand liegt vermutlich in der Schrumpfung der Polystyrolkugeln des Opalfilms mit der Zeit. Der inverse Zinkoxidfilm wurde auf einen zwei Wochen gelagerten Opalfilm abgeschieden. Der inverse IZO-Opalfilm hingegen auf einen über drei Monate gelagerten Opalfilm. Ein Schrumpfen des Gerüsts während der Kalzination ist wahrscheinlich auszuschließen, da in diesem Fall deutliche Risse in den niedrig aufgelösten REM-Abbildungen erkennbar sein müssten.

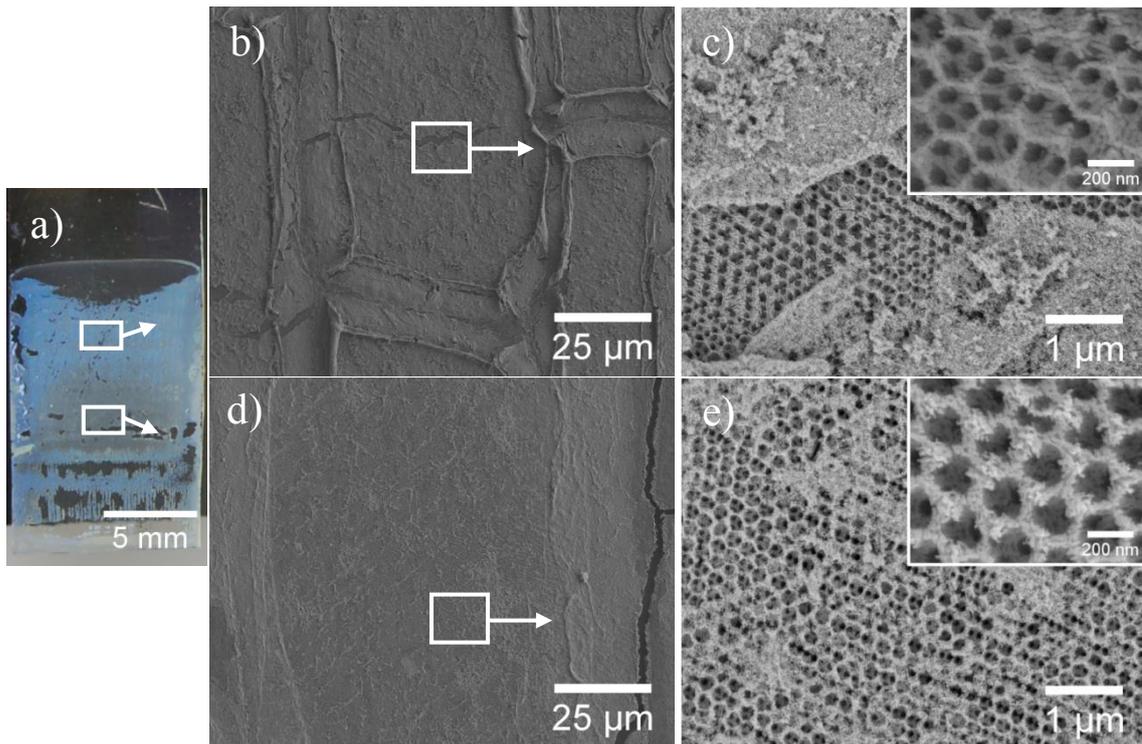


Abbildung 4-93. Fotografie (a) und REM-Abbildungen aus dem oberen Drittel (b und c) und aus der Mitte (d und e) eines inversen IZO-Opalfilms, abgeschieden mit 5 at.% Indium in der Abscheidungslösung, bei dem die carboxylat-modifizierten Polystyrolkugeln (250 nm Durchmesser) durch Kalzination bei 450 °C entfernt wurden. Die Kästchen dienen zur Orientierung und sind nicht maßstabsgetreu.

In Abbildung 4-94 sind die REM-Abbildungen der beiden mittels EDXS-Analyse untersuchten Bereiche und die dazugehörigen Elementverteilungen des Zinks bzw. Indiums dargestellt. In beiden Bereichen ist die Verteilung der Elemente recht homogen. Der Anteil des Indiums an der Summe aus Zink und Indium beträgt im oberen Drittel (a) 4,4 at.% und in der Mitte (b) 3,4 at.%. Es deutet sich in den REM-Abbildungen aufgrund der höheren Beschleunigungsspannung (15 kV gegenüber 2 kV) bereits die darunter liegende inverse Opalschicht anhand der gegenüber den vorherigen REM-Abbildungen erkennbaren Risse unter der Deckschicht an. Bei genauerer Betrachtung des unteren Drittels in Abbildung b fällt zudem ein Riss in der Deckschicht auf, der durch einen weißen Pfeil gekennzeichnet ist und bereits in der höheren Auflösung der Abbildung 4-94 b zu beobachten ist. Dieser spiegelt sich wiederum in der Elementverteilung des Indiums in Form schwächerer Intensität wider, aber nicht in der Elementverteilung des Zinks. Dies bestätigt, dass die Deckschicht aus Indiumoxid-Nanopartikeln besteht, die auch schon bei den kompakten IZO-Filmen beobachtet wurden.

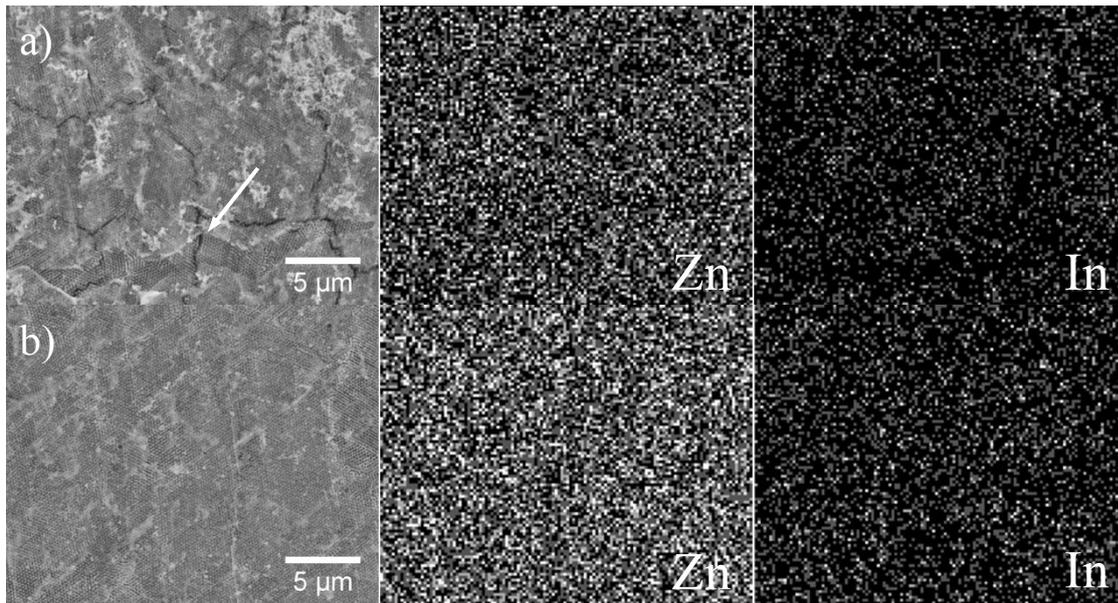


Abbildung 4-94. REM-Abbildungen und aus EDXS-Analyse erhaltene Elementverteilung des Zinks und des Indiums aus dem oberen Drittel (a) und aus der Mitte (b) eines inversen IZO-Opalfilms.

Einen besseren Überblick auf diese Deckschicht bietet die REM-Abbildung des Querschnitts in Abbildung 4-95. Auf dem inversen Opal, dessen Schichtdicke ca. 3,5 µm beträgt, liegt eine Schicht aus Indiumoxid-Nanopartikeln, die ungefähr 200 nm dick ist. Ein Erklärungsansatz, warum die Nanopartikel auf dem inversen Opalfilm liegen, ist, dass sich diese Nanopartikel während der Abscheidung des IZO-Opalfilms auf der obersten Lage aus Polystyrolkugeln anlagern und sich bei der folgenden Kalzination auf dem inversen Opalfilm niederlegen.

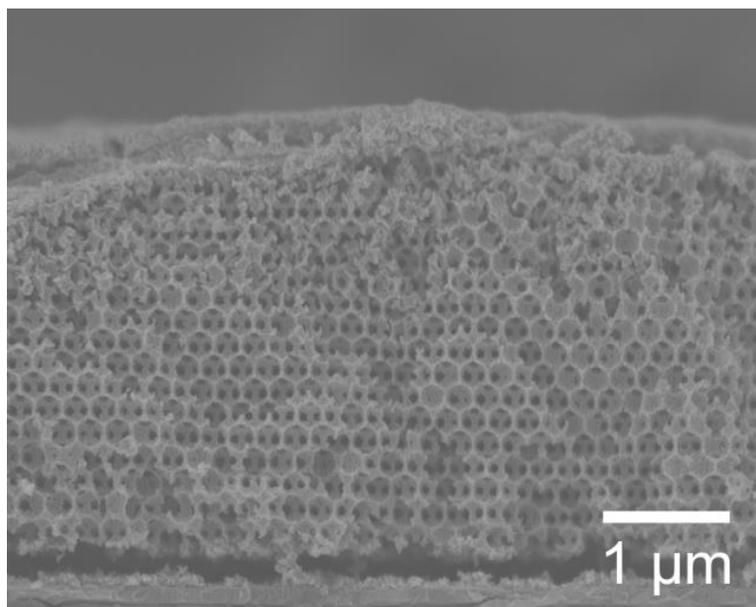


Abbildung 4-95. REM-Abbildung des Querschnitts des inversen IZO-Opalfilms.

Das von dem inversen IZO-Opalfilm nach Kalzination aufgenommene Röntgendiffraktogramm ist im Vergleich mit einem kompakt abgeschiedenen IZO-Film (Abscheidung

ebenfalls bei $-1,115\text{ V vs. Ag/AgCl}$) und Zinkoxid in der hexagonalen Wurtzitstruktur aus der JCPDS-Datenbank in Abbildung 4-96 dargestellt. Die Reflexe des inversen IZO-Opalfilms können eindeutig denen des Zinkoxids aus der JCPDS-Datenbank [144] und denen des Indiumoxids [152] des ITO/Glas-Substrats bzw. der beobachteten Deckschicht, die ebenfalls aus Indiumoxid besteht, zugeordnet werden. Wie bei den inversen Zinkoxidopalfilmen ändert sich die Vorzugsorientierung des inversen IZO-Opalfilms gegenüber dem kompakt abgeschiedenen IZO-Film sehr deutlich. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die kompakten Filme auf einem FTO/Glas-Substrat abgeschieden wurden, welches ebenfalls zu einer kristallographischen Änderung führen kann. Daher ist kein direkter Vergleich der Filme möglich. Jedoch ist gegenüber den inversen Zinkoxidopalfilmen (vgl. Abbildung 4-87 bzw. Tabelle 4-27) nur eine sehr geringfügige Änderung der Intensitäten der Peaks zu verzeichnen. Dies deutet darauf hin, dass das Wachstum der inversen IZO-Opalfilme durch den Opalfilm in ähnlicher Weise wie bei den inversen Zinkoxidopalfilmen beeinflusst wird.

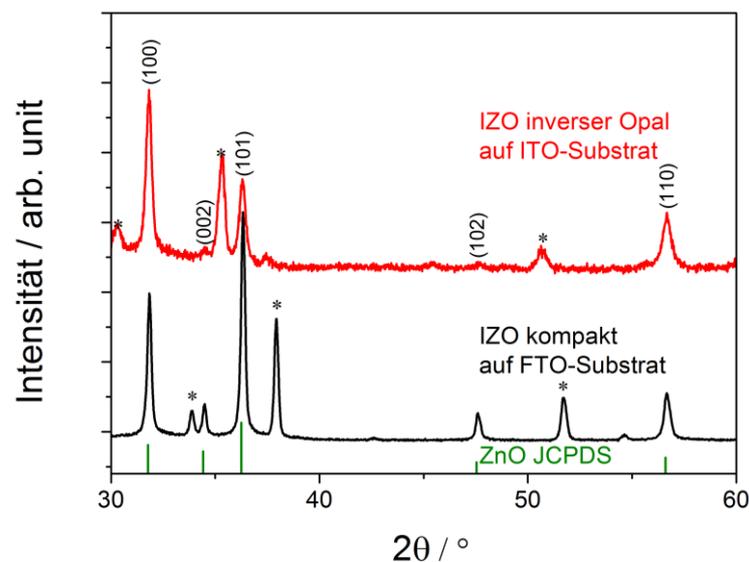


Abbildung 4-96. Vergleich des Röntgendiffraktogramms eines inversen Indium-dotierten Zinkoxidopalfilms mit einem kompakten Indium-dotierten Zinkoxidfilm, jeweils mit 5 at.% Indiumionen abgeschieden. Als Referenz dient Zinkoxid aus der JCPDS Datenbank (grün). Die durch Asteriske markierten Reflexe resultieren vom ITO- bzw. FTO/Glas-Substrat.

Tabelle 4-30. Gemessene relative Intensitäten (jeweils bezogen auf den intensivsten Peak, dessen Intensität = 100 % gesetzt wurde) der Röntgenreflexe des inversen Zinkoxidopalfilms und des kompakten Zinkoxidfilms sowie der Referenz aus der JCPDS-Datenbank [144].

Ebene	Intensität der Peaks (%)		
	Inverser IZO-Opal	Kompaktes IZO	Referenz (ZnO)
(100)	100	64	57
(002)	12	16	44
(101)	50	100	100
(102)	4	12	23
(110)	31	20	32

Schlussfolgerungen

Die elektrochemische Abscheidung von IZO in den Opalfilm führte zu einem großflächig intakten inversen Opal mit guten photonischen Eigenschaften, hoher Kristallinität und einem ähnlichen Indiumgehalt wie bei den kompakten IZO-Filmen. Zwar wurde das Gerüst des inversen Opals porös, dies besitzt aber eine höhere Oberfläche, was sich in Hinblick auf die Anwendung in farbstoffsensibilisierten Solarzellen sogar als vorteilhaft herausstellen könnte. Nachteilig hingegen dürfte sich die Deckschicht aus Indiumoxid-Nanopartikeln auf dem inversen Opal auswirken.

Die Schichtdicke des inversen Opals ist durch die maximal mögliche Abscheidungsdauer von zehn Minuten auf $\sim 3,5 \mu\text{m}$ begrenzt. Vermutlich könnte diese aber durch die Optimierung zwischen Abscheidungsdauer und Dicke des Opalfilms weiter erhöht werden.

4.3.3.4 Indiumzinnoxid (ITO)

Abscheidung aus wässriger Lösung

Zunächst wurde versucht, die inversen ITO-Opalfilme aus wässriger Lösung nach der Methode, wie sie in Kapitel 4.3.2.3 für die Abscheidung der kompakten ITO-Filme verwendet wurde, auf carboxylat-modifizierten Polystyrolkugelfilmen abzuscheiden. Hierbei zeigte sich jedoch das Problem, dass der Opalfilm in der wässrigen Lösung sehr instabil war. Entweder löste er sich beim Eintauchen in die Lösung nahezu vollständig vom Substrat ab oder blätterte während der elektrochemischen Abscheidung des ITOs stäbchenweise vom Substrat ab.

In Abbildung 4-97 sind eine Fotografie (a) und REM-Abbildungen (b und c) eines solchen Films gezeigt. Die Abscheidungsdauer betrug zehn Minuten, das Abscheidungs-

tential $-1,1\text{ V vs. Ag/AgCl}$, und die Entfernung der Polystyrolkugeln erfolgte bei 450 °C . Dabei handelt es sich um einen Film, bei dem gegenüber anderen Versuchen ein relativ großer Teil der Polystyrolkugeln auf dem Substrat verblieb und, wie die Fotografie (a) zeigt, ein teilweise intakter Film erhalten wurde. Wie die REM-Abbildungen jedoch verdeutlichen, liegen zwei unterschiedliche Bereiche vor, welche in der REM-Abbildung b zu erkennen sind: Im ersten Bereich, der im unteren und oberen Drittel der Abbildung zu sehen ist, liegt ein inverser ITO-Opalfilm vor.

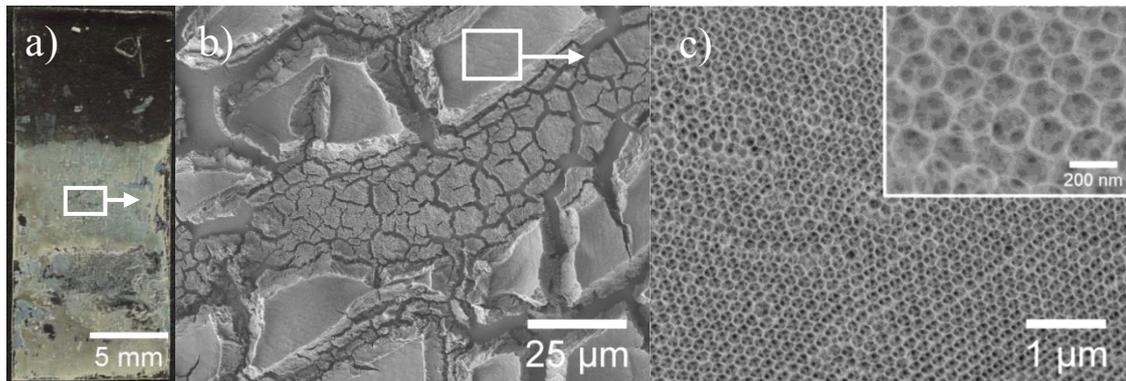


Abbildung 4-97. Fotografie (a) und REM-Abbildungen (b und c) eines inversen ITO-Opalfilms, abgeschieden aus einer wässrigen Lösung mit einem Zinn/Indium-Verhältnis von 0,3 auf einen Opalfilm aus carboxylat-modifizierten Polystyrolkugeln (250 nm Durchmesser). Die Polystyrolkugeln wurden durch Kalzination bei 450 °C entfernt. Die Kästchen dienen zur Orientierung und sind nicht maßstabsgetreu.

Im zweiten Bereich, der vom ersten umgeben ist, liegt das ITO kompakt vor. Beide Teile des Films sind von Rissen durchzogen, wie sie bei der Kalzination der kompakten ITO-Filme ebenfalls zu beobachten waren. Die gebildeten Inseln sind im Bereich der inversen Opale sehr viel größer als im kompakten Bereich. Da die Polystyrolkugeln das Gerüst während der Kalzination bis $\sim 300\text{ °C}$ stützen (sie verbrennen erst bei höheren Temperaturen, wie TGA-Messungen zeigten, siehe Anhang 7.1.4 Abbildung 7-7), werden diese Bereiche vermutlich stabilisiert und ziehen sich erst bei höheren Temperaturen zusammen. Infolge des Zusammenziehens des Indiumzinnhydroxids während der Kalzination zum ITO verkleinert sich der Abstand der Hohlräume im inversen Opalfilm von 230 nm, die zuvor bei den inversen Zinkoxid- und IZO-Opalfilmen beobachtet wurden, auf ungefähr 150-160 nm, wie in REM-Abbildung c zu sehen ist. Prozentual stimmen das Zusammenschrumpfen des Opalfilms und die dadurch entstandenen Kanäle mit der Verkleinerung des Abstandes der Hohlräume überein.

Bei der elektrochemischen Abscheidung in Opalfilme aus nicht-modifizierten Polystyrolkugeln unter ansonsten identischen Reaktionsbedingungen war die Stabilität der Opalfilme beim Einbringen in die Lösung und in der Lösung ebenfalls sehr schlecht. Ob die Opalfilme aus carboxylat-modifizierten hydrophilen oder nicht-modifizierten hydrophoben Polystyrolkugeln bestehen, scheint für das Verhalten des Films bei Einbringen

in die Lösung somit keinen Einfluss zu haben. Die Kalzination des Films zur Entfernung der Polystyrolkugeln erfolgte ebenfalls bei 450 °C. Ein so erhaltener Film ist in Abbildung 4-98 in Form fotografischer (a) und rasterelektronenmikroskopischer Abbildungen (b und c) dargestellt. In der Fotografie ist ersichtlich, dass die Abscheidung des Films nur in wenigen Bereichen erfolgreich war. Die REM-Abbildung b zeigt, dass zwar größere Bereiche eines vollständigen Films erhalten werden, die aber ebenfalls in Folge der Kalzination zusammenschrumpfen. Die REM-Abbildung c zeigt hingegen, dass kein inverser Opal erhalten wird, sondern vollständig ummantelte Kugeln vorliegen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass das abgeschiedene Indiumzinnhydroxid stark mit den hydrophoben Oberflächen der Kugeln wechselwirkt und somit eine sehr dünne Schicht hierauf bildet, wogegen die Abscheidung bei hydrophilen Oberflächen auf bereits vorhandenem Indiumzinnhydroxid bevorzugt erfolgt.

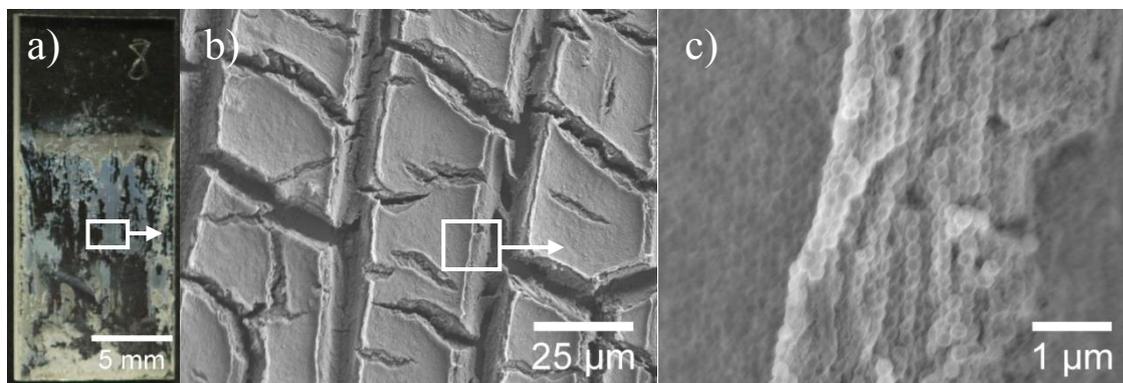


Abbildung 4-98. Fotografie (a) und REM-Abbildungen (b und c) eines inversen ITO-Opalfilms, abgeschieden aus einer wässrigen Lösung mit einem Zinn/Indium-Verhältnis von 0,3 auf einen Opalfilm aus nicht-modifizierten Polystyrolkugeln (260 nm Durchmesser). Der Film wurde bei 450 °C kalziniert. Die Kästchen dienen zur Orientierung und sind nicht maßstabsgetreu.

Somit kommt es bei den hydrophilen Opalfilmen dazu, dass sich das Indiumzinnhydroxid wie gewünscht vom Substrat aus in den Zwischenräumen der Polystyrolkugeln abscheidet, während es bei den hydrophoben Polystyrolkugeln anscheinend nur zu einer Ummantelung der Kugeln und nicht zu einer vollständigen Füllung der Zwischenräume der Polystyrolkugeln kommt. Ein solch unterschiedliches Abscheidungsverhalten des Indiumzinnhydroxids auf hydrophilen bzw. hydrophoben Oberflächen wurde in einer Studie von Kovtyukhova *et al.* [189] an anodischen Aluminiumoxidmembranen (AAO, *anodic aluminium oxide*), die geordnete Porenkanäle besitzen, ebenfalls beobachtet. So wurden Nanostäbchen (NW, *nanowire*) erhalten, wenn die Porenwände hydrophob und der Porenboden hydrophil waren, im umgekehrten Fall wurden Nanoröhren (NT, *nanotube*) erhalten. Diese Beobachtung ist zwar genau entgegengesetzt zu der bei den inversen Opalen, jedoch ist zu bedenken, dass es in der Studie von Kovtyukhova *et al.* um ganz andere Materialien ging und die Modifizierung der Oberfläche durch Wolframat bzw. Methoxysilan erfolgte, wodurch die entstehenden Wechselwirkungen nicht ver-

gleichbar sind. Jedoch ist deutlich zu erkennen, dass die Abscheidung sehr stark von dem gewählten Substratmaterial abhängig ist.

Abscheidung aus wässrig-ethanolischer Lösung

Da die Opalfilme bei der Abscheidung von Zinkoxid und dotiertem Zinkoxid in der ethanolischen Lösung sehr stabil waren, wurde versucht, das Problem der Instabilität der Opalfilme in der wässrigen Lösung durch den Einsatz einer wässrig-ethanolischen Lösung zu umgehen. Da die Opalfilme bereits beim geringsten Ethanolgehalt (9:1) in der Lösung sehr stabil waren, wurde mit diesem Verhältnis gearbeitet, da dabei die Stromdichte und somit die Abscheidungsgeschwindigkeit nur geringfügig kleiner waren als bei der wässrigen Lösung, wie bei der Aufnahme der Cyclovoltammogramme festgestellt wurde (vgl. Kapitel 4.3.2.3 Abbildung 4-74). Die Abscheidung erfolgt hier ausschließlich auf Opalfilmen aus carboxylat-modifizierten Polystyrolkugeln (250 nm Durchmesser), da es auf den hydrophoben Polystyrolkugeln nicht zu der gewünschten vollständigen Ausfüllung der Hohlräume zwischen den Polystyrolkugeln kam.

In Abbildung 4-99 sind die in Reflexion und Transmission aufgenommenen winkelhängigen Fotografien eines über zehn Minuten bei $-1,1\text{ V vs. Ag/AgCl}$ abgeschiedenen inversen ITO-Opalfilms dargestellt, der bei 450 °C kalziniert worden war. Wie bei den vorangegangenen Versuchen der Abscheidung inverser ITO-Opalfilme sind auch diese Filme in Reflexion und Transmission weißlich und zeigen im Gegensatz zu den inversen Zinkoxid- und dotierten Zinkoxidopalfilmen kein photonisches Verhalten. Die Ursache dafür kann im Schrumpfen des Gerüsts liegen, wodurch der Durchmesser D so klein wird, dass die reflektierte Wellenlänge außerhalb des sichtbaren Bereiches des Lichtes liegt ($D \leq 180\text{ nm}$). Außerdem ist der Brechungsindex n des ITOs geringer (1,92 [190]) als der des Zinkoxids (2,0 [185]), wodurch sich der Reflexionspeak ebenfalls zu kleineren Wellenlängen verschiebt ($\sim 12\text{ nm}$).

Unter Berücksichtigung des Zusammenschrumpfens des Gerüsts ($D = 160\text{ nm}$) liegt der Bragg-Reflexionspeak bei einem Einfallswinkel von 0° bei ungefähr 340 nm ($n_{\text{ITO}} = 1,92$). Bei dieser Wellenlänge ist das Signal der am FTIR-Spektrometer aufgenommenen Reflexionsspektren von einem starken Rauschen überlagert, die Empfindlichkeit des GaP-Detektors nicht mehr ausreichend. In den am UV-Vis-Spektrometer aufgenommenen Absorptionsspektren ist eine starke Absorption festzustellen. Jedoch fällt in diesen Bereich ebenfalls die Absorption des ITOs, wodurch eine Unterscheidung des Effektes der optischen (vgl. Kapitel 4.3.2.3 Abbildung 4-80) und photonischen Bandlücke nicht möglich ist.

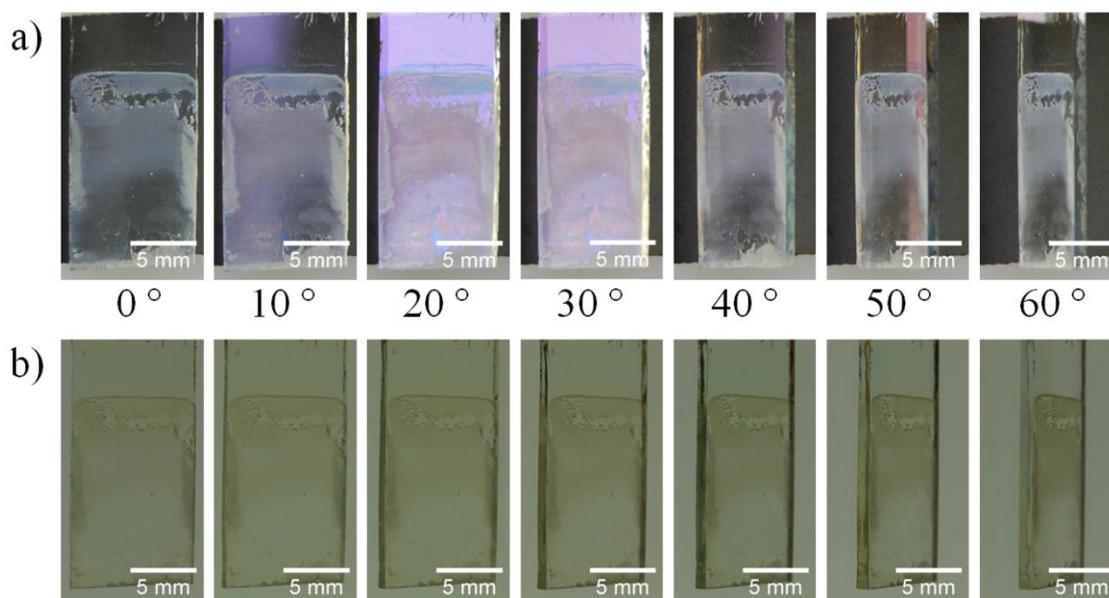


Abbildung 4-99. Fotografien eines inversen ITO-Opalfilms, abgeschieden aus einer wässrig-ethanolischen Lösung (3:1) mit einem Zinn/Indium-Verhältnis von 0,3, aufgenommen in Winkeln zwischen 0 und 60 ° in Reflexion des Tageslichtes (a) und in Transmission des Durchlichtes (b). Die carboxylat-modifizierten Polystyrolkugeln (250 nm Durchmesser) wurden durch Kalzination bei 450 °C entfernt.

In Abbildung 4-100 sind die REM-Abbildungen eines inversen ITO-Opalfilms in der Aufsicht (a und b) und im Querschnitt (c) sowie die FFT der REM-Abbildung b dargestellt (d). In der Aufsicht ist in beiden Abbildungen die inverse Opalstruktur gut zu erkennen. Sie ist teilweise von Rissen durchzogen (a) und mit einer Deckschicht überzogen, wie auch schon bei den inversen IZO-Opalfilmen beobachtet wurde. Der Abstand zwischen den Hohlräumen verringert sich durch das Zusammenziehen während der Kalzination, was bei den kompakten Filmen ebenfalls beobachtet wurde (siehe Kapitel 4.3.2.3), und beträgt ~160 nm, wobei sich im FFT eine leichte Verzerrung der hexagonalen Struktur andeutet. Dies entspricht einer Verkleinerung des makroporösen Gerüsts gegenüber den aus der Größe der Polystyrolkugeln zu erwartenden 230 nm um ungefähr 30 %. Die Dicke des inversen Opalfilms beträgt ~2 µm und die der Deckschicht ungefähr 200 nm. Diese Deckschicht erscheint im Querschnitt gegenüber der darunter liegenden inversen Opalschicht etwas dunkler.

Da bei der Abscheidung des ITOs aus der wässrigen Lösung keine nanopartikuläre Deckschicht, bei der Abscheidung der inversen IZO-Opalfilme aus wässrig-ethanolischer Lösung aber die Ausbildung einer Deckschicht beobachtet wurde, ist eine mögliche Ursache für die Ausbildung dieser Nanopartikelschicht die Anwesenheit von Ethanol oder das Vergällungsmittel (Methylethylketon) des Ethanols. Vermutlich bilden diese einen Komplex mit dem Indium aus, welcher aufgrund seines größeren Radius langsamer diffundiert oder bei pH-Änderung nahe der Oberfläche eher ausfällt.

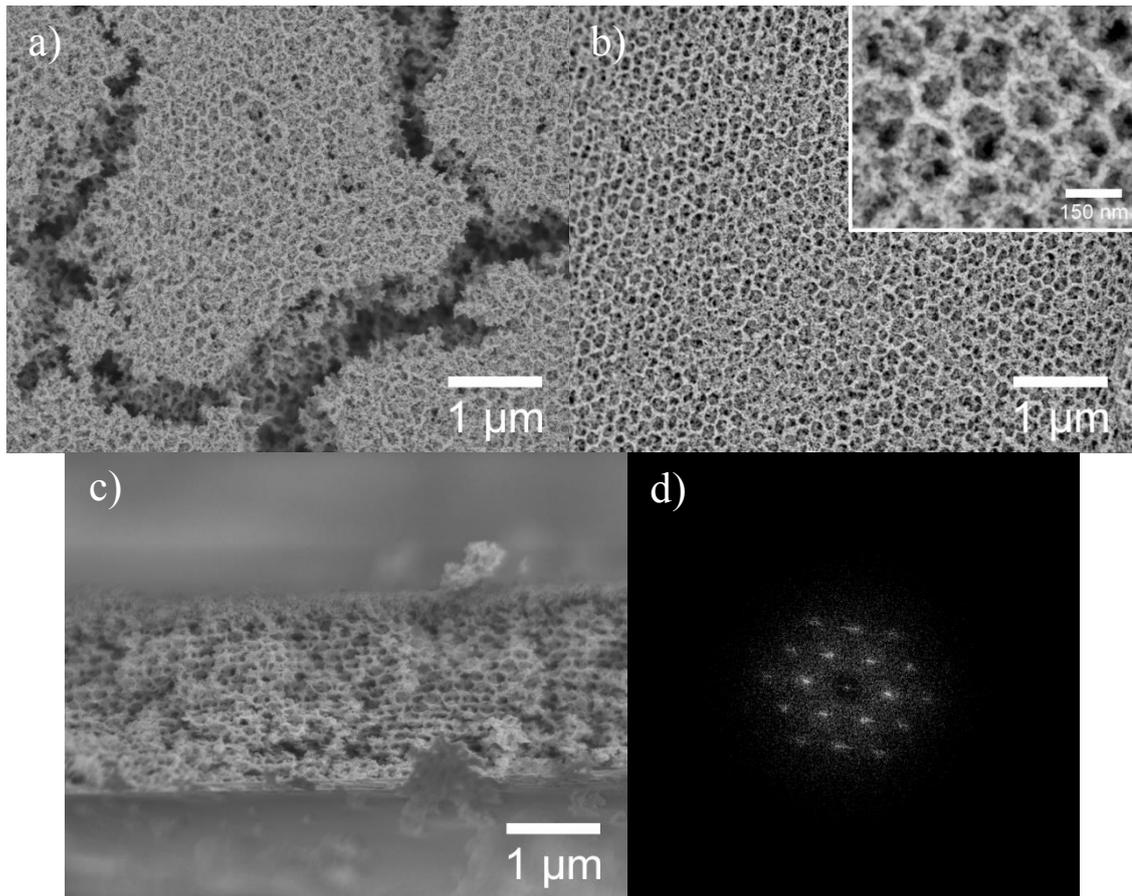


Abbildung 4-100. REM-Abbildungen eines inversen ITO-Opalfilms in der Sicht von oben (a und b), im Querschnitt (c) und FFT (d) der Abbildung b.

Das Indium-Zinn-Verhältnis in den inversen Opalfilmen wurde mittels EDXS, XPS und LA-ICP-MS untersucht. Die erhaltenen XPS-Spektren sind in Abbildung 4-101 dargestellt, dabei stellt Abbildung b, welche zur Auswertung verwendet wurde, einen Detailausschnitt der Abbildung a dar. Die bestimmten Indium- und Zinngehalte am Gesamtmetallgehalt aus XPS-, LA-ICP-MS- und EDXS sind in Tabelle 4-31 aufgetragen. Wie bei dem kompakt abgeschiedenen ITO-Film fällt der Zinngehalt je nach Methode unterschiedlich aus. Da die XPS-Messung sehr oberflächensensitiv ist und bei der Messung des ITO/Glas-Substrats bereits im Vergleich zu den beiden anderen Methoden einen zu hohen Zinngehalt aufwies (siehe Kapitel 4.3.2.3) ist davon auszugehen, dass dieser Wert der am wenigsten zuverlässige ist. Die Ergebnisse der XPS- und EDXS-Messungen weichen von den Ergebnissen der kompakten Filme nur geringfügig ab. Der über die LA-ICP-MS-Messung bestimmte Zinngehalt weicht hingegen von 5 at.% gegenüber 15 at.% für den kompakten Film stark ab. Wie sich bei der Messung des ITO/Glas-Substrats zeigte (siehe Kapitel 4.3.2.3), liefert diese Methode das zuverlässigste Ergebnis, somit deutet dies darauf hin, dass der Zinngehalt im inversen ITO-Opalfilm geringer ist als in der kompakten Schicht.

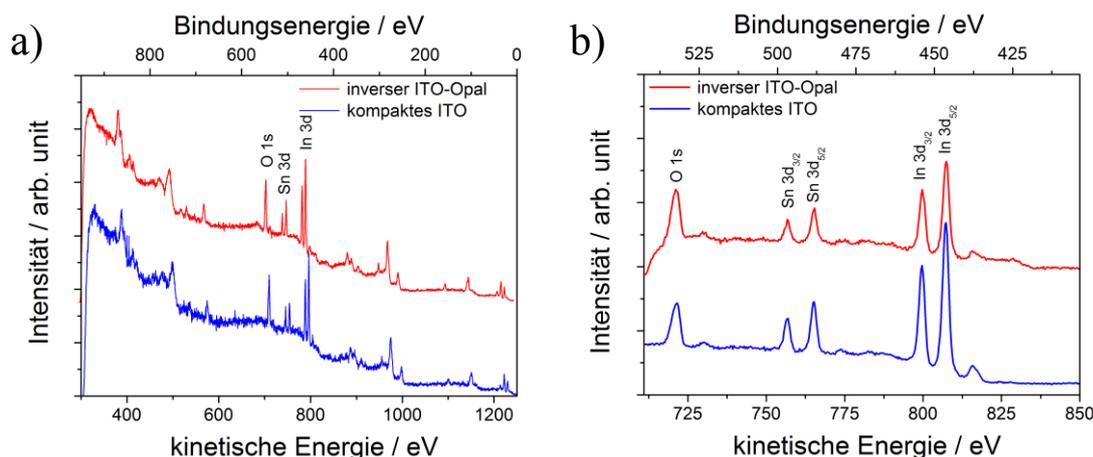


Abbildung 4-101. XPS-Spektren des inversen ITO-Opalfilms und des kompakt abgeschiedenen ITO-Films. Die rechte Abbildung ist eine Vergrößerung des für die Auswertung relevanten Teils der Spektren, in dem die Signale des Sauerstoffs, Zinns und Indiums liegen.

Tabelle 4-31. Elementare Zusammensetzung der elektrochemisch abgeschiedenen inversen ITO-Opalfilme und der kompakten ITO-Filme aus den XPS-, LA-ICP-MS- und EDXS-Messungen.

Element	inverser ITO-Opal			kompaktes ITO		
	XPS / at. %	LA-ICP-MS / at. %	EDXS / at. %	XPS / at. %	LA-ICP-MS / at. %	EDXS / at. %
In	78	95	95	79	85	98
Sn	22	5	5	21	15	2

In Abbildung 4-102 ist das Röntgendiffraktogramm eines inversen ITO-Opalfilms im Vergleich zum Diffraktogramm eines kompakten ITO-Films und Indium(III)-oxid aus der JCPDS-Datenbank [152] dargestellt. Der inverse ITO-Opalfilm ist kristallin, jedoch ist der Untergrund zwischen 20 und 40° etwas erhöht, was auf einen amorphen Anteil hinweist, und es sind lediglich Reflexe des Indium(III)-oxids zu beobachten. Das Indiumzinnhydroxid wurde somit vollständig in das Oxid überführt, liegt phasenrein in der Bixpyrit-Struktur des Indium(III)-oxids vor, und nicht in anderen Kristallstrukturen wie tetragonales Zinn(IV)-oxid oder anderen Zinnverbindungen. Der Peak bei $32,7^\circ 2\theta$ der rhomboedrischen Struktur des Indium(III)-oxids, der bei den kompakten Filmen zu verzeichnen war, ist nicht vorhanden. Daher liegt das ITO im Gegensatz zu den kompakten ITO-Filmen phasenrein in der kubischen Bixbyit-Struktur vor.

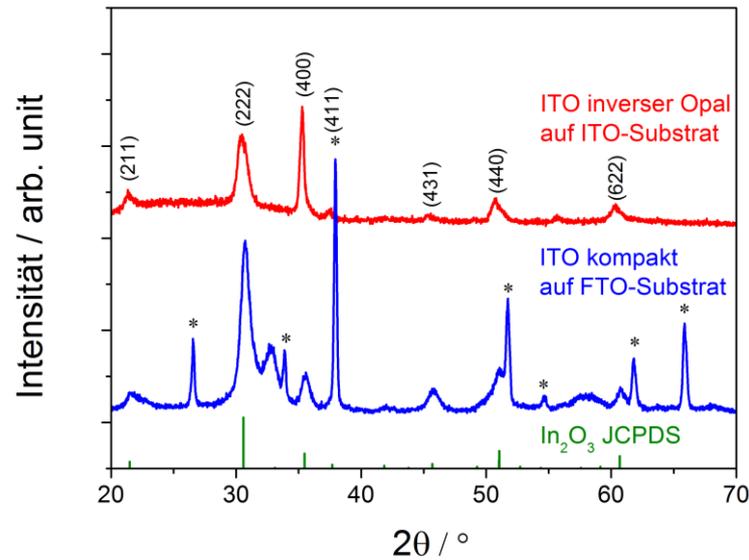


Abbildung 4-102. Vergleich des Röntgendiffraktogramms eines inversen ITO-Opalfilms mit einem kompakten ITO-Film, jeweils mit einem Sn/In-Verhältnis von 0,3 abgeschieden. Als Referenz dient Indium(III)-oxid aus der JCPDS Datenbank (grün). Die durch Asteriske markierten Reflexe resultieren vom Zinn(IV)-oxid des FTO/Glas-Substrats.

Entfernung der Polystyrolkugeln mittels Sauerstoffplasma

Neben der Behandlung mit DCM und der Kalzination wurde beim ITO auch die Möglichkeit untersucht, mittels Sauerstoffplasma sowohl die Polystyrolkugeln zu entfernen als auch durch den dabei erfolgenden hohen Energieeintrag das gebildete Indiumzinnhydroxid in das Oxid zu überführen. Zudem ist diese Art der Entfernung der Polystyrolkugeln wesentlich weniger zeitintensiv als die der Kalzination bzw. des HerauslöSENS (wenige Minuten gegenüber mehreren Stunden bzw. Tage). In Abbildung 4-103 sind eine Fotografie und REM-Abbildungen eines über zehn Minuten bei $-1,1$ V vs. Ag/AgCl abgeschiedenen inversen ITO-Opalfilms nach zehn Minuten Behandlung im Sauerstoffplasma mit 400 W dargestellt. Der Film weist in Teilen des Films noch eine leichte Braunfärbung auf, die auf eine unvollständige Verbrennung der Polystyrolkugeln hindeutet, jedoch ist keine grünliche Färbung des Opalfilms mehr zu erkennen. Das Zusammenschrumpfen des inversen ITO-Opalfilms erfolgt im gleichen Maße wie bei der Kalzination. In der höheren Auflösung ist zudem zu erkennen, dass sich der Film vom ITO/Glas-Substrat löst und das makroporöse Gerüst teilweise zerstört wird. Im Vergleich zur Kalzination, bei der die Polystyrolkugeln dem Gerüst bis zu ihrem Verbrennen bei 300 °C (siehe Anhang 7.1.4 Abbildung 7-7) eine zusätzliche Stabilität verleihen, lässt dies darauf schließen, dass der Energieeintrag bei der Behandlung mit Sauerstoffplasma zu schnell erfolgt, wodurch die anfängliche Stabilisierung durch die Polystyrolkugeln entfällt.

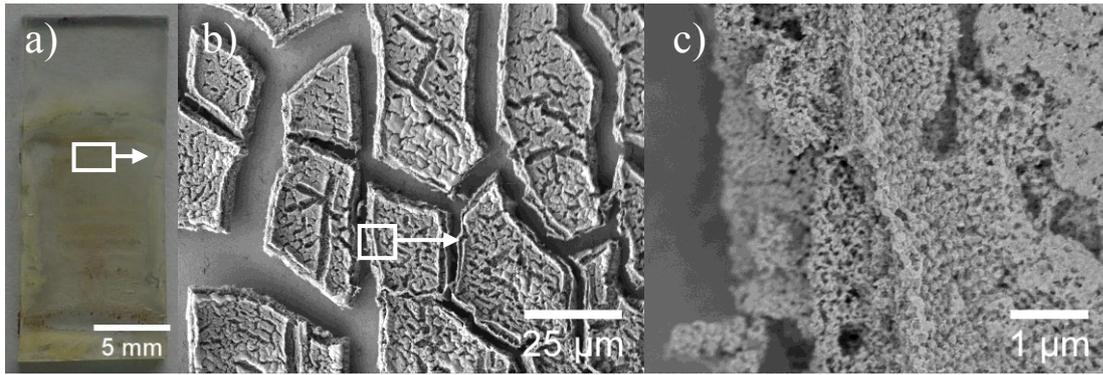


Abbildung 4-103. Fotografie (a) und REM-Abbildungen (b und c) eines inversen ITO-Opalfilms, abgeschieden aus einer wässrig-ethanolischen Lösung (9:1) mit einem Zinn/Indium-Verhältnis von 0,3 auf einen Opalfilm aus carboxylat-modifizierten Polystyrolkugeln (250 nm Durchmesser) nach Behandlung im Sauerstoffplasma. Die Kästchen dienen lediglich zur Orientierung und sind nicht maßstabsgetreu.

In Abbildung 4-104 sind die Röntgendiffraktogramme von inversen Opalen nach Sauerstoffplasmabehandlung und Kalzination im Vergleich dargestellt. Der mit Sauerstoffplasma behandelte Film ist kristallin, weist aber zwischen 20 und 35 ° einen deutlich höheren Untergrund auf als der kalzinierte Film. Dies deutet auf einen erhöhten amorphen Anteil hin, jedoch sind keine Reflexe zu beobachten, die dem Indium(III)-hydroxid zugeordnet werden könnten, so dass wie bei der Kalzination von einer vollständigen Umwandlung des Hydroxids ins Oxid ausgegangen werden kann.

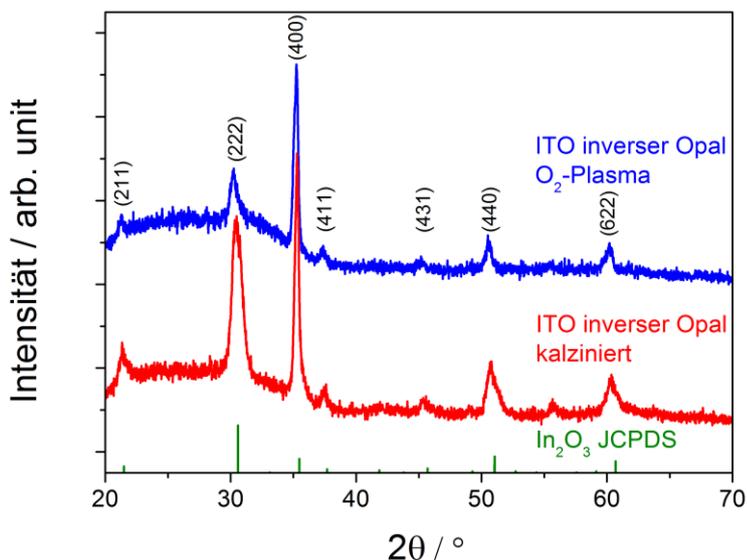


Abbildung 4-104. Vergleich der Röntgendiffraktogramme inverser ITO-Opalfilme, bei denen die carboxylat-modifizierten Polystyrolkugeln (250 nm Durchmesser) durch Kalzination (rot) und Sauerstoffplasma (blau) entfernt wurden. Als Referenz dient Indium(III)-oxid aus der JCPDS Datenbank (grün).

Somit stellt die Behandlung mit Sauerstoffplasma zwar eine einfache und schnelle Möglichkeit dar, die Polystyrolkugeln zu entfernen und das Indiumzinnhydroxid in das Oxid zu überführen, jedoch erweist sie sich als wenig geeignet, da das makroporöse Gerüst des inversen Opals durch das schnelle Verbrennen der Polystyrolkugeln instabil wird und teilweise zusammenbricht. Daher wurden für die Untersuchung der inversen ITO-Opalfilme in farbstoffsensibilisierten Solarzellen kalzinierte Filme verwendet.

Schlussfolgerungen

Die elektrochemische Abscheidung inverser ITO-Opalfilme ist prinzipiell möglich, jedoch mit einigen Problemen behaftet. In der wässrigen Abscheidungslösung sind die Opalfilme nicht stabil und blättern ab. Wird hingegen eine ethanolisch-wässrige Lösung verwendet, fallen ITO-Nanopartikel aus, die sich auf der Oberfläche des Opalfilms ablegen und sich vermutlich in Folge der Kalzination auf dem darunter liegenden inversen Opalfilm absetzen. Zudem schrumpft das Gerüst bei der Kalzination des zunächst gebildeten Indiumzinnhydroxids sehr stark (~30 %). Dabei schrumpft der Abstand der Hohlräume von 230 nm auf 160 bis 170 nm und es entstehen Risse in dem inversen ITO-Opalfilm.

Der Versuch, das starke Zusammenschrumpfen durch eine Behandlung der abgeschiedenen Indiumzinnhydroxid/Opal-Hybridfilme im Sauerstoffplasma, das einen hohen Energieeintrag und damit schnellere Kalzination sowie die Entfernung der Polystyrolkugeln ermöglicht, zu vermeiden, blieb erfolglos. Das Schrumpfen und die dadurch entstehenden Risse sind in Hinblick auf die Anwendung in farbstoffsensibilisierten Solarzellen von Nachteil, da das System so zum einen inhomogen und zum anderen der Durchmesser der Hohlräume wieder gemindert wird. Der gegenüber den kompakt abgeschiedenen ITO-Filmen geringere Zinngehalt der inversen ITO-Filme könnte hingegen eine etwas höhere Leitfähigkeit zur Folge haben [191].

4.3.4 Inverse Opalfilme aus TCOs als Stromabnehmer in farbstoffsensibilisierten Solarzellen

Für die ersten Tests der inversen ITO- und IZO-Opalfilme als Stromabnehmer in farbstoffsensibilisierten Solarzellen wurde die Abscheidungszeit der auf den Porenwänden abzuschcheidenden Zinkoxidfilme anhand der mit den mesoporösen ITO-Filmen (siehe Kapitel 4.2) erhaltenen Ergebnisse abgeschätzt. Der jeweils höchste Wirkungsgrad wurde bei den 20 nm großen Poren nach 2,5 Sekunden bzw. bei den 40 nm großen Poren nach 15 Sekunden erreicht. Im Fall einer linearen Entwicklung müsste, bei der Porengröße von 230 nm bei inversen IZO-Opalfilmen bzw. 160 nm bei inversen ITO-Opalfilmen, eine Abscheidungszeit von ungefähr 90 Sekunden möglich sein, ohne dass

die Poren verstopfen. Nach entsprechender Abscheidung des Zinkoxids in die inversen Opale und deren Farbstoffsensibilisierung wurden die Filme in farbstoffsensibilisierten Solarzellen getestet. Zum Vergleich dient ein inverser Zinkoxidopalfilm ohne weitere Zinkoxidabscheidung. Die erhaltenen U - J -Kurven sind in Abbildung 4-105 dargestellt und die Kenndaten in Tabelle 4-32 aufgelistet. Da die Schichtdicken bei den drei verwendeten inversen Opalfilmen (ITO, IZO sowie Zinkoxid zum Vergleich) nicht gleich sind, muss dies in die Betrachtung mit einbezogen werden, weil eine höhere Schichtdicke zu einer höheren Oberfläche, damit auch zu einer höheren Farbstoffbeladung und zu einem höheren Photostrom führt. Die gemessenen Schichtdicken der identisch hergestellten inversen Opalfilme aus dem vorangegangenen Kapitel 4.3.3 sind für IZO $3,5 \mu\text{m}$, Zinkoxid $3,0 \mu\text{m}$ und ITO $2,0 \mu\text{m}$. Der inverse IZO-Opalfilm generiert somit einen Photostrom von $1,17 \text{ mA } \mu\text{m}^{-1}$, während der ähnlich dicke Zinkoxidopalfilm nur einen Photostrom von $0,29 \text{ mA } \mu\text{m}^{-1}$ und der nur halb so dicke ITO-Opalfilm aber einen deutlich höheren Photostrom von $0,75 \text{ mA } \mu\text{m}^{-1}$ Schichtdicke erzeugt. Die deutlich höhere Stromdichte des inversen IZO-Opalfilms gegenüber dem inversen Zinkoxidopalfilm kommt vermutlich dadurch zustande, dass zum einen die Oberfläche der Filme nach der Zinkoxidabscheidung höher ist und zum anderen durch die zusätzliche Porosität des IZO-Opalfilms, die sich zumindest teilweise auf das abgeschiedene Zinkoxid überträgt. Die geringere Stromdichte des inversen ITO-Opalfilms liegt zum einen in der geringeren Schichtdicke, zum anderen vermutlich aber auch darin, dass die Poren mit 160 nm Durchmesser kleiner sind, welches bei der Abschätzung nicht berücksichtigt wurde, wodurch es unter Umständen bei einer Abscheidungszeit von 90 Sekunden bereits zu einer Verstopfung des Porensystems kommt.

Die Leerlaufspannungen der inversen IZO- und Zinkoxid-Opalfilme liegen fast gleichauf bei 500 mV , während beim inversen ITO-Opalfilm lediglich 373 mV erreicht werden. Die Tatsache, dass die Leerlaufspannung U_{OC} auch bei dem inversen Zinkoxidopalfilm geringer ausfällt als beim inversen IZO-Opalfilm, kann vermutlich dadurch erklärt werden, dass bei diesen in der ersten Lage der entfernten Polystyrolkugeln freies ITO vorliegt und hier vermehrt die Rückreaktion eintreten kann. Dieser Effekt sollte bei den inversen TCO-Opalfilmen durch die Zinkoxidabscheidung verhindert bzw. vermindert sein. Dass die Leerlaufspannung U_{OC} bei den Zellen mit inversem ITO-Opalfilm trotz gleicher Abscheidungsdauer des Zinkoxids niedriger ausfällt, ist vermutlich auf die gegenüber dem IZO positivere Lage des Flachbandpotentials (siehe Mott-Schottky-Messungen in Kapitel 4.3.2.3) des ITOs zurückzuführen, welches anscheinend noch im Kontakt zum Elektrolyten steht. Anhand des Verlaufs der U - J -Kurven und des Füllfaktors FF ist ersichtlich, dass die inversen Zinkoxidopalfilme einen geringen Serienwiderstand aufweisen, die inversen ITO-Opalfilme hingegen einen sehr hohen Serienwiderstand besitzen, während sich der Serienwiderstand der IZO-Filme dem Füllfaktor zufolge dazwischen befindet. Dies wird im Folgenden durch EIS-Messungen genauer untersucht.

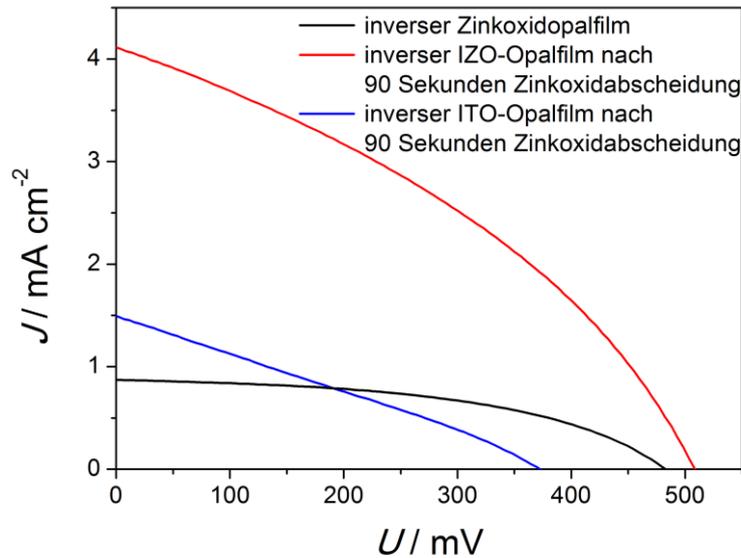


Abbildung 4-105. Vergleich der U - J -Kurven eines inversen Zinkoxidopalfilms ohne weitere Zinkoxidabscheidung mit inversen IZO- und ITO-Opalfilmen nach jeweils 90 Sekunden Zinkoxidabscheidung nach Sensibilisierung mit D149.

Tabelle 4-32. Vergleich der Leerlaufspannung U_{oc} , der Kurzschlussstromdichte J_{sc} , der Kurzschlussstromdichte geteilt durch die jeweilige Schichtdicke, des Füllfaktors FF und des Wirkungsgrades η in farbstoffsensibilisierten Solarzellen eines inversen Zinkoxidopalfilms ohne weitere Zinkoxidabscheidung mit inversen IZO- bzw. ITO-Opalfilmen nach jeweils 90 Sekunden Zinkoxidabscheidung.

Opalfilmtyp	U_{oc} / mV	J_{sc} / mA cm ⁻²	mA pro μ m Schichtdicke	FF / %	η / %
ZnO	483	0,87	0,29	45	0,19
IZO/ZnO	509	4,11	1,17	36	0,76
ITO/ZnO	373	1,49	0,75	27	0,15

Zuvor wird jedoch auf die Ergebnisse der Untersuchungen der IMPS- und IMVS-Messungen zur Elektronentransportzeit τ_d und Elektronenlebensdauer τ_n eingegangen, da sich hier für die weitere Interpretation der Ergebnisse interessante Unterschiede zwischen den inversen Opalfilmen ergeben. Die mittlere Transportzeit τ_d der Elektronen (siehe Tabelle 4-33) ist in den reinen Zinkoxidopalfilmen mit 1,9 ähnlich wie der in den inversen IZO-Filmen mit Zinkoxidschicht gemessene Wert von 2,4 ms. Der geringe Unterschied kann auf die etwas geringere Dicke des Zinkoxidopalfilms zurückgeführt werden. Jedoch ist die Lebensdauer τ_n der Elektronen in den inversen Zinkoxidopalfilmen um den Faktor 2,7 höher als bei den inversen IZO-Opalfilmen mit Zinkoxidschicht, was eine höhere Rückreaktionsrate mit dem Redoxelektrolyten bei letzterem Film bedeutet. Dies könnte auf nicht mit Zinkoxid beschichtete Teile der Oberfläche, auf das

gegenüber dem Zinkoxid leitfähigere IZO oder auf die zuvor erwähnte höhere Oberfläche, die ebenfalls zu einer höheren Rückreaktion führt, zurückzuführen sein. Dadurch fällt die Elektronensammeleffizienz η_{coll} von 92,5 auf unter 75 %.

Vollkommen andere Eigenschaften im Vergleich zu den inversen Zinkoxid- und IZO-Opalfilmen weisen die inversen ITO-Opalfilme auf. Während die Transportzeit der Elektronen hier ebenfalls im Bereich einiger Millisekunden liegt, ist die Lebensdauer der Elektronen gegenüber dem reinen Zinkoxid etwa um den Faktor 10 erhöht. Der Dotierungsgrad der kompakten Filme aus IZO und ITO ist mit $1,3 \cdot 10^{21}$ und $1,0 \cdot 10^{21}$ annähernd gleich. Jedoch ist in den inversen IZO-Opalfilmen die Indiumkonzentration (~ 4 at.%) gegenüber dem kompakten IZO-Film (~ 2 at.%) etwas erhöht. Chang *et al.* beobachteten zwischen diesen beiden Indiumgehalten allerdings keine signifikante Änderung des Dotierungsgrades und nur eine geringfügige Erhöhung der Leitfähigkeit [177], womit sich keine signifikante Änderung zwischen dem Dotierungsgrad des kompakten IZO-Films und dem inversen IZO-Opalfilm ergeben sollte. Bei den inversen ITO-Opalfilmen ist die Zinndotierung (~ 5 at.%) gegenüber dem kompakten ITO-Film (~ 10 at.%) geringer. Mizuhashi beobachtete bei der Abnahme der Dotierung eine Erhöhung des Dotierungsgrades sowie der Leitfähigkeit [191]. Bei diesen Dotierungsgraden besitzt IZO einen Widerstand von $\sim 8 \cdot 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ [177], ITO aber nur einen Widerstand von $\sim 7 \cdot 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ [191]. Somit besitzt vermutlich der inverse ITO-Opalfilm eine höhere Leitfähigkeit als der inverse IZO-Opalfilm, welches eigentlich zu einer erhöhten Rückreaktionsrate führen sollte. Diese wird jedoch nicht beobachtet. Dieser Widerspruch führt zu dem Schluss, dass im Falle der zinkoxidbeschichteten inversen ITO-Opale bei IMPS/IMVS nur die Eigenschaften des Zinkoxids gemessen werden, da sich der inverse ITO-Opalfilm nicht wie ein Halbleiter, sondern wie ein Teil des leitfähigen Rückkontaktes verhält, in dem der Elektronentransport nicht durch Diffusion erfolgt, sondern gemäß dem Ohmschen Gesetz. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass das IZO durch den Einbau von Indium zwar leitfähiger ist als das reine Zinkoxid, sich aber ebenso wie das reine Zinkoxid noch wie ein Halbleiter verhält, sodass der Elektronentransport im inversen IZO-Opalfilm durch Diffusion erfolgt. Der Widerspruch, dass die Elektronentransportzeit τ_d , die durch die dünne Zinkoxidschicht im inversen ITO-Opalfilm eigentlich kürzer ausfallen müsste, länger ist als die Transportzeit durch den gesamten inversen Zinkoxidopalfilm bzw. den inversen IZO-Opalfilm, könnte durch ein schlechteren Übergang der Elektronen vom Zinkoxid zum ITO oder ein Agieren des Zinkoxids als Elektronenfalle, ähnlich zu den Beobachtungen bei den TCO-Nanofasern, verursacht sein.

Tabelle 4-33. Elektronentransportzeit τ_d , Elektronenlebensdauer τ_n und Elektronensammeleffizienz η_{coll} der farbstoffsensibilisierten Solarzellen eines inversen Zinkoxidopalfilms ohne weitere Zinkoxidabscheidung und inversen IZO- bzw. ITO-Opalfilmen nach jeweils 90 Sekunden Zinkoxidabscheidung.

Opalfilmtyp	τ_d / ms	τ_n / ms	$\eta_{coll} / \%$
ZnO	1,9	25,2	92,5
IZO/ZnO	2,4	9,4	74,9
ITO/ZnO	6,0	236,9	97,5

In Abbildung 4-106 sind die aus EIS-Messungen ermittelten Kapazitäten C_2 , Rekombinationswiderstände R_2 und Serienwiderstände R_S der DSSCs (siehe Kapitel 2.3.6.2) mit verschiedenen inversen Opalschichten in Abhängigkeit von der Zellspannung aufgetragen. Der Serienwiderstand R_S ist bei den inversen ITO-Opalfilmen wesentlich höher als bei den inversen IZO- und Zinkoxid-Opalfilmen, deren Werte annähernd identisch sind. Da alle anderen bei diesem Vergleich verwendeten Materialien und Bedingungen (inverser Opalfilm auf leitfähigem ITO/Glas-Substrat, gesputterte Pt-Gegenelektroden, Redoxelektrolyt, Größe der aktiven Fläche) identisch waren, können Unterschiede beim Serienwiderstand nur auf den inversen Opal zurückzuführen sein. Somit wird bestätigt, dass der inverse ITO-Opal sich nicht wie ein Halbleiter, sondern wie ein Leiter verhält, wie es das Ziel bei der Herstellung war, und als Teil des leitfähigen Rückkontaktes zu betrachten ist, allerdings mit dem Nachteil, dass dieser zum Serienwiderstand beiträgt und diesen somit erhöht. Der höhere Serienwiderstand führt zu einem geringeren Füllfaktor, (vgl. Abbildung 4-105/ Tabelle 4-32), der mit dazu beiträgt, dass im Vergleich zu den inversen Zinkoxidopalen trotz höherer Elektronensammeleffizienz ein geringerer Wirkungsgrad erzielt wird.

Die Kapazität C_2 der einzelnen Filme unterscheidet sich deutlich. So ist die Kapazität des inversen Zinkoxidopalfilms am geringsten, was auch zu erwarten ist, da dieser zum einen nicht dotiert ist und zum anderen nicht über eine zusätzliche Zinkoxidschicht verfügt wie die inversen ITO- und IZO-Opalfilme, in die zusätzliche Ladungen aufgenommen werden können. Die Kapazitäten C_2 der beiden inversen TCO-Opalfilme fallen deutlich höher aus, die Kapazität C_2 des inversen ITO-Opalfilms ist jedoch am höchsten. Dabei ist die Schichtdicke des inversen ITO-Opalfilms nur ungefähr halb so hoch wie die des inversen IZO-Opalfilms, womit auch nur halb so viel Material zur Aufnahme der Ladungen zur Verfügung steht. Dies unterstützt die These, dass das ITO des inversen ITO-Opalfilms die mit Abstand höchste Leitfähigkeit aufweist und sich daher am ehesten wie ein Leiter, also als ein Teil des leitfähigen Rückkontaktes, verhält.

Der Rekombinationswiderstand R_2 des inversen Zinkoxidopalfilms ist wesentlich höher als der der inversen TCO-Opalfilme, der des inversen IZO-Opalfilms ist am geringsten. Der inverse Zinkoxidopalfilm zeigt den typischen Verlauf (steigender Rekombinati-

onswiderstand R_2 zu positiveren Potentialen), womit auch der verhältnismäßig hohe Füllfaktor FF erklärt werden kann. Bei dem inversen IZO-Opalfilm fällt der Anstieg hingegen sehr viel geringer aus. Dieser niedrige Rekombinationswiderstand deutet darauf hin, dass bei diesem Film eine hohe Rückreaktionsrate vorliegt. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der niedrigen Elektronensammeleffizienz η_{coll} und dem geringeren Füllfaktor FF . Sehr ungewöhnlich ist der Verlauf des Rekombinationswiderstands des inversen ITO-Opalfilms, der ein Maximum bei 200 mV aufweist und nur etwas höher ist als bei den inversen IZO-Opalfilmen. Das erneute Abflachen des Rekombinationswiderstandes ist für die Solarzelle nachteilig, da mit positiveren Potentialen die Elektronendichte im Film steigt (siehe U - J -Kurve), wodurch ein hoher Elektronenverlust entsteht, der die Effektivität der Solarzelle reduziert.

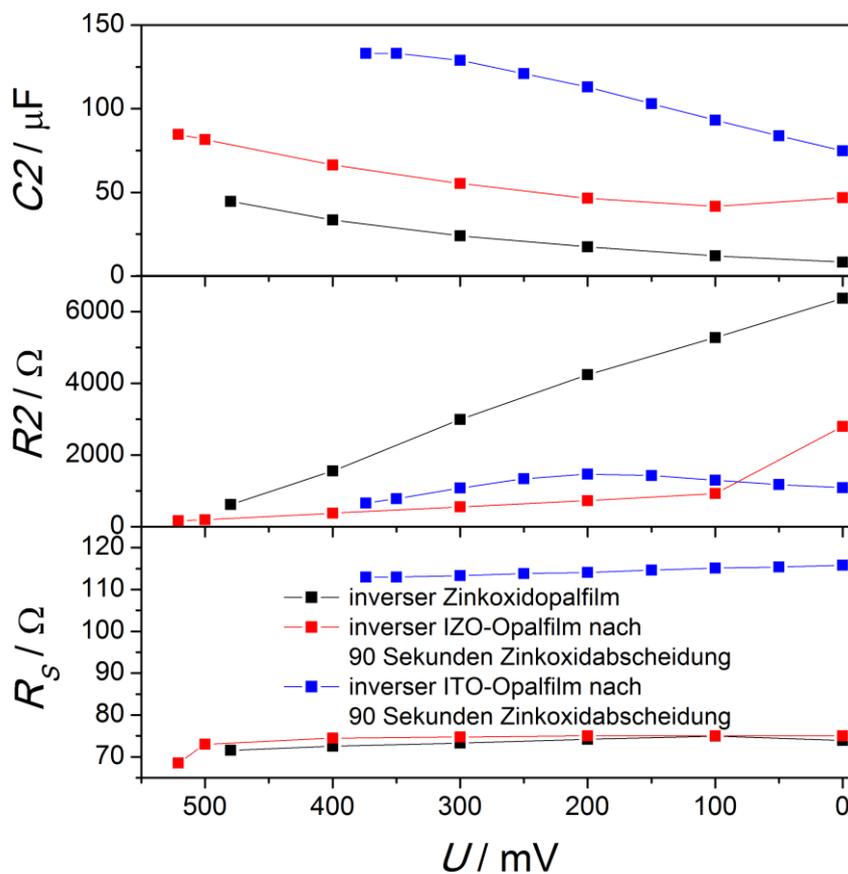


Abbildung 4-106. Abhängigkeit der Kapazität C_2 und des Widerstandes R_2 des zweiten Halbkreises und des Serienwiderstandes R_s eines inversen Zinkoxidopalfilms ohne weitere Zinkoxidabscheidung sowie der inversen IZO- bzw. ITO-Opalfilme nach jeweils 90 Sekunden Zinkoxidabscheidung vom Potential.

Dieses Ergebnis steht zunächst im Konflikt mit der sehr hohen Elektronensammeleffizienz η_{coll} . Dies lässt sich dadurch erklären, dass bei dieser Messung anscheinend nur der halbleitende Teil der Zelle gemessen wird, also nur das Zinkoxid und nicht das ITO,

und nicht der gesamte inverse Opalfilm, wie bei dem inversen Zinkoxid und IZO-Opalfilm mit Zinkoxidschicht.

Somit lässt sich letztendlich feststellen, dass der Elektronentransport durch Diffusion in belichteten Halbleitern effizienter ist als der Ladungsfluss in einem nicht ausreichend leitfähigen Leiter, wie es im ITO der Fall ist. Durch diesen Effekt werden die Solarzellen letztendlich sogar weniger leistungsfähig.

Zudem zeigte sich, dass die Methodik der IMPS- und IMVS-Messung auf farbstoffsensibilisierte Solarzellen mit mesoporösem ITO bzw. inversem ITO-Opalfilm zwar anwendbar ist, die erhaltenen Ergebnisse jedoch nicht wie gewohnt die komplette Photoanode darstellen, sondern nur den halbleitenden Anteil (Zinkoxid). Dadurch ist die Aussagekraft der Elektronensammeleffizienz η_{coll} nicht mehr gegeben, da die Messung nur ein Teil des Transportweges der Elektronen betrifft und nicht den vollständigen Transportweg durch den Film, wie es für diesen Wert nötig ist. Dieser fehlende Anteil des Elektronentransports spiegelt sich jedoch in dem deutlich erhöhten Serienwiderstand R_S der Solarzelle wider.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden unterschiedliche poröse TCO-Materialien als Rückkontakt in farbstoffsensibilisierten Solarzellen untersucht. Dazu wurden diese elektrochemisch mit Zinkoxidschichten modifiziert und nach anschließender Farbstoffsensibilisierung hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit als Photoanode in Farbstoffsolarzellen untersucht.

Zunächst wurden in Kapitel 4.1 makroporöse Netzwerke aus elektrogesponnenen ITO- und ATO-Nanofasern als Rückkontakt verwendet. Auf diese wurden eine kompakte Sperrschicht und eine nanoporöse Schicht aus Zinkoxid abgeschieden. Die Abscheidung der kompakten Schicht war, wie die TEM-Untersuchungen zeigten, nur auf den ITO-Nanofasern möglich, jedoch nicht auf den ATO-Nanofasern. Auch die ITO-Nanofasern mit kompakter und nanoporöser Zinkoxidschicht stellten sich im Vergleich zu identisch abgeschiedenen Zinkoxidfilmen ohne Nanofasern als weniger leistungsfähig heraus. Hierbei betrug der Wirkungsgrad 2,4 % anstatt 3,0 %. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu vorher berichteten Ergebnissen an nanopartikulären Titandioxidfilmen, bei denen durch ATO-Nanofasern eine Steigerung des Wirkungsgrades erzielt wurde [110]. Der Grund dafür liegt darin, dass die nanopartikulären Titandioxidfilmen im Vergleich zum elektrochemisch abgeschiedenen Zinkoxid über viele Korngrenzen verfügen und somit eine wesentlich geringere Elektronenmobilität aufweisen, wodurch die Nanofasern bei diesen einen positiven Effekt entfalten können. Die Ursache für den geringeren Wirkungsgrad der Zinkoxidfilme mit ITO-Nanofasern konnte bei der Untersuchung der elektronischen Eigenschaften mittels IMPS und IMVS gefunden werden: Die Transportzeit der Elektronen in den Zellen mit ITO-Nanofasern war um den Faktor fünf höher als bei Zellen ohne Nanofasern. Diese Verlangsamung des Elektronentransports zeigt, dass der Elektronentransport durch die TCO-Nanofasern in den Zinkoxidfilmen entgegen der Intention nicht verbessert werden konnte, sondern gestört wird. Zurückgeführt wird dieses darauf, dass die Zinkoxidfilme infolge der elektrochemischen Abscheidung einkristallin sind, und somit nur wenige Korngrenzen besitzen, wodurch das Zinkoxid bereits hervorragende Eigenschaften für den Elektronentransport besitzt. In Anwesenheit der Nanofasern entstehen hingegen Korngrenzen, da die Zinkoxidkristalle kreisrund von den Nanofasern aus und somit teilweise gegeneinander wachsen. Zudem ist die Orientierung der Nanofasern waagrecht zum Substrat,

wodurch der Elektronentransport verzögert wird. Wären diese hingegen perpendicular, wie es zum Beispiel bei Nanostäben der Fall ist, könnte vermutlich ein positiver Effekt beim Elektronentransport erzielt werden.

Die in Kapitel 4.2 untersuchten mesoporösen ITO-Filme bieten im Gegensatz zu den TCO-Nanofasern ein dreidimensional regelmäßiges Netzwerk. Allerdings sind die Porendurchmesser mit 20 bis 25 nm bzw. 35 bis 45 nm deutlich geringer als bei den makroporösen Geflechten aus TCO-Nanofasern, dafür bieten die Filme eine hohe Oberfläche (410 bzw. 496 m² cm⁻³ [117]). Aufgrund der relativ kleinen Poren war nur eine sehr kurze Zinkoxidabscheidung möglich, wodurch das ITO nicht vollständig mit einer dichten Zinkoxidschicht beschichtet werden konnte, ohne dass es zu einer Verstopfung der Poren oder ihrer Öffnungen kam. Bei den Filmen mit größeren Poren konnte die Zinkoxidabscheidung etwas länger durchgeführt werden. Folglich war die Menge an abgeschiedenem Zinkoxid höher, dadurch die Bedeckung des ITOs etwas höher, wodurch die Leerlaufspannung höher ausfiel und ein Wirkungsgrad η von 0,28 % gegenüber 0,22 % erzielt werden konnte.

Die sukzessive Erhöhung der Schichtdicke der großporigen ITO-Filme durch mehrfaches Tauchbeschichten führte zu einer Steigerung des Wirkungsgrades η auf 0,54 %. Jedoch traten beim mehrfachen Beschichten Probleme auf: Die zuerst abgeschiedenen ITO-Schichten wurden beim folgenden Beschichtungsvorgang angelöst, wodurch die Schichtdicke vermindert wurde. Zudem war die Entfernung des Blockcopolymers aus den mesoporösen Filmen unvollständig.

Den größten Verlust stellt in diesen Zellen die Rückreaktion der photogenerierten Elektronen mit dem Elektrolyten an nicht beschichteten Teilen der ITO-Oberfläche dar. Dadurch werden die Leerlaufspannung U_{OC} und der Füllfaktor FF merklich vermindert. Ein weiterer Faktor, der Einfluss auf diese Parameter hat, ist der Serienwiderstand der Zelle, der typischerweise durch den Rückkontakt, also das kompakte ITO des ITO/Glas-Substrats bestimmt wird, aber bei diesen Zellen um die Leitfähigkeit der mesoporösen ITO-Schicht erhöht wird, die im Vergleich recht gering ist. Wird die Leitfähigkeit des mesoporösen ITOs durch Reduktion erhöht, verstopft das Porensystem bei der elektrochemischen Abscheidung eher, und die Wände werden nicht ausreichend mit Zinkoxid beschichtet. Folglich steigt die Rückreaktion der photogenerierten Elektronen und der Wirkungsgrad nimmt ab.

Die Ergebnisse der mesoporösen ITO-Filme zeigten, dass es notwendig ist, die Porengröße weiter zu erhöhen und gleichzeitig die Leitfähigkeit des ITOs zu erhöhen, damit zum einen eine dicht abgeschiedene Zinkoxidschicht erhalten und zum anderen der Serienwiderstand R_S der Zelle gesenkt werden kann. Die Erzeugung größerer Poren über den Dip-Coating-Prozess ist aber nicht möglich, da zurzeit kein Blockcopolymer ver-

füßbar ist, das größere Poren ermöglicht. Eine Alternative ist die Infiltration eines harten Templats mit einem TCO-Material.

Als hartes Templat dienten Opalfilme aus Polystyrol-Mikrosphären, die über einen EISA-Prozess erhalten wurden. Die Herstellungsbedingungen und die Reproduzierbarkeit dieser Opalfilme wurden in Kapitel 4.3.1 untersucht. Die Opalfilme erwiesen sich dabei als gut reproduzierbar.

Da die Infiltration des Opals mit einem TCO-Material durch elektrochemische Abscheidung erfolgen sollte, wurde zunächst die elektrochemische Abscheidung von AZO, IZO und ITO auf flachen Substraten in Kapitel 4.3.2 untersucht.

Die elektrochemische Abscheidung mit Aluminium bzw. Indium dotierter Zinkoxidfilme erwies sich als möglich. Dies wurde über UV-Vis-Spektroskopie anhand des Anstiegs der Bandlücke von 3,28 eV auf 3,30 bzw. 3,39 eV, welcher durch den Burstein-Moss-Effekt verursacht wird, und durch Mott-Schottky-Messungen anhand der Erhöhung der Dotierungsgrade von $3,1 \cdot 10^{17}$ auf $5,0 \cdot 10^{18}$ bzw. $1,8 \cdot 10^{20}$ auf $1,3 \cdot 10^{21}$ eindeutig nachgewiesen. Bei der Abscheidung von AZO kam es bei höheren Aluminiumgehalten in der Abscheidungslösung aufgrund des geringeren Löslichkeitsprodukts des Aluminiumhydroxids gegenüber Zinkhydroxid zur Ausbildung einer Deckschicht aus Aluminiumhydroxid. Bei der IZO-Abscheidung konnten die Zinkoxidkristalle maximal mit ~ 2 at.% Indium dotiert werden. Weiteres Indium wurde, ähnlich zur Deckschicht bei den AZO-Filmen, in Form zinkdotierter Indiumhydroxid-Nanopartikel auf dem Film abgeschieden.

Die elektrochemische Abscheidung von ITO wurde mittels der Methode von Kovtyukhova *et al.* [63] durchgeführt. Die Zinngehalte der ITO-Filme ließen sich unter Verwendung von EDXS, LA-ICP-MS und XPS nicht exakt bestimmen; je nach Methode lag der Zinngehalt zwischen 2 und 22 at.%. Die Bandlücke der Filme fiel mit 3,66 eV geringer aus als die von Kovtyukhova *et al.* ermittelte (3,88 eV) oder die des ITO/Glas-Substrats (3,97 eV). Der über die Mott-Schottky-Messungen bestimmte Dotierungsgrad von ca. 20^{21} cm^{-3} wurde jedoch in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten für ITO [18] gefunden, welches auf eine erfolgreiche Dotierung hindeutet.

Da sich in allen drei untersuchten Fällen die elektrochemische Abscheidung eines TCOs als erfolgreich zeigte, wurden diese in die Opalfilme abgeschieden. Die elektrochemische Abscheidung von AZO in den Opalfilm brachte nicht überwindbare Probleme mit sich. Infolge des Schichtdickengradienten der Opalfilme kam es zu einer uneinheitlichen Abscheidung des Aluminiums. Im oberen, sehr dünnen Bereich des Opalfilms bildete sich eine Schicht mit hohem Aluminiumgehalt und erst im unteren Bereich, mit hoher Schichtdicke stellte sich der erwartete Aluminiumgehalt von ~ 1 at.% ein. Dies konnte weder durch die Verwendung nicht modifizierter Polystyrolkugeln noch durch

die Abscheidung bei negativerem Potential, also höherer Hydroxidproduktion und damit schnellerer Abscheidung, umgangen werden.

Bei der elektrochemischen Abscheidung von IZO hingegen wurden großflächig intakte inverse Opalfilme mit guten photonischen Eigenschaften, hoher Kristallinität und einem ähnlichen Indiumgehalt wie bei den kompakten IZO-Filmen erhalten. Jedoch wurde das Gerüst des inversen Opals porös, und eine Deckschicht aus Indiumoxid-Nanopartikeln legte sich auf dem inversen Opal nieder. Die Schichtdicke des inversen Opals betrug nach einer Abscheidungsdauer von zehn Minuten ungefähr 3,5 μm .

Die elektrochemische Abscheidung inverser ITO-Opalfilme erwies sich ebenfalls als prinzipiell möglich, jedoch ist auch diese mit einigen Problemen behaftet. Zunächst erwiesen sich die Opalfilme in der bei den kompakten Filmen verwendeten wässrigen Abscheidungslösung als nicht stabil und blättern ab. Wurden stattdessen Opalfilme aus nicht-modifizierten Polystyrolkugeln verwendet, wurden die Polystyrolkugeln nur von einer dünnen ITO-Schicht ummantelt. Durch die Verwendung einer ethanolisch-wässrigen Lösung, wie bei der Abscheidung der AZO und IZO-Schichten, war es möglich, die Stabilität der Opalfilme zu gewährleisten. Jedoch fielen aus dieser Lösung ITO-Nanopartikel aus, die sich, wie bei den inversen IZO-Opalfilmen, auf der Oberfläche des Opalfilms ablegten. Da im Gegensatz zu der AZO- und IZO-Abscheidung nicht schon das Oxid, sondern die Hydroxide des ITOs abgeschieden wurden, schrumpfte das Gerüst sehr stark zusammen (~30 %), wobei sich der Abstand der Hohlräume von 230 nm auf 160 bis 170 nm verringerte und Kanäle im inversen ITO-Opalfilm entstanden. Die Schichtdicke des inversen ITO-Opalfilms betrug nach zehn Minuten Abscheidungsdauer ca. 2 μm .

Es konnten somit inverse Opale aus IZO und ITO hergestellt werden, die nicht nur höhere Porendurchmesser als die mesoporösen ITO-Filme, sondern auch eine wesentlich höhere Schichtdicke aufwiesen. In einem ersten Versuch wurde in diese jeweils über 90 Sekunden Zinkoxid abgeschieden und ihre Eigenschaften in farbstoffsensibilisierten Solarzellen mit einem inversen Zinkoxidopalfilm verglichen. Mit diesen inversen TCO-Opalfilmen als Rückkontakte konnten, nach Abscheidung einer kompakten Zinkoxidschicht auf den Porenwänden und der Farbstoffsensibilisierung, Wirkungsgrade von 0,76 % (inverse IZO-Opalfilme) bzw. 0,15 % (inverse ITO-Opalfilme) erzielt werden. Anhand der unterschiedlichen TCO-Materialien und deren unterschiedlicher Leitfähigkeit konnte gezeigt werden, dass der Elektronentransport durch Diffusion in einem beleuchteten Halbleiter (IZO) effizienter ist als der Ladungsfluss in einem nicht ausreichend leitfähigen Leiter (ITO), wodurch die Effektivität der Solarzellen letztendlich abnimmt.

Mögliche Verbesserungsansätze der inversen Opalfilme aus ITO bzw. IZO in Hinblick auf ihre Leistungsfähigkeit in farbstoffsensibilisierten Solarzellen werden im Folgenden diskutiert. So ist eine Erhöhung der Leitfähigkeit durch genaueres Einstellen des Dotierungsgrades nötig. Auch könnte diese Erhöhung durch eine Reduktion des Films im

Stickstoffstrom, wodurch Sauerstoff-Fehlstellen geschaffen werden, erfolgen. Ein weiterer wichtiger Punkt wäre die Verhinderung des Ausfalls der Indiumoxid-Nanopartikel durch die Verwendung eines zu Ethanol alternativen Lösungsmittels, wobei der Opalfilm in dem Lösungsmittel stabil und ein ungehinderter Verlauf der elektrochemischen Abscheidung möglich sein müssen.

Des Weiteren ist die Wahl der Abscheidungsmethode in dem inversen Opal zu überdenken. Da bei dem aus der chloridhaltigen Lösung abgeschiedenen Zinkoxid der Dotierungsgrad und damit vermutlich auch die Leitfähigkeit hoch ist, wäre die elektrochemische Abscheidung aus nitrathaltiger Lösung besser geeignet. Eine weitere Alternative wäre die Abscheidung aus der wässrig-ethanolischen Lösung, wodurch dichtere Filme erhalten werden können. Durch den dichteren und weniger leitfähigen Zinkoxidfilm könnte die Rückreaktion vom Zinkoxid zum Redoxelektrolyten weiter herabgesetzt werden.

Um dickere Opalfilme zu erhalten, wäre darüber hinaus eine längere Dauer der elektrochemischen Abscheidung notwendig. Dazu müsste die Schichtdicke der Opalfilme weiter optimiert und der Schichtdickengradient verringert werden, so dass der Opalfilm während der elektrochemischen Abscheidung nicht instabil wird und abreißt. Somit könnte die Oberfläche zur Farbstoffadsorption weiter gesteigert werden. Ebenfalls interessant wäre eine Modifikation des von Schlettwein *et al.* vorgestellten Ansatzes, in dem in einen inversen Zinkoxidopal poröses Zinkoxid abgeschieden wird [192], jedoch unter Verwendung der in dieser Arbeit hergestellten inversen TCO-Opale. Damit könnte eine wesentlich größere Oberfläche erschaffen und der Wirkungsgrad erhöht werden.

Ein weiterer bisher außer Acht gelassener Faktor wäre der Durchmesser der Hohlräume, über den Einsatz größerer bzw. kleiner Polystyrolkugeln, also der reflektierten bzw. hindurchgelassenen Wellenlänge, auf die Leistungsfähigkeit der farbstoffsensibilisierten Solarzellen, wodurch unter Umständen eine verbesserte Lichtausbeute (*light harvesting*) erzielt werden könnte [134].

Zusammenfassend konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass poröse TCO-Materialien elektrochemisch mit Zinkoxid beschichtet und nach Farbstoffsensibilisierung als Photoanode in farbstoffsensibilisierten Solarzellen genutzt werden können. Dabei zeigte sich jedoch, dass im Fall der TCO-Nanofasern die parallele Orientierung der Fasern zum Substrat bzw. im Fall der mesoporösen ITO-Filme die Porengröße nicht ausreichend groß war, um eine vollständige elektrochemische Beschichtung mit Zinkoxid zu ermöglichen, wodurch es zu deutlichen Verlusten photogenerierter Elektronen kam. Zudem schlägt sich die Leitfähigkeit des porösen TCOs im Serienwiderstand nieder, was die Effizienz ebenfalls deutlich mindert. Zukünftig könnten die inversen TCO-Opalfilme durch Optimierung der bereits oben angesprochenen Parameter, wie Schichtdicke und insbesondere Leitfähigkeit, eine deutliche Leistungssteigerung infolge einer längeren Zinkoxidabscheidung sowie einer besseren Beschichtung mit Zinkoxid durch

die Abscheidung aus nitrathaltiger Lösung bewirken. Aufgrund der starken Lichtstreuung der inversen Opale im sichtbaren Bereich des Lichtes könnten diese zudem für eine verbesserte Lichtausbeute in DSSCs sorgen.

6 Literaturverzeichnis

- [1] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Chem. Rev.* 110 (2010) 6595-6663.
- [2] A. Yella, H.-W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, M. K. Nazeeruddin, E. W.-G. Diao, C.-Y. Yeh, S. M. Zakeerudin, M. Grätzel, *Science* 334 (2011) 629-634.
- [3] L. Grinis, A. Ofir, S. Dor, S. Yahav, A. Zaban, *Irl. J. Chem.* 48 (2008) 269-275.
- [4] S. Chappel, L. Grinis, A. Ofir, A. Zaban, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 1643-1647.
- [5] T. Oekermann, T. Yoshida, H. Minoura, K. G. U. Wijayantha, L. M. Peter, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 8364-8370.
- [6] T. Yoshida, M. Iwaya, H. Ando, T. Oekermann, K. Nonomura, D. Schlettwein, D. Wöhrle, H. Minoura, *Chem. Commun.* 4 (2004) 400-401.
- [7] K.-S. Choi, H. C. Lichtenegger, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 12402-12403.
- [8] E. Michaelis, D. Wöhrle, J. Rathaushy, M. Wark, *Thin Solid Films* 497 (2006) 163-169.
- [9] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 4. Auflage, de Gruyter, Berlin, 1999.
- [10] Römpp Chemie Lexikon, Version 2.00, Thieme Verlag, Stuttgart, 1995.
- [11] C. H. Hamann, W. Vielstrich, *Elektrochemie*, 3. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
- [12] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, de Gruyter, Berlin, 2007.
- [13] M. Lorenz, R. Johné, H. P. D. Schenk, S. I. Borenstain, A. Schön, C. Bekeny, T. Voß, J. Gutowski, T. Nobis, H. Hochmuth, J. Lenzner, M. Grundmann, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 243510.
- [14] C. Klingshirn, M. Grundmann, A. Hoffmann, B. Meyer, A. Waag, *Physik Journal* 5 (2006) 33-39.
- [15] T. Shiosaki, M. Adachi, A. Kawabata, *Thin Solid Films* 96 (1982) 129-140.
- [16] S. Saito, M. Miyayama, M. Koumoto, H. Yanagida, *J. Am Ceram. Soc.* 68 (1985) 40-43.
- [17] M. Barbeni, E. Pramauro, E. Pelizzetti, E. Borgarello, N. Serpone, *Chemosphere* 14 (1985) 195-208.
- [18] D. S. Ginley, *Handbook of Transparent Conductors*, Springer, New York, 2010.
- [19] D. M. Bagnall, Y. F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, S. Koyama, M. Y. Shen, T. Goto, *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 2230-2232.

- [20] E. M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films* 348 (1999) 165-172.
- [21] M. Purcia, E. Budianu, E. Rusu, M. Danila, R. Gavrilă, *Thin Solid Films* 403-404 (2002) 485-488.
- [22] A. Yamada, S. Sang, M. Konagai, *Appl. Surf. Sci.* 112 (1997) 216-222.
- [23] J. D. Ye, S. L. Gu, F. Qin, S. M. Zhu, S. M. Liu, X. Zhou, W. Liu, L.Q. Hu, R. Zhang, Y. Shi, Y. D. Zheng, Y. D. Ye, *Appl. Phys. A* 81 (2005) 809-812.
- [24] M. N. Kamalasanan, S. Chandra, *Thin Solid Films* 288 (1996) 112-115.
- [25] T. Saeed, P. O'Brien, *Thin Solid Films* 271 (1995) 35-38.
- [26] P. Nunes, B. Fernandes, E. Fortunato, P. Vilarinho, R. Martins, *Thin Solid Films* 337 (1999) 176-179.
- [27] M. Izaki, T. Omi, *J Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1949-1952.
- [28] U. Müller *Anorganische Strukturchemie*, 3. Auflage, Teubner, Stuttgart, 1996.
- [29] J. Winkler, *Titandioxid*, Vincentz Network, Hannover, 2003.
- [30] K. Badeker, *Ann. Phys. (Leipzig)* 22 (1907) 749-754.
- [31] R. G. Gordon, *MRS Bulletin* 25 (2000) 52-57.
- [32] C. A. Hoel, T. O. Mason, J.-F. Gaillard, K. R. Poepelmeier, *Chem. Mater.* 22 (2010) 3569–3579.
- [33] A. Takagi, K. Nomura, H. Ohta, H. Yanagia, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono *Thin Solid Films* 486 (2005) 38–41.
- [34] A. J. Leenheer, J. D. Perkins, M. F. A. M. van Hest, J. J. Berry, R. P. O'Hayre, D. S. Ginley, *Phys. Rev. B* 77 (2008) 115215.
- [35] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 3. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
- [36] M. Paunovic, M. Schlesinger, *Fundamentals of electrochemical deposition*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2006.
- [37] N. Kanani, *Galvanotechnik*, Carl Hanser Verlag, München, 2000.
- [38] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, New York, 2001.
- [39] M. Izaki, T. Omi, *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996) 2439-2440.
- [40] S. Peulon, D. Lincot, *Adv. Mater.* 8 (1996) 166-170.
- [41] T. Yoshida, K. Terada, D. Schlettwein, T. Oekermann, T. Sugiura, H. Minoura, *Adv. Mater.* 12 (2000) 1214-1217.
- [42] T. Yoshida, T. Pauporte, D. Lincot, T. Oekermann, H. Minoura, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2001) C608-C615.
- [43] Y. Yang, H. Yan, Z. Fu, B. Yang, J. Zuo, S. Fu, *Solid State Comm.* 139 (2006) 218–221.
- [44] M. Minnermann, *Farbstoffsensibilisierte p-n- Solarzellen auf Basis von elektrochemisch abgeschiedenem porösen ZnO als n-Halbleiter und CuSCN als p-Halbleiter*, Diplomarbeit, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, 2008.

- [45] G.-R. Li, D.-L. Qu, W.-X. Zhao, Y.-X. Tong, *Electrochem. Comm.* 9 (2007) 1661–1666.
- [46] M. Abid, J.-P. Abid, J.-P. Ansermeta, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) D138–D142.
- [47] J. B. Cui, U. J. Gibson, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 133108.
- [48] E. Matei, I. Enculescu, V. Vasilache, C. M. Teodorescu, *Phys. Status Solidi A* 207 (2010) 2517–2522.
- [49] M. A. Thomas, J. B. Cui, *J. Phys. Chem. Lett.* 1 (2010) 1090–1094.
- [50] C. J. Lan, H. Y. Cheng, R. J. Chung, J. H. Li, K. F. Kao, T. S. Chinz, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) D117–D121.
- [51] J. Rousset, E. Saucedo, D. Lincot, *Chem. Mater.* 21 (2009) 534–540.
- [52] T. Tchelidze, E. Chikoidze, O. Gorochoy, P. Galtier, *Thin Solid Films* 515 (2007) 8744–8747.
- [53] E. Chikoidze, M. Nolan, M. Modreanu, V. Sallet, P. Galtier, *Thin Solid Films* 516 (2008) 8146–8149.
- [54] J. B. Cui, Y. C. Soo, T. P. Chen, U. J. Gibson, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 4475–4479.
- [55] X. Han, K. Han, M. Tao, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) H593–H597.
- [56] M. Kemell, F. Dartigues, M. Ritalaa, M. Leskelä, *Thin Solid Films* 434 (2003) 20–23.
- [57] G. Machado, D. N. Guerra, D. Leinen, J. R. Ramos-Barrado, R. E. Marotti, E. A. Dalchiale, *Thin Solid Films* 490 (2005) 124–131.
- [58] M. Berruet, M. Vázquez, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 13 (2010) 239–244.
- [59] V. Donderis, J. Orozco, J. Cembrero, J. Curiel-Esparza, L. C. Damonte, M. A. Hernández-Fenollosa, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 10 (2010) 1387–1392.
- [60] S. T. Chang, I. C. Leu, M. H. Hon, *Electrochem. Solid State Lett.* 5 (2002) C71–C74.
- [61] W. H. Ho, S. K. Yen, *Thin Solid Films* 498 (2006) 80–84.
- [62] R. Sharma, R. S. Mane, S.-K. Min, S.-H. Han, *J. Alloy Comp.* 479 (2009) 840–843.
- [63] N. I. Kovtyukhova, T. E. Mallouk, *Chem. Mater.* 22 (2010) 4939–4949.
- [64] E. S. Sarkisov, R. A. Lidin, E. B. Krymskaya, *Inorg. Mater.* 6 (1970) 281–283.
- [65] H. Gerischer, H. Tributsch, *Berichte Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 72 (1968) 437–445.
- [66] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* 353 (1991) 737–740.
- [67] S. Ito, M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, P. Péchy, P. Comte, M. Grätzel, T. Mizuno, A. Tanaka, T. Koyanagi, *Int. J. Photoenergy* 2009 (2009) 517609.
- [68] Y. Tachiabana, J. E. Moser, M. Grätzel, D. R. Klug, J. R. Durrant, *J. Phys. Chem. B* 100 (1996) 20056–20062.
- [69] T. Hannappel, B. Burfeindt, W. Storck, F. Willig, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 6799–6802.

- [70] R. J. Ellington, J. B. Asbury, S. Ferrere, H. N. Ghosh, J. R. Sprague, T. Lian, A. J. Nozik, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 6455-6458.
- [71] T. A. Heimer, E. J. Heilweil, C. A. Bignozzi, G. J. Meyer, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 4256-4262.
- [72] J. B. Asbury, E. Hao, Y. Wany, H. N. Ghosh, T. Lian, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 4545-4557.
- [73] S. A. Haque, Y. Tachibana, D. R. Klug, J. R. Durrant, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 1745-1749.
- [74] Y. Tachibana, S. A. Haque, I. P. Mercer, J. R. Durrant, D. R. Klug, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 1198-1205.
- [75] S. A. Haque, Y. Tachibana, R. L. Willis, J. E. Moser, M. Grätzel, D. R. Klug, J. R. Durrant, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 538-547.
- [76] A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.* 33 (2000) 269-277.
- [77] J. S. Salafsky, W. H. Lubberhuizen, E. van Faassen, R. E. I. Schropp, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 766-769.
- [78] K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Coord. Chem. Rev.* 177 (1998) 347-414.
- [79] M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.*, 42 (2009) 1788-1798.
- [80] K. Westermark, H. Rensmo, A. C. Lees, J. G. Vos, H. Siegbahn, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 10108-10113.
- [81] M. K. Nazeeruddin, P. Liska, J. Moser, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *Helv. chim. Acta* 73 (1990) 1788-1803.
- [82] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humpbry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 6382-6390.
- [83] M. K. Nazeeruddin, P. Péchy, M. Grätzel, *Chem. Commun.* 18 (1997) 1705-1706.
- [84] M. K. Nazeeruddin, F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, G. Viscardi, P. Liska, S. Ito, B. Takeru, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 16835-16847.
- [85] P. Wang, B. Wenger, R. Humphry-Baker, J.-E. Moser, J. Teuscher, W. Kantlehner, J. Mezger, E. V. Stoyanov, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 6850-6856.
- [86] U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. Moser, F. Welssörtel, J. Salbeck, H. Spreitzer, M. Grätzel, *Nature* 395 (1998) 583-585.
- [87] W.H. Howie, J.E. Harris, J.R. Jennings, L.M. Peter, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell.* 91 (2007) 424-426.
- [88] M. Matsumoto, H. Miyazaki, K. Matsuhiro, Y. Kumashiro, Y. Takaoka, *Solid State Ionics* 89 (1996) 263-267.
- [89] W. Kubo, K. Murakoshi, T. Kitamura, Y. Wada, K. Hanabusa, H. Shirai, S. Yanagida, *Chem. Lett.* 27 (1998) 1241-1242.
- [90] B. O'Regan, D. T. Schwartz, *J. Appl. Phys.* 80 (1996) 4749-4754.
- [91] G. R. R. A. Kumara, A. Konno, G.K.R. Senadeera, P.V.V. Jayaweera, D. B. R. A. De Silva, K. Tennakone, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell.* 69 (2001) 195-199.

- [92] K. Tennakone, G. R. R. A. Kumara, A. R. Kumarasinghe, K. G. U. Wijayantha, A. R. Sirimanne, *Semicond. Sci. Technol.* 10 (1995) 1689-1693.
- [93] G. R. A. Kumara, A. Konno, K. Shiratsuchi, J. Tsukahara, K. Tennakone, *Chem. Mater.* 14 (2002) 954-955.
- [94] T. Yoshida, T. Pauporté, D. Lincot, T. Oekermann, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) C608-C615.
- [95] T. Yoshida, J. Zhang, D. Komatsu, S. Sawatani, H. Minoura, T. Pauporté, D. Lincot, T. Oekermann, D. Schlettwein, H. Tada, D. Wöhrle, K. Funabiki, M. Matsui, H. Miura, H. Yanagi, *Adv. Funct. Mater.* 19 (2009) 17-43.
- [96] D. Fattakhova-Rohlfing, T. Brezesinski, J. Rathouský, A. Feldhoff, T. Oekermann, M. Wark, B. M. Smarsly, *Adv. Mater.* 18 (2006) 2980-2983.
- [97] B. C. O'Regan, J. R. Durrant, *Accounts Chem. Res.* 42 (2009) 1799-1808.
- [98] Reference Solar Spectral Irradiance: ASTM G-173, <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/ASTMG173/ASTMG173.html>, Stand 10.12.2012.
- [99] E. Barsoukov, J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy – Theory, Experiment and Applications*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2005.
- [100] V. F. Lvovich, *Impedance Spectroscopy – Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena*, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2012.
- [101] M. E. Orazem, B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2008.
- [102] zView, Version 3.1, Scribner Associates Inc., 2007.
- [103] J. Halme, P. Vahermaa, K. Miettunen, P. Lund, *Adv. Mater.* 22 (2010) E210-E234.
- [104] J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, F. Fabregat-Santiago, A. Compte, *Electrochem. Comm.* 1 (1999) 429-435.
- [105] A. C. Fisher, L. M. Peter, E.A. Ponomarev, A. B. Walker, K. G. U. Wijayantha, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 949-958.
- [106] F. Fabregat-Santiago, G. Garcia Belmonte, J. Bisquert, A. Zaban, P. Salvador, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 334-339.
- [107] G. A. Ozin, A. C. Arsenault, L. Cademartiri, *Nanochemistry: A Chemical Approach to Nanomaterials*, 2nd. Edition, RSC Publishing, 2009.
- [108] J. Gatford, *A diagram of the electrospinning process showing the onset of instability*, The New Zealand Institute for Plant and Food Research Ltd, 2008.
- [109] R. Ostermann, *Design and physico-chemical characterization of nanowires and multicomponent metal oxide films with tailored mesostructure and crystallinity*, Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen, 2010.
- [110] R. Ostermann, R. Zieba, M. Rudolph, D. Schlettwein, B. M. Smarsly, *Chem. Commun.* 47 (2011) 12119-12121.
- [111] F. Iskandar, A. B. Suryamas, M. Kawabe, M. M. Munir, K. Okuyama, T. Taro, T. Nishitani, *Jpn. J. Appl. Phys.* 49 (2010) 010213.
- [112] P. J. Cameron, L. M. Peter, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 14394-14400.

- [113] H. Yang, A. Kuperman, N. Coombs, S. Mamiche-Afara, G. A. Ozin, *Nature* 379 (1996) 703-705.
- [114] C. J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, H. Fan *Adv. Mater.* 11 (1999) 579-585.
- [115] D. Zhao, P. Yang, D. I. Margolese, G. D. Stucky, *Chem. Commun.* 22 (1998) 2499-2510.
- [116] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6024-6036.
- [117] T. von Graberg, P. Hartmann, A. Rein, S. Gross, B. Seelandt, C. Röger, R. Rieba, A. Traut, M. Wark, J. Janek, B. M. Smarsly, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 12 (2011) 025005.
- [118] D. Grosso, F. Cagnol, G. J. de A. A. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, H. Amenitsch, A. Brunet-Bruneau, A. Bourgeois, C. Sanchez, *Adv. Funct. Mater.* 14 (2004) 309-322.
- [119] S. Frasca, T. von Graberg, J. J. Feng, A. Thomas, B. M. Smarsly, I. M. Weidinger, F.W. Scheller, P. Hildebrandt, U. Wollenberger, *ChemCatChem* 2 (2010) 839-845.
- [120] M. Groenewolt, T. Brezesinski, H. Schlaad, M. Antonietti, P. W. Groh, B. Iván, *Adv. Mater.* 17 (2005) 1158-1162.
- [121] T. von Graberg, *Mesostrukturierte transparente leitfähige Oxide: Synthese, Charakterisierung und Anwendungen*, Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen, 2012.
- [122] B. Seelandt, *Elektrochromes Verhalten von Preußisch Blau in geordnet-mesoporösen leitfähigen Dünnschichtfilmen*, Dissertation, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, 2011.
- [123] J. D. Joannopoulos, S. G. Johnson, J. N. Winn, R. D. Meade, *Photonic Crystals – Molding the Flow of Light*, 2. Auflage, Princeton University Press, Princeton Oxford, 2008.
- [124] D. J. Norris, E. G. Arlinghaus, L. Meng, R. Heiny, L. E. Scriven, *Adv. Mater.* 16 (2004) 1393-1399.
- [125] L. K. Teh, N. K. Tan, C. C. Wong, S. Li, *Appl. Phys. A* 81 (2005) 1399-1404.
- [126] E. Adachi, A. S. Dimitrov, K. Nagayamazo, *Langmuir* 11 (1995) 1057-1060.
- [127] E. Rio, A. Daerr, F. Lequeux, L. Limat, *Langmuir* 22 (2006) 3186-3191.
- [128] N. R. Thomson, C. L. Bower, D. W. McComb, *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 2500-2505.
- [129] S. Kedia, R. Vijaya, A.K. Ray, S. Sinha, *Opt. Mater.* 33 (2011) 466-474.
- [130] Y. Cao, Y. Wang, Y. Zhu, H. Chen, Z. Li, J. Ding, Y. Chi, *Superlattice. Microst.* 40 (2006) 155-160.
- [131] B. H. Juárez, P. D. García, D. Golmayo, A. Blanco, C. López, *Adv. Mater.* 17 (2005) 2761-2765.
- [132] L. Liu, S. K. Karuturi, L. T. Su, A. I. Y. Tok, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 209-215.
- [133] T. Sumida, Y. Wada, T. Kitamura, S. Yanagida, *Chem. Lett.* 30 (2001) 38-39.

- [134] Z. Yang, S. Gao, W. Li, V. Vlasko-Vlasov, U. Welp, W.-K. Kwok, T. Xu, *Appl. Mater. Interfaces* 3 (2011) 1101–1108.
- [135] Dyesol Produktkatalog März 2011, <http://www.dyesol.com/download/Catalogue.pdf>, Stand 19.12.2012.
- [136] R. Beranek, H. Kisch, *Photochem. Photobiol. Sci.* 7 (2008) 40–748.
- [137] J. S. Becker, *Inorganic Mass Spectrometry*, John Wiley & Sons, Chichester, England, 2007.
- [138] D. A. Shirley, *Phys. Rev. B* 5 (1972) 4709–4714.
- [139] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, G. E. Muilenberg, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Co., Physical Electronics Division, Eden Prairie, MN, USA, 1979.
- [140] N. Ashkenov, B. N. Mbenkum, C. Bundesmann, V. Riede, M. Lorenz, D. Spemann, E. M. Kaidashev, A. Kasic, M. Schubert, M. Grundmann, G. Wagner, H. Neumann, V. Darakchieva, H. Arwin, B. Monemar, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 126–133.
- [141] P. A. Cox, W. R. Flavell, R. G. Egdell, *J. Solid State Chem.* 68 (1987) 340–350.
- [142] R. J. Meyer, E. Pietsch, *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie – Indium*, 8. Auflage, Verlag Chemie GmbH, Berlin, 1936.
- [143] R. Ostermann, persönliche Mitteilung (E-Mail), 15.03.2012.
- [144] W. L. Bragg, *Philos. Mag.* 39 (1920) 647–651.
- [145] K. Hara, T. Horiguchi, T. Kinoshita, K. Sayama, H. Sugihara, H. Arakawa, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 64 (2000) 115–134.
- [146] R. J. Meyer, E. Pietsch, *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie – Zink*, 8. Auflage, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1956.
- [147] E. Bellingeri, D. Marré, L. Pellegrino, *Superlattice. Microst.* 38 (2005) 446–454.
- [148] W. H. Haynes, *CRC Handbook Chemistry and Physics*, 93rd Edition, CRC Press/Taylor & Francis, Boca Raton, FL, 2012.
- [149] K. Wessels, A. Feldhoff, M. Wark, J. Rathousky, T. Oekermann, *Electrochem. Solid State Lett.* 9 (2006) C93–C96.
- [150] F. A. Grant, *Rev. Mod. Phys.* 31 (1959) 646–674.
- [151] Y.-X. Zhao, F. Buehler, J. R. Sites, I. L. Spain, *Solid State Commun.* 59 (1986) 679–682.
- [152] H. E. Swanson, R. K. Fuyat, G. M. Ugrinic., *Natl. Bur. Stand. Circular* 539 (1955) 26.
- [153] G. J. McCarthy, J. M. Welton, *Powder Diffraction* 4 (1989) 156–159.
- [154] G. Cliff, G. W. Lorimer, *J. Microsc.* 103 (1975) 203–207.
- [155] C. Boeckler, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [156] T. Pauporté, J. Rathouský, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 7639–7644.

- [157] C. Dunkel, *Präparation extrem dünner Zinkoxidfilme mittels gepulster elektrochemischer Abscheidung*, Diplomarbeit, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, 2009.
- [158] S. H. Im, M. H. Kim, O. O. Park, *Chem. Mater.* 15 (2003) 1797-1802.
- [159] Refractive index polystyrene, <http://refractiveindex.info/?group=PLASTICS&material=PS>, Stand 08.01.2013.
- [160] Refractive index air, <http://refractiveindex.info/?group=GASES&material=Air>, Stand 08.01.2013.
- [161] Umicore AZO-Produktkatalog: High Density Ceramic TOC Sputtering Targets: Aluminium Doped Zinc Oxide (AZO), http://www.thinfilmpolymers.com/Products/TechnicalData/show_datenblatt_azo.pdf, Stand 20.12.2012.
- [162] B.J. Babu, A. Maldonado, S. Velumani, R. Asomoza, *Mater. Sci. Eng. B* 174 (2010) 31–37.
- [163] A. Huczko, A. Dąbrowska, D. K. Madhup, D. P. Subedi, S. P. Chimouriya, *Phys. Status Solidi B* 247 (2010) 3035–3038.
- [164] R. M. Smith, A. E. Martell, *Critical Stability Constants, Volume 4: Inorganic Complexes*, Plenum Press, New York London, 1976.
- [165] T. Pauporté, D. Lincot, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 3345–3353.
- [166] R. J. Meyer, E. Pietsch, *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie – Aluminium Teil B*, 8. Auflage, Verlag Chemie GmbH, Berlin, 1934.
- [167] R. D. Shannon, *Acta Cryst.* A32 (1976) 751-767.
- [168] S.H. Jeong, B.N. Park, S.-B. Lee, J.-H. Boo, *Surf. Coating. Tech.* 201 (2007) 5318–5322.
- [169] H.-Q. Dai, H. Xu, Y.-N. Zhou, F. Lu, Z.-W. Fu, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012), pp 1519–1525.
- [170] S. N. Bai, T. Y. Tseng, *Thin Solid Films* 515 (2006) 872–875.
- [171] W. E.G. Hansal, B. Tury, M. Halmdienst, M. L. Varsányi, W. Kautek, *Electrochim. Acta* 52 (2006) 1145–1151.
- [172] R. K. Kumar, M. Husain, Z. H. Khan, *Dig. J Nanomater. Bios.* 6 (2011) 1317-1323.
- [173] J. S. Wellings, A. P. Samantilleke, P. Warren, S. N. Heavens, I. M. Dharmadasa, *Semicond. Sci. Technol.* 23 (2008) 125003.
- [174] M. Çopuroğlu, S. O'Brien, G. M. Crean, *Thin Solid Films* 517 (2009) 6323–6326.
- [175] N. Ehrmann, R. Reineke-Koch, *Thin Solid Films* 519 (2010) 1475–1485.
- [176] A. Hafdallah, F. Yanineb, M.S. Aida, N. Attaf, *J. Alloy. Compd.* 509 (2011) 7267–7270.
- [177] K.-M. Chang, S.-H. Huang, C.-J. Wu, W.-L. Lin, W.-C. Chen, C.-W. Chi, J.-W. Lin, C.-C. Chang, *Thin Solid Films* 519 (2011) 5114–5117.
- [178] R. Roy, M. W. Shafer, *J. Phys. Chem.* 58 (1954) 372-375.

- [179] T. Oekermann, T. Yoshida, H. Tada, H. Minoura, *Thin Solid Films* 511–512 (2006) 354–357.
- [180] C. Boeckler, *Elektrochemische Abscheidung von Zinkoxid-Schichten unter dem Einfluss von strukturdirigierenden Additiven für die Anwendung in farbstoffsensibilisierten Solarzellen*, Dissertation, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, 2007.
- [181] S. Chirakkara, K. K. Nanda, S.B. Krupanidhi, *Thin Solid Films* 519 (2011) 3647–3652.
- [182] Umicore ITO-Produktkatalog: Indium Tin Oxide (ITO) for Evaporation, http://www.thinfilmproducts.umicore.com/Products/TechnicalData/show_ito_evaporation.pdf, Stand 20.12.2012.
- [183] C. T. Prewitt., R. D. Shannon, D. B. Rogers, A. W. Sleight, *Inorg. Chem.* 8 (1969) 1985-1993.
- [184] R. L. Weiher, R. P. Ley, *J. Appl. Phys.* 37 (1966) 299-302.
- [185] refractive index ZnO, <http://refractiveindex.info/?group=CRYSTALS&material=ZnO>, Stand 08.01.2013.
- [186] K. H. Yeo, L. K. Teh, C. C. Wong, *J. Cryst. Growth* 287 (2006) 180–184.
- [187] V. Abramova, A. Sinitskii, *Superlattice. Microst.* 45 (2009) 624-629.
- [188] P. Sreedhara Reddy, G. Raghupathi Chetty, S. Uthanna, B. Srinivasulu Naidu, P. Jayarama Reddy, *Solid State Commun.* 77 (1991) 899-901.
- [189] N. I. Kovtyukhova, T. E. Mallouk, *Nanoscale* 3 (2011) 1541-1552.
- [190] Refractive index ITO, <http://refractiveindex.info/?group=CRYSTALS&material=ITO>, Stand 08.01.2013.
- [191] M. Mizuhashi, *Thin Solid Films* 70 (1980) 91-100.
- [192] C. Richter, M. Schröder, B. M. Smarsly, D. Schlettwein, *Mesostructured zinc oxide as basis material for dyesensitized solar cells*, 75. Jahrestagung der DPG und DPG-Frühjahrstagung, Dresden 2011, DS 42.60, P1, <http://www.dpg-verhandlungen.de/2011/dresden/ds42.pdf>, Stand 26.12.2012.

7 Anhang

7.1 Ergänzendes Material

7.1.1 Farbstoffbeladung der Farbstoffsolarzellen auf Basis von ITO-Nanofasern

Tabelle 7-1. Farbstoffbeladung bei Variation der Abscheidungsdauer der kompakten Zinkoxidschicht, Abscheidungsdauer der porösen Zinkoxidschicht 30 Minuten.

kompaktes Zinkoxid / min	Farbstoffbeladung / nmol cm ⁻²
5	11,11
10	17,94
15	11,14

Tabelle 7-2. Farbstoffbeladung bei Variation der Abscheidungsdauer der porösen Zinkoxidschicht, Abscheidungsdauer der kompakten Zinkoxidschicht 10 Minuten.

poröses Zinkoxid / min	Farbstoffbeladung / nmol cm ⁻²
10	1,53
20	6,44
30	17,94
45	10,54

Tabelle 7-3. Vergleich der Farbstoffbeladung von Zinkoxidfilmen mit und ohne Nanofasern, nach Abscheidung der kompakten und porösen Schicht über 10 bzw. 30 Minuten.

	Farbstoffbeladung / nmol cm ⁻²
ohne Nanofasern	19,54
mit Nanofasern	17,94

7.1.2 Farbstoffbeladung der Farbstoffsolarzellen auf Basis mesoporöser ITO-Filme

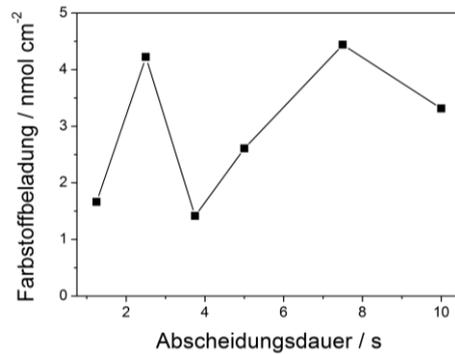


Abbildung 7-1. Abhängigkeit der Farbstoffbeladung mesoporöser ITO-Filme, hergestellt mit PIB-PEO 3000, von der Abscheidungsdauer des Zinkoxids.

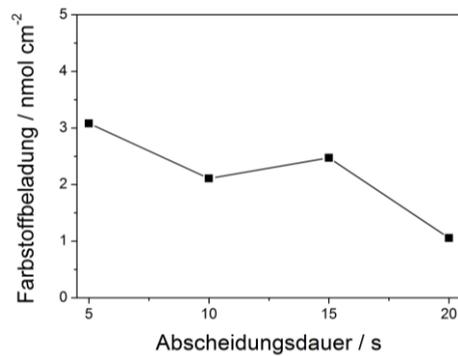


Abbildung 7-2. Abhängigkeit der Farbstoffbeladung mesoporöser ITO-Filme, hergestellt mit PIB-PEO 20000, von der Abscheidungsdauer des Zinkoxids.

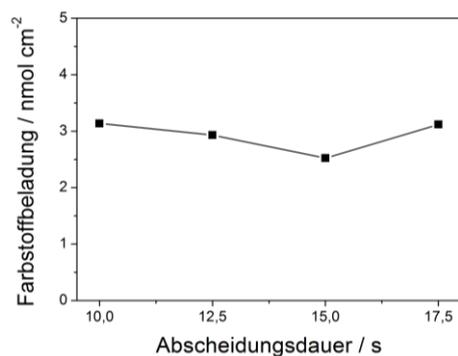


Abbildung 7-3. Abhängigkeit der Farbstoffbeladung fünfschichtiger mesoporöser ITO-Filme, hergestellt mit PIB-PEO 20000, von der Abscheidungsdauer des Zinkoxids.

7.1.3 Mott-Schottky-Messungen

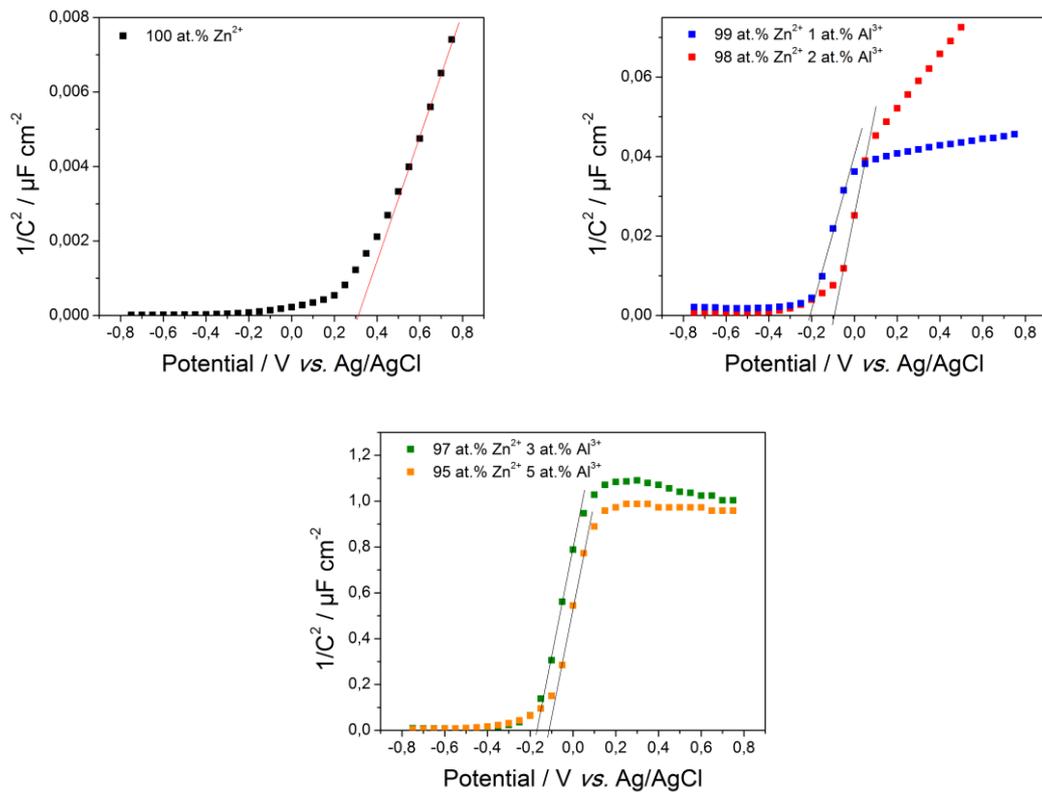


Abbildung 7-4. Mott-Schottky-Plots der gemessenen Zinkoxid- und AZO-Filme.

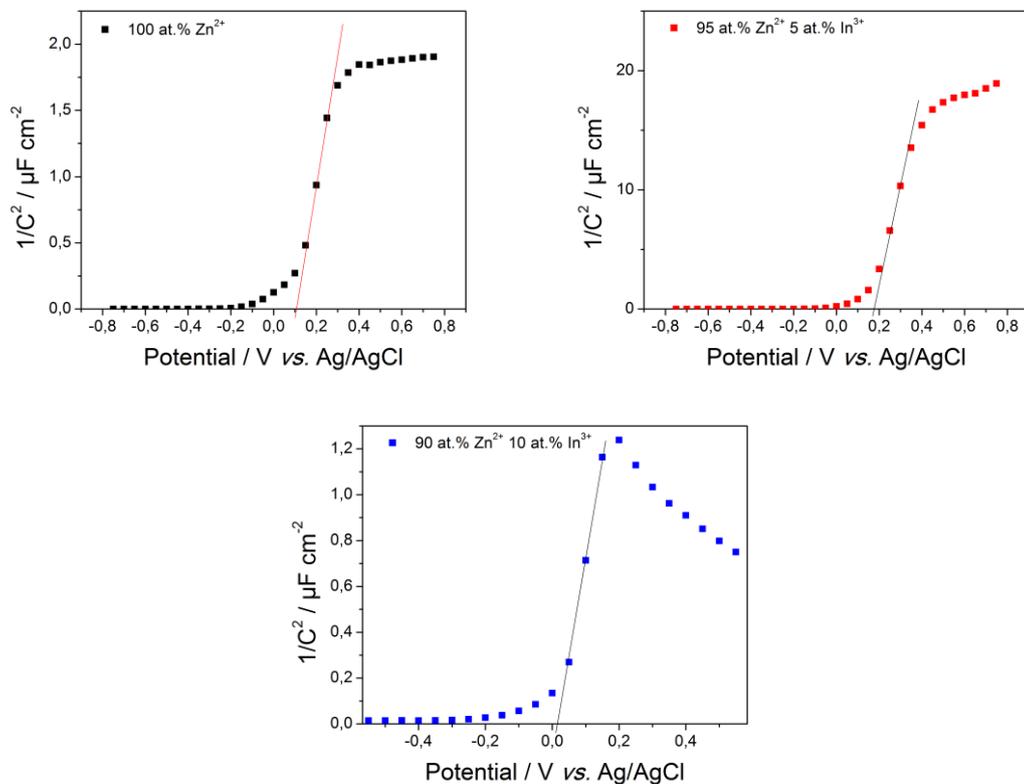


Abbildung 7-5. Mott-Schottky-Plots der gemessenen Zinkoxid- und IZO-Filme.

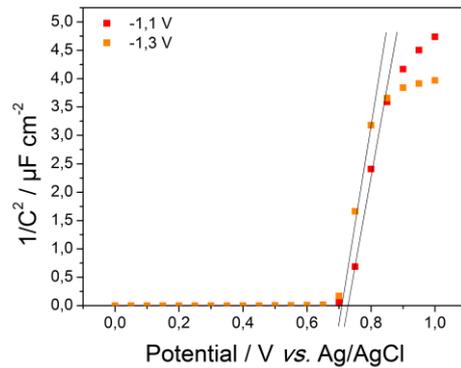


Abbildung 7-6. Mott-Schottky-Plots der gemessenen ITO-Filme.

7.1.4 DSC-TGA des elektrochemisch abgeschiedenen ITOs und der Polystyrolkugeln

Die Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC, *differential scanning calorimetry*) und Thermogravimetrische Analyse (TGA) wurden mit einer NETZSCH STA 409 PC/PG mit Korundtiegel aufgenommen. Vor den Messungen wurden dazu die jeweiligen Filme vom Substrat abgelöst. Bei dem elektrochemisch abgeschiedenen ITO erfolgte die Messung mit 9,8 mg und einer Heizrate von 10 K min^{-1} bis $500 \text{ }^\circ\text{C}$, bei den carboxylat-modifizierten Polystyrolkugeln mit 11,2 mg und einer Heizrate von 10 K min^{-1} bis $400 \text{ }^\circ\text{C}$.

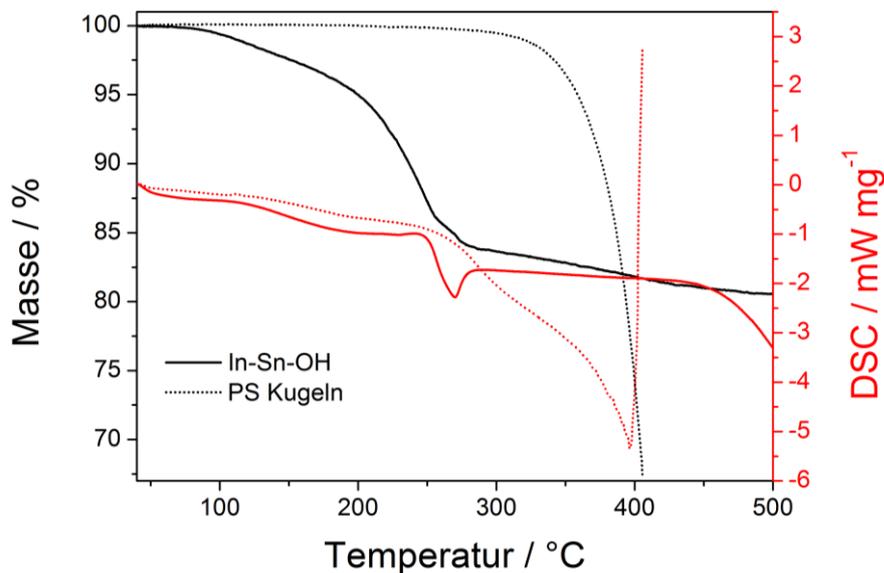


Abbildung 7-7. DSC/TGA-Kurven des elektrochemisch abgeschiedenen Indium-Zinn-Hydroxids und der carboxylat-modifizierten Polystyrolkugeln.

7.2 Mesoporöse Titandioxidfilme

Im Rahmen der Kooperation mit dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Bernd M. Smarsly wurden, ebenfalls mit dem Blockcopolymer (PIB-PEO 3000) und teilweise unter zusätzlicher Zugabe einer ionischen Flüssigkeit (1-Hexadecyl-3-methylimidazoliumchlorid ($C_{16}mimCl$)), mesoporöse Titandioxidfilme synthetisiert. Die Zugabe der ionischen Flüssigkeit führt zur zusätzlichen Ausbildung kleinerer Poren, wodurch das zuvor monomodale Porensystem zu einem bimodalen Porensystem wird. Zunächst wurden einschichtige Filme auf FTO/Glas-Substrat verwendet; die Herstellung der Filme über Dip-Coating wird in Kapitel 7.2.1 beschrieben. Die Struktur und Eigenschaften dieser Filme werden in Kapitel 7.2.2 beschrieben. Der Einfluss der kleinen Poren in den bimodalen mesoporösen Titandioxidfilmen auf deren Eigenschaften als Photoanoden in Farbstoffsolarzellen nach Sensibilisierung mit dem N719-Farbstoff wird in Kapitel 7.2.3 untersucht. Des Weiteren wurde die Schichtdicke der Filme durch mehrfaches Beschichten (bis zu zehnmal) erhöht. Die Struktur und Eigenschaften dieser mehrschichtigen Filme werden in Kapitel 7.2.4 und ihre Anwendung als Photoanoden in Farbstoffsolarzellen in Kapitel 7.2.5 beschrieben.

7.2.1 Herstellung mesoporöser Titandioxidfilme

Die Herstellung der Titandioxidfilme erfolgte durch Herrn Dr. Sébastien Sallard aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Bernd M. Smarsly im Physikalisch-Chemischen Institut der Justus-Liebig-Universität Gießen.

Zunächst wurde zur Synthese der mesoporösen Titandioxidfilme eine alkoholische Lösung von Titan(IV)-chlorid ($TiCl_4$) hergestellt. Hierbei wurden 0,52 g $TiCl_4$ in 2,05 g absolutem Ethanol unter Rühren gelöst. In weiteren 2,05 g absoluten Ethanols wurden 78 mg des Blockcopolymers „PIB-PEO 3000“ gelöst. Zur Herstellung der bimodalen Filme mit 10 bzw. 20 wt.% (bezogen auf das Blockcopolymer) Gehalt an ionischer Flüssigkeit (IL, *ionic liquid*) wurden anschließend noch 7,8 mg bzw. 15,6 mg 1-Hexadecyl-3-methylimidazoliumchlorid „ $C_{16}mimCl$ “ darin gelöst. Nach fünf Minuten wurden die beiden Lösungen gemischt und nach weiteren fünf Minuten wurden zu der Lösung 0,66 mL DI-Wasser unter Rühren hinzugegeben. Die erhaltene Lösung wurde für zwei Stunden gerührt und über einen Filter mit einem Porendurchmesser von 0,2 μm filtriert.

Die Filme wurden aus dem erhaltenen Sol, bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 20 bis 22 %, mit einer Ziehgeschwindigkeit von 5 mm s^{-1} auf FTO/Glas-Substraten ($16 \Omega/\square$, 80 % Transmission, Haller Glaswerke GmbH) gezogen. Danach wurden die Filme bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ für zwanzig Minuten in einen Ofen getempert und anschließend mit einer Heizrate von $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ auf $300 \text{ }^\circ\text{C}$ zur Kristallisierung und Entfernung des Polymers erhitzt und über zwölf Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Im Anschluss wurden die Filme zur Erhöhung der Kristallinität auf $610 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt ($2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ auf $500 \text{ }^\circ\text{C}$, dann mit $7 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ auf $610 \text{ }^\circ\text{C}$) und umgehend aus dem Ofen entnommen.

Bei der Herstellung der mehrschichtigen mesoporösen Titandioxidfilme wurden die frisch hergestellten Filme zunächst innerhalb von dreißig Minuten auf $200 \text{ }^\circ\text{C}$ geheizt und weitere dreißig Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlen des Films wurde die nächste Schicht aufgebracht. Dieser Vorgang wurde drei- bis zehnmal wiederholt. Anschließend wurden die Filme ebenfalls bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$ kalziniert und bei $610 \text{ }^\circ\text{C}$ kristallisiert.

7.2.2 Struktur und Eigenschaften der einschichtigen mono- und bimodalen Titandioxidfilme

Die poröse Struktur der mesoporösen Titandioxidfilme wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Die erhaltenen REM-Abbildungen der monomodalen Titandioxidfilme und der bimodalen Titandioxidfilme mit einem Gehalt von 5 bzw. 100 % der ionischen Flüssigkeit sind in der Abbildung 7-8 dargestellt. In dieser Arbeit wurden jedoch 10 und 20 % ionischer Flüssigkeit verwendet, deren Erscheinungsbild nahezu identisch zu den Filmen mit 5 % ist. Die Abbildung mit 100 % soll zur besseren Anschaulichkeit des Einflusses der ionischen Flüssigkeit dienen.

Die monomodalen Titandioxidfilme ähneln in ihrem Erscheinungsbild den mesoporösen ITO-Filmen, die ebenfalls mit PIB-PEO 3000 hergestellt wurden. Die monomodalen Filme weisen einen Porendurchmesser von 15 bis 20 nm auf. Die bimodalen Titandioxidfilme haben neben den 15 bis 20 nm großen Poren noch kleinere Poren (3 bis 5 nm), die durch die ionische Flüssigkeit verursacht werden. Mit steigender Zugabe der ionischen Flüssigkeit (von 5 bis 100 %) nimmt auch die Menge an kleinen Poren, die auf Kosten der großen Poren entstehen, zu (vgl. Abbildung 7-8 b und c).

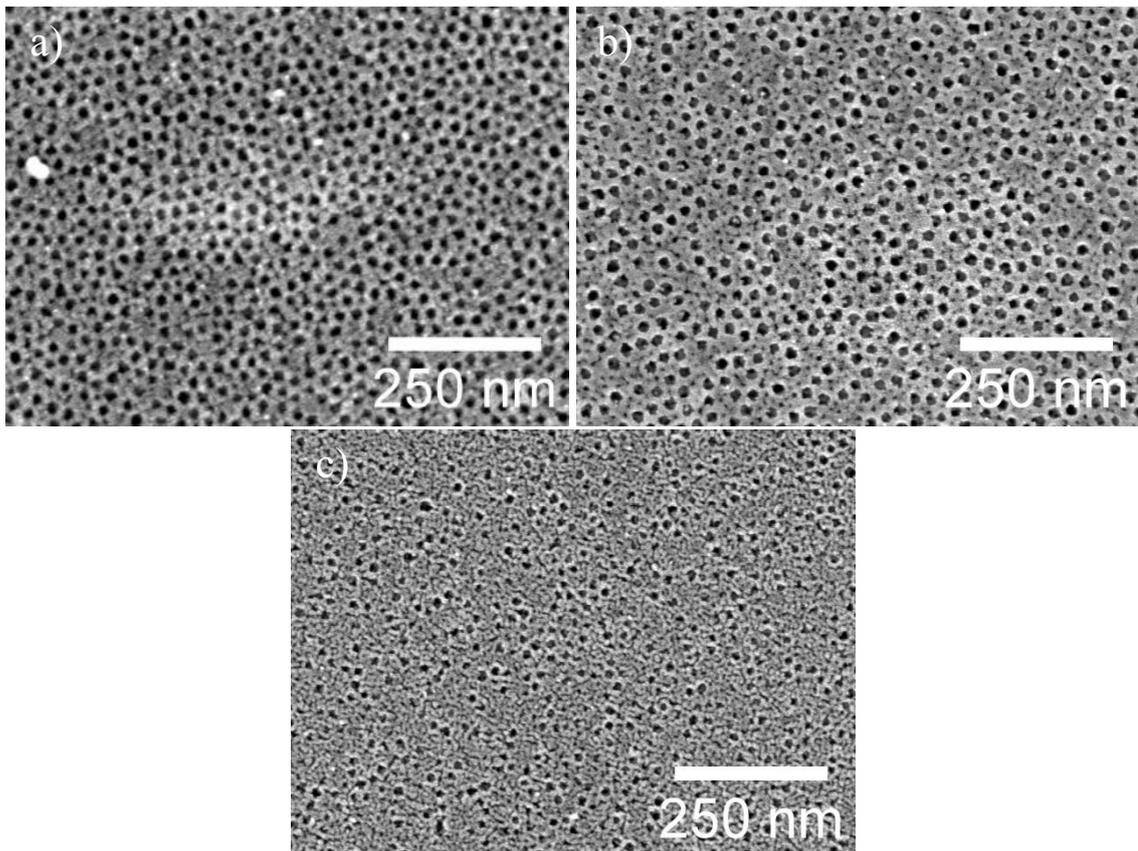


Abbildung 7-8. REM-Abbildungen der monomodalen (a) und der bimodalen Titandioxidfilme, hergestellt mit 5 % (b) und 100 % ionischer Flüssigkeit (c) [193].

Die poröse Struktur wurde des Weiteren durch Wasser-Adsorptionsmessungen und Permeabilitätsmessungen untersucht. Die Wasser-Adsorptionsmessungen der mono- und bimodalen Titandioxidfilme zeigten, dass das Porenvolumen der Titandioxidfilme durch die Zugabe der ionischen Flüssigkeit (5 %) sprunghaft von $0,2 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$ auf $0,25 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$ ansteigt und mit steigendem IL-Gehalt bis hin zu 100 % IL auf über $0,35 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$ weiter zunimmt [193]. Durch Permeabilitätsmessungen („wall-jet“-Messungen) wurde bei bimodalen Titandioxidfilmen, mit prozentualen Anteilen von 5 bis 50 % IL, eine mindestens um den Faktor 2 höhere Permeabilität gegenüber den monomodalen Titandioxidfilmen gemessen [193].

Analog zu den mesoporösen ITO Filmen ist ebenfalls die Transparenz der Titandioxidfilme in der Anwendung als Farbstoffsolarzelle sehr wichtig, damit die größtmögliche Menge des Lichtes genutzt werden kann. In Abbildung 7-9 a sind die Transmissionspektren des verwendeten FTO/Glas-Substrates mit und ohne mesoporöse Titandioxidfilme dargestellt. Die Transmission der Filme sinkt gegenüber dem nicht beschichteten Substrat. Die Filme sind bereits unterhalb von 320 nm lichtundurchlässig, da Titandioxid eine kleinere Bandlücke aufweist als das FTO (3,4 vs. 3,8 eV, bestimmt aus den Tauc-Plots der Filme in Abbildung 7-9 b). Im Bereich von 350 bis 600 nm, in denen der in dieser Studie verwendete Sensibilisator-Farbstoff N719 das Licht absorbiert, besitzen die mesoporösen Titandioxidfilme eine Transparenz zwischen 60 und 70 %, wobei die

Transmission der monomodalen Filme am niedrigsten ist und mit steigendem IL-Gehalt höher wird. Die kleineren Poren üben somit auch einen positiven Einfluss auf die Transparenz der Filme aus. Vermutlich bewirken sie, dass die Partikel durch die kleinen Poren etwas kleiner werden, wodurch die Transparenz steigt.

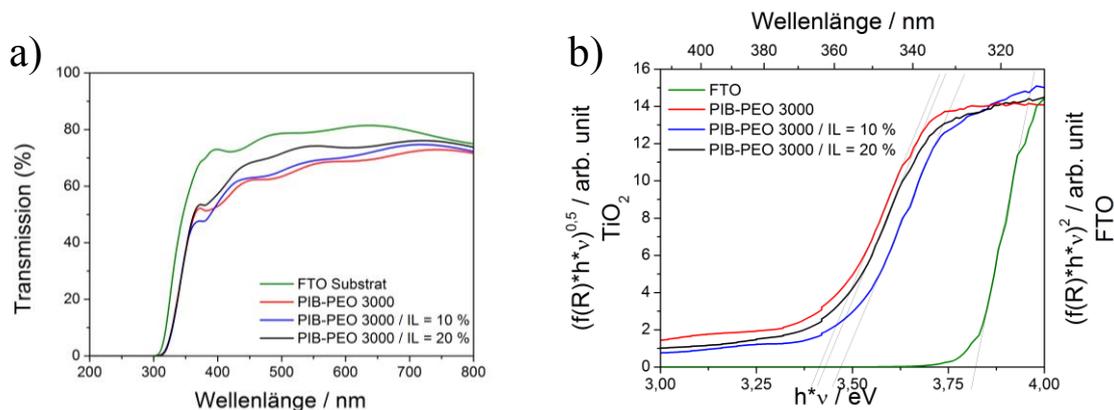


Abbildung 7-9. UV-Vis-Spektren in Transmission (a) und Tauc-Plots (b) des FTO/Glas-Substrates (grün) und der Titandioxidfilme, hergestellt mit PIB-PEO 3000 (rot), PIB-PEO 3000 / IL = 10 % (blau) und PIB-PEO 3000 / IL = 20 % (schwarz).

7.2.3 Einschichtige mono- und bimodale Titandioxidfilme in Farbstoffsolarzellen

In Abbildung 7-10 sind jeweils die mit dem höchsten Wirkungsgrad η gemessenen U - J -Kurven von mit N719 sensibilisierten monomodalen und bimodalen Titandioxidfilmen dargestellt. Die durchschnittlichen Werte der Kenndaten aus mehreren Messungen und die Farbstoffbeladungen sind in Tabelle 7-4 aufgetragen. Die Kenndaten wurden jeweils aus mindestens sieben Zellen gemittelt. Die Leerlaufspannung U_{OC} der monomodalen und bimodalen Titandioxidfilme mit 10 % IL liegt bei ungefähr 760 mV, bei den bimodalen Titandioxidfilmen mit 20 % IL liegt der Wert mit 730 mV etwas niedriger. Beide Werte stimmen gut mit den Literaturwerten für nanopartikuläre und mesopore Titandioxidfilme überein, die in der Literatur, je nach verwendetem Ruthenium-Farbstoff, zwischen 600 und 860 mV variieren [79]. Die durchschnittliche Kurzschlussstromdichte J_{SC} erreicht ihren höchsten Wert von 1,055 mA cm⁻² bei den bimodalen Titandioxidfilmen, die mit 10 % IL hergestellt wurden. Die höhere Kurzschlussstromdichte J_{SC} im Vergleich zu den monomodalen Filmen kann über die höhere Farbstoffbeladung der Filme erklärt werden, die aus der höheren Permeabilität und dem höheren Porenvolumen der bimodalen Filme resultiert (siehe Unterkapitel 7.2.2). Im Vergleich zu DSSCs mit nanopartikulären Titandioxidfilmen, die je nach Rutheniumfarbstoff Kurzschlussstromdichten J_{SC} zwischen 16 und 22 mA cm⁻² erreichen [79], erscheint die erzielte Kurzschlussstromdichte sehr gering. Jedoch sollte bedacht werden, dass das Ziel dieser Studie die Untersuchung des Einflusses der Porenstruktur auf den Photostrom und die Farbstoffbeladung ist.

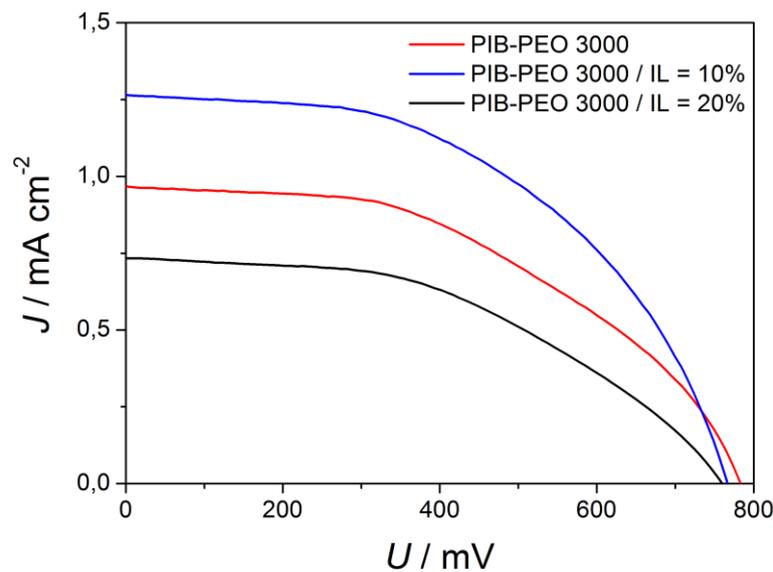


Abbildung 7-10. Vergleich der U - J -Kurven N719 sensibilisierter Titandioxidfilme, hergestellt mit PIB-PEO 3000 (—), PIB-PEO 3000/IL = 10 % (—) bzw. PIB-PEO 3000/IL = 20 % (—).

Tabelle 7-4. Vergleich der durchschnittlichen Werte der Kurzschlussstromdichte J_{SC} , der Leerlaufspannung U_{OC} , des Füllfaktors FF , des Wirkungsgrades η und der Farbstoffbeladung mit N719 für die monomodalen und bimodalen Titandioxidfilme, hergestellt mit PIB-PEO 3000 bzw. PIB-PEO 3000 / IL = 10 % und 20 %.

	J_{SC} / mA cm^{-2}	U_{OC} / mV	FF / %	η / %	Farbstoffbeladung / nmol cm^{-2}
PIB-PEO 3000	0,848	762	49	0,31	10,1
PIB-PEO 3000 / IL = 10 %	1,055	759	47	0,37	11,2
PIB-PEO 3000 / IL = 20 %	0,650	730	38	0,18	14,7

Im Vergleich zu nanopartikulären Titandioxidfilmen, die typischerweise eine Schichtdicke von ungefähr 12 μm haben [194], ist die Schichtdicke der mesoporösen Titandioxidfilme mit ungefähr 130 nm sehr gering. Dies sind lediglich 1,1 % der Schichtdicke der erstgenannten Filme, jedoch liefern die hier untersuchten Filme mit 6,6 % ihres Photostroms (im Vergleich zu einem Mittelwert von 19 mA cm^{-2} , bei typischen Kurzschlussstromdichten von 16 bis 22 mA cm^{-2} [79]) einen um den Faktor 6 höheren Strom.

Da ein direkter Vergleich zu nanopartikulären Titandioxidfilmen aufgrund ihrer andersartigen porösen Struktur und ihrer wesentlich höheren Schichtdicke, die durch die abnehmende Lichtintensität zu einem geringeren Photostrom führt, nur schwer möglich

ist, bietet sich ein Vergleich zu Filmen an, die ebenfalls über einen Dip-Coating-Prozess hergestellt wurden. So berichteten Zúkalová *et al.* bei mesoporösen N945 sensibilisierten Titandioxidfilmen, die ebenfalls über einen Dip-Coating Prozess hergestellt wurden, eine Kurzschlussstromdichte von $2,7 \text{ mA cm}^{-2}$ [195]. Der höhere Photostrom in ihrer Studie kann zum einen über die höhere Schichtdicke der verwendeten Filme von 270 nm erklärt werden, zum anderen hat der verwendete Farbstoff N945 ein rot verschobenes Absorptionsmaximum und einen höheren Extinktionskoeffizienten als N719. Allein durch die Verwendung dieses Farbstoffs können ungefähr um 40 % höhere Kurzschlussstromdichten in dünnen Filmen erwartet werden [196]. Unter Berücksichtigung dieser Fakten würden die Filme von Zúkalová *et al.* ungefähr eine Kurzschlussstromdichte J_{SC} von $1,9 \text{ mA cm}^{-2}$ mit N719 als Sensibilisatorfarbstoff liefern. Im Vergleich dazu generieren die bimodalen Titandioxidfilme dieser Studie, die mit 10 % IL hergestellt wurden, bereits 66 % des Photostroms bei einer nur halb so dünnen Schicht. Da beide Filme sehr dünn sind, ist davon auszugehen, dass es in beiden Fällen zu einer annähernd einheitlichen Durchleuchtung der Filme kommt. Dies zeigt einen deutlichen Vorteil der mit PIB-PEO 3000 / IL = 10 % hergestellten Titandioxidfilme durch ihre vollständige Kristallisation [197] und einen höheren Farbstoffgehalt durch die zusätzlichen kleinen Poren. Die monomodalen Filme generieren im Vergleich zu den Filmen von Zúkalová *et al.* [195] genau die Hälfte des Photostroms. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem Unterschied der Schichtdicke und deutet auf ähnliche Porosität und Oberflächenbeschaffenheit der Filme hin, wenn keine ionische Flüssigkeit zusätzlich als Templat benutzt wird.

Entgegen der Erwartung eines höheren Photostroms durch den höheren Farbstoffgehalt der mit PIB-PEO 3000 / IL = 20 % hergestellten Titandioxidfilme weisen diese Zellen die niedrigste Kurzschlussstromdichte J_{SC} auf. Im Prinzip kann diese niedrige Kurzschlussstromdichte durch eine geringere Elektronensammeleffizienz oder eine geringe Erreichbarkeit der Farbstoffmoleküle durch den Elektrolyten erklärt werden. Der Elektronentransport und die Lebenszeit der Elektronen in den jeweiligen Filmen wurden mittels IMPS und IMVS bestimmt. Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung 7-11 dargestellt. Die Frequenzminima f_{min} der Halbkreise und die daraus bestimmten Elektronentransportzeiten τ_d , Elektronenlebenszeiten τ_n sowie die Elektronensammeleffizienz η_{coll} sind in Tabelle 7-5 aufgetragen. Die Ergebnisse zeigen, dass die Elektronensammeleffizienz in allen drei Filmtypen annähernd gleich ist, womit diese als Grund für die geringere Leistung der mit PIB-PEO 3000 / IL = 20 % hergestellten Titandioxidfilme ausscheidet.

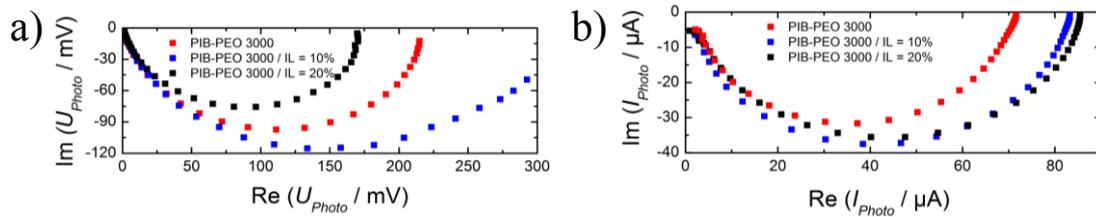


Abbildung 7-11. Nyquist-Plots aus den IMVS- (a) und IMPS-Messungen (b) N719 sensibilisierter monomodaler (PIB-PEO 3000, ■) und bimodaler Titandioxidfilme (PIB-PEO 3000 / IL = 10 %, ■ bzw. PIB-PEO 3000 / IL = 20 %, ■).

Tabelle 7-5. Frequenzminima f_{min} der Nyquist-Plots aus IMVS- und IMPS-Messungen, die daraus resultierenden Elektronentransportzeiten τ_d , Elektronenlebenszeiten τ_n und Sammeleffizienzen der Elektronen η_{coll} .

	$f_{min}(\text{IMPS})$ / Hz	$f_{min}(\text{IMVS})$ / Hz	τ_d / ms	τ_n / ms	η_{coll} / %
PIB-PEO 3000	85	2,0	1,87	79,6	97,6
PIB-PEO 3000 / IL = 10 %	120	1,9	1,33	83,8	98,4
PIB-PEO 3000 / IL = 20 %	112	2,8	1,42	56,8	97,5

Die elektrochemische Erreichbarkeit des porösen Systems der drei unterschiedlich hergestellten Titandioxidfilme wurde mittels Impedanzspektroskopie untersucht. Exemplarisch ist in Abbildung 7-12 ein typisches Spektrum eines monomodalen Titandioxidfilms bei 400, 600 und 800 mV dargestellt. Die Spektren weisen einen kleinen Halbkreis (a) bei hohen Frequenzen (niedrigen Widerständen) auf. Dieser wird von einem großen zweiten Halbkreis (b) gefolgt, welcher aufgrund der Diffusion der Ionen mit niedriger werdenden Frequenzen abzuflachen beginnt. Bisquert *et al.* [106] ordneten den kleinen, hochfrequenten Halbkreis der Gegenelektrode zu. Darauf folgt typischerweise ein kurzer, linearer Anstieg, der der Diffusion der Elektronen im porösen Titandioxidfilm zugeordnet werden kann. Dieser geht dann in den zweiten Halbkreis über, der den Elektronentransfer vom Titandioxidfilm zum Elektrolyten, also die Rückreaktion von Elektronen in der arbeitenden Solarzelle, repräsentiert. Der Widerstand des zweiten Halbkreises steigt in Richtung positiver Potentiale durch die abnehmende Elektronenkonzentration im Titandioxidfilm. Dies kann ebenfalls bei den mono- und bimodalen Titandioxidfilmen beobachtet werden. Die Fits liefern jedoch mit dem Bisquert-Modell unbefriedigende Ergebnisse, die zudem mit einem relativ hohen Fehler behaftet sind. Deutlich bessere Ergebnisse und kleinere Fehler beim Fitten der beiden Halbkreise lieferte das bei den mesoporösen ITO-Filmen verwendete Modell (siehe Kapitel 4.2.2 Abbildung 4-33).

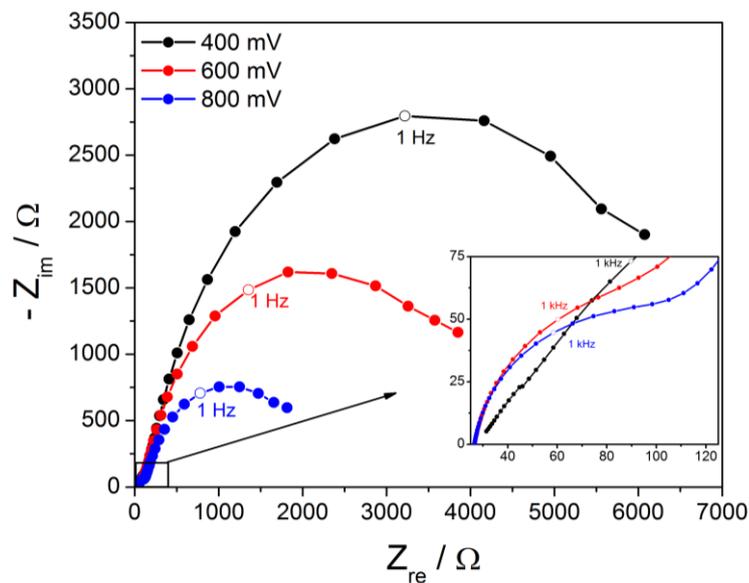


Abbildung 7-12. Typische Impedanzspektren monomodaler Titandioxidfilme, hergestellt mit PIB-PEO 3000 und gemessen bei einem Potential U von 800 mV, 600 mV und 400 mV. Der erste Halbkreis bei hohen Frequenzen ist in der eingesetzten Abbildung dargestellt.

Die mit diesem Modell erhaltenen Widerstände R und Kapazitäten C der beiden Halbkreise wurden gegen die Zellspannung aufgetragen. Diese Auftragungen sind in Abbildung 7-13 dargestellt. Die Widerstände R_1 und Kapazitäten C_1 des ersten Halbkreises zeigen keine Potentialabhängigkeit, was bei der Impedanz der Platin-Gegenelektrode generell der Fall ist. Jedoch ist der beobachtete Widerstand R_1 viel zu hoch, um der Widerstand der Gegenelektrode zu sein. Typischerweise beträgt dieser nur wenige Ohm. Es ist davon auszugehen, dass der Halbkreis der Gegenelektrode von einer weiteren, vom Potential unabhängigen Impedanz in diesem Bereich überlagert wird. Dieses Phänomen könnte von einer Rückreaktion der Elektronen vom FTO/Glas-Substrat oder einer Kontaktimpedanz zwischen dem FTO/Glas-Substrat zum Titandioxidfilm verursacht werden. Jedoch ist dieser Halbkreis aufgrund der Potentialunabhängigkeit keinesfalls dem Titandioxidfilm zuzuschreiben.

Die R - U -Kurven des zweiten Halbkreises zeigen, dass der Widerstand der monomodalen PIB-PEO 3000 und der bimodalen mit PIB-PEO 3000 / IL = 10 % hergestellten Titandioxidfilme annähernd identisch ist. Der Widerstand der bimodalen mit PIB-PEO 3000 / IL = 20 % hergestellten Titandioxidfilme fällt jedoch um fast zwei Größenordnungen höher aus. Dies deutet darauf hin, dass ein beträchtlicher Teil der inneren Oberfläche des Films nicht elektrochemisch zugänglich ist. Dies kann durch die hohe Menge an adsorbiertem Farbstoff erklärt werden. Durch die sehr kleinen Poren kann es dazu kommen, dass der Farbstoff für den Redoxelektrolyten durch ein Verstopfen der Poren und/oder Aggregieren des Farbstoffs schlechter zugänglich wird.

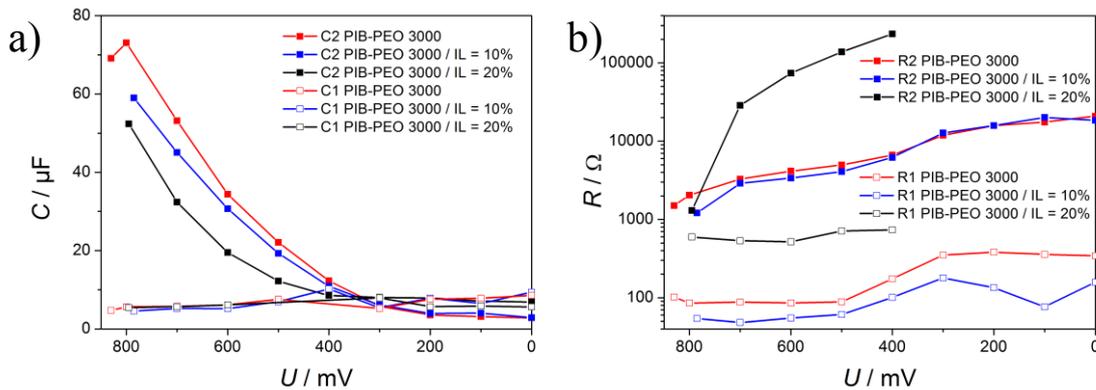


Abbildung 7-13. Abhängigkeit des Widerstandes (a) und der Kapazität (b) des ersten ($R1$ und $C1$) und zweiten Halbkreises ($R2$ und $C2$) der monomodalen mit PIB-PEO 3000 (■) und bimodalen mit PIB-PEO 3000 / IL = 10 % (■) bzw. PIB-PEO 3000 / IL = 20 % (■) hergestellten Titandioxidfilme vom Potential U .

Es sollte erwähnt werden, dass ein hoher Wert des Widerstandes $R2$ generell vorteilhaft für die Leistung einer Farbstoffsolarzelle ist, da dieser eine geringe Rekombinationsrate bedeutet, die zu höheren Leerlaufspannungen U_{OC} und Füllfaktoren FF führt [198,199]. Jedoch ist ein direkter Vergleich von $R2$ -Werten in diesem Sinne nur zwischen Filmen gleicher Oberfläche möglich, bei denen nur die Struktur der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt verändert wird (beispielsweise durch Additive und/oder andere Lösungsmittel im Elektrolyten oder eine passivierende Schicht auf dem Titandioxid). Da in dieser Untersuchung keine dieser Änderungen vorgenommen wurde, kann eine Veränderung von $R2$ nur auf eine geänderte Oberfläche oder aber auf eine veränderte elektrochemische Zugänglichkeit der Oberfläche hinweisen.

7.2.4 Struktur und Eigenschaften der mehrschichtigen mono- und bimodalen Titandioxidfilme

Die kristalline Struktur der mehrschichtigen Titandioxidfilme wurde mittels XRD untersucht. Die erhaltenen Röntgendiffraktogramme der fünf- und zehnschichtigen Filme, welche jeweils mit PIB-PEO 3000 und PIB-PEO 3000 / IL = 10 % hergestellt wurden, sind in Abbildung 7-14 dargestellt. Die relativen Intensitäten der Röntgenreflexe sind in Tabelle 7-6 aufgetragen. Die durch Asteriske markierten Röntgenreflexe resultieren vom Zinn(IV)-oxid [153] des FTO/Glas-Substrates. Alle weiteren Röntgenreflexe sind der Anatas-Modifikation des Titandioxids [200] zuzuordnen. Das Titandioxid liegt somit phasenrein vor, und es sind keine weiteren Modifikationen des Titandioxids, wie Rutil oder Brookit, vorhanden. Zudem lässt die hohe Signalintensität auf eine sehr hohe Kristallinität der Titandioxidfilme schließen.

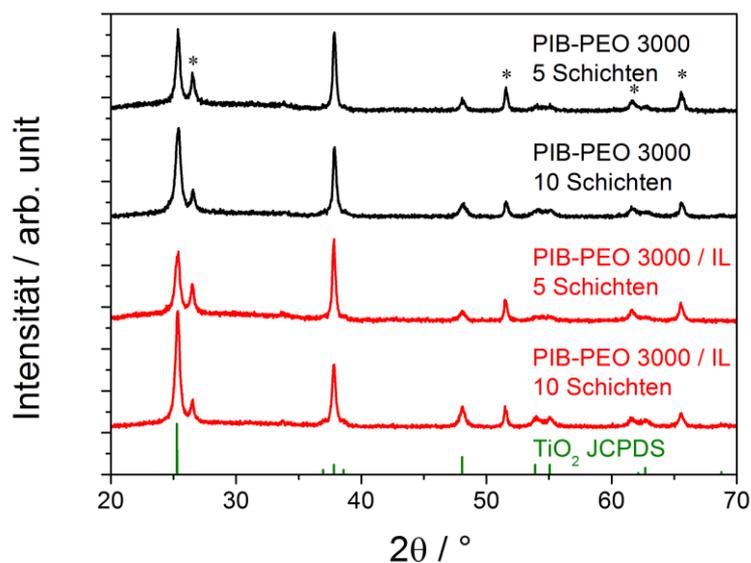


Abbildung 7-14. Röntgendiffraktogramme der mit PIB-PEO 3000 (schwarz) bzw. PIB-PEO 3000 / IL = 10 % (rot) hergestellten mesoporösen Titandioxidfilme mit fünf bzw. zeh Schichten. Als Referenz dient die Anatas-Modifikation des Titandioxids aus der JCPDS-Datenbank (grün) [200]. Die durch Asteriske markierten Reflexe resultieren vom Zinn(IV)-oxid des FTO/Glas-Substrates [153].

Tabelle 7-6. Vergleich der relativen Intensitäten (jeweils bezogen auf den intensivsten Peak, dessen Intensität = 100 % gesetzt wurde) der Röntgenreflexe der mehrschichtigen mono- und bimodalen Titandioxidfilme

Titandioxidfilm mit	relative Intensität des Reflexes (%)				
	(101)	(004)	(200)	(105)	(211)
5 Schichten PIB-PEO 3000	100	96	14	10	10
10 Schichten PIB-PEO 3000	100	78	15	9	8
5 Schichten PIB-PEO 3000 / IL	85	100	13	7	7
10 Schichten PIB-PEO 3000 / IL	100	54	18	9	9

Von den mono- und bimodalen Titandioxidfilmen wurden jeweils Querschnitte der fünf- und zehnschichtigen Filme angefertigt und mittels TEM untersucht. In Abbildung 7-15 sind die STEM-Dunkelfeld-Abbildungen der mit PIB-PEO 3000 hergestellten Filme dargestellt. Der fünfschichtige Film (a) hat eine Dicke von 1,1 μm , die einzelnen Schichten sind sehr gut voneinander zu unterscheiden und zwischen 180 und 250 nm dick. Die zehnschichtigen Filme (b) sind mit 2,4 μm verhältnismäßig gesehen etwas dicker, da die Dicke der einzelnen Schichten mit 200 bis 260 nm etwas höher ist. Jedoch sind im Gegensatz zu den fünfschichtigen Filmen an den Grenzen zwischen den einzelnen Schichten vereinzelt kleine Risse zu erkennen. Das bei den mesoporösen ITO-

Filmen beobachtete Phänomen des Anlösens der unteren Schicht beim Dip-Coaten der nächsten Schicht kann nicht beobachtet werden.

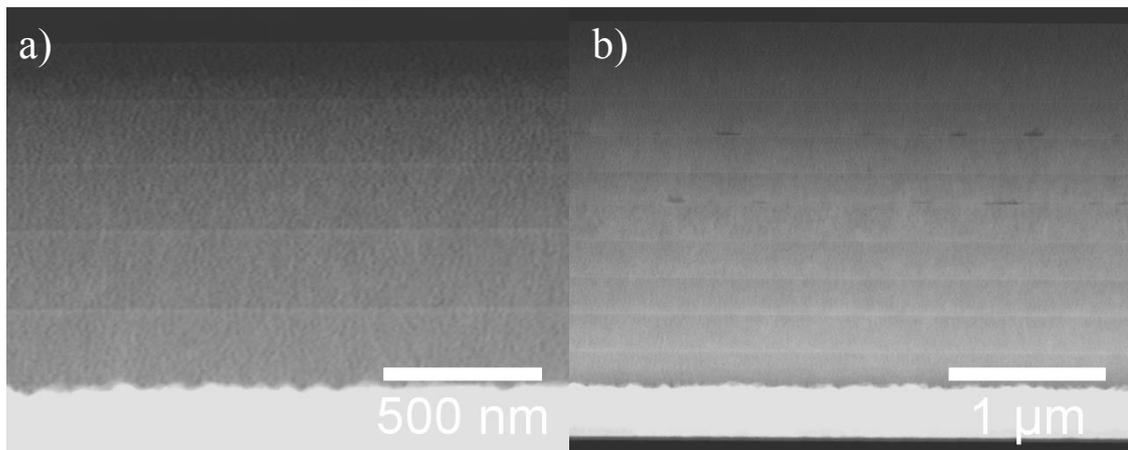


Abbildung 7-15. STEM-Dunkelfeld-Abbildung der mit PIB-PEO 3000 hergestellten Titandioxidfilme mit fünf Schichten (a) und zehn Schichten (b).

Von den beiden untersuchten monomodalen Filmen wurden Feinbereichselektronenbeugungsbilder und hochaufgelöste TEM-Abbildungen (HR-TEM) aufgenommen. Exemplarisch sind eine TEM-Abbildung (a) sowie deren Feinbereichselektronenbeugungsbild (b) und die HR-TEM-Abbildung (c) in Abbildung 7-16 dargestellt. Das Feinbereichselektronenbeugungsbild weist die für polykristalline Materialien typischen Ringe und keine punktförmigen Reflexe auf, die bei einkristallinen Materialien resultieren würden. Die aus dem Durchmesser der Ringe berechneten Abstände der Netzebenen stimmen mit denen der Anatas-Modifikation des Titandioxids [200] überein. In der HR-TEM-Abbildung (c) sind die einzelnen Nanokristallite des Titandioxids zu erkennen. Der polykristalline Charakter der Titandioxidfilme ist anhand der sichtbaren Netzebenen, deren Ausrichtung in den jeweiligen einkristallinen Titandioxidkristallen sehr unterschiedlich ist, ersichtlich. Die Größe der einzelnen Kristalle liegt zwischen 6 und 25 nm.

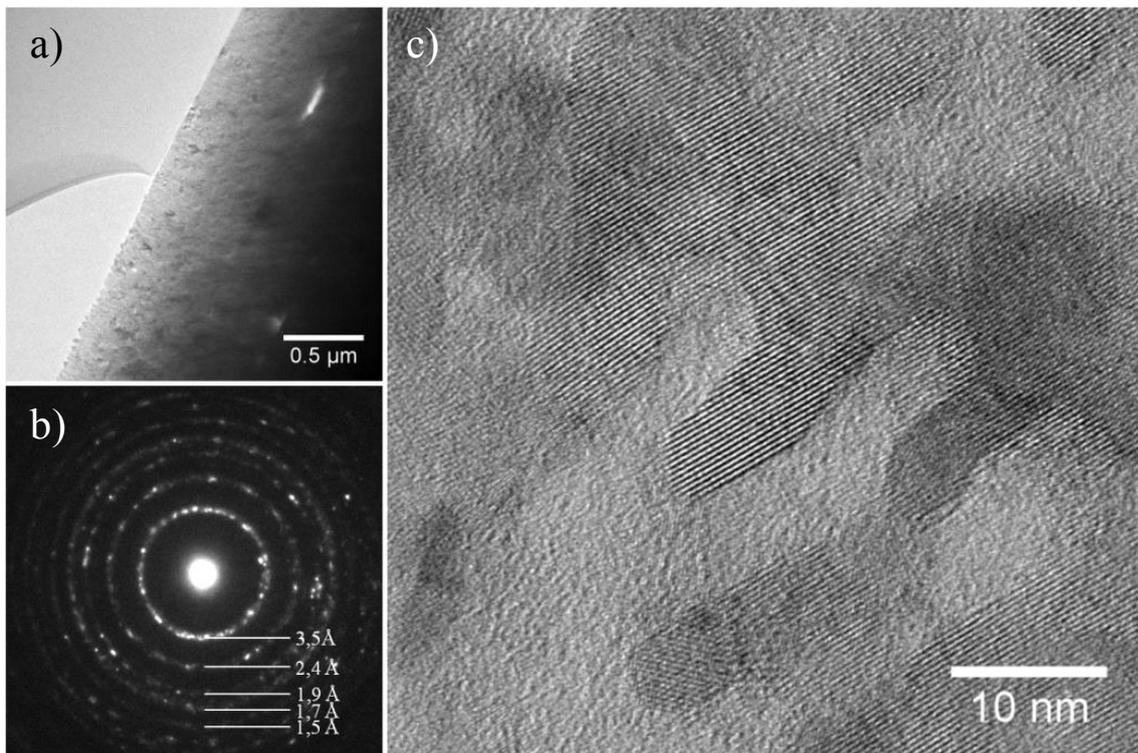


Abbildung 7-16. TEM-Hellfeld-Abbildung (a), Feinbereichselektronenbeugungsbild (b) und HR-TEM-Hellfeld-Abbildung (c) des zehnschichtigen mit PIB-PEO 3000 hergestellten Titandioxidfilms.

In Abbildung 7-17 sind die STEM-Dunkelfeld-Abbildungen der mit PIB-PEO 3000 / IL = 10 % hergestellten Filme dargestellt. Der fünfschichtige Film (a) hat eine Dicke von 1,2 μm, wobei die einzelnen Schichten zwischen 200 und 250 nm dick sind. Die zehnschichtigen Filme (b) sind im Verhältnis zu den fünfschichtigen mit 2,6 μm etwas dicker, wobei die einzelnen Schichten Dicken zwischen 230 und 280 nm besitzen.

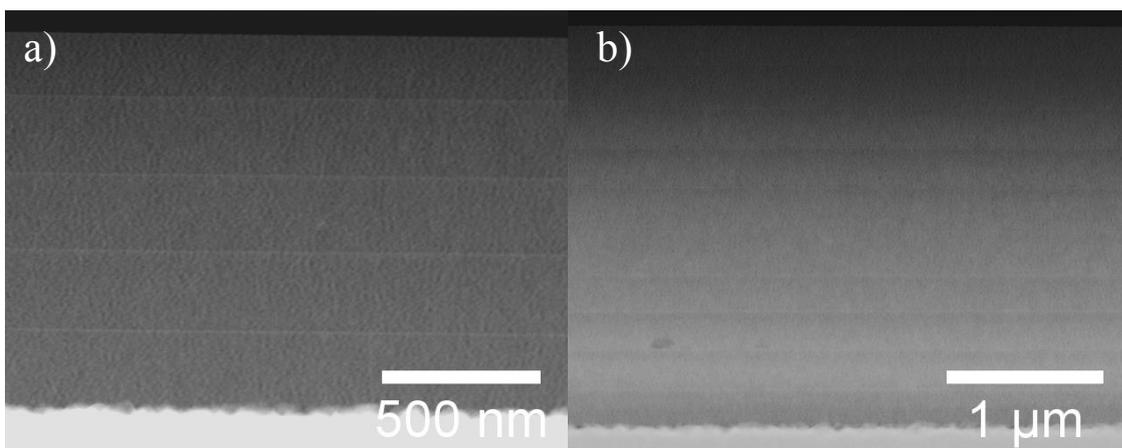


Abbildung 7-17. STEM-Dunkelfeld-Abbildung der mit PIB-PEO 3000 / IL = 10 % hergestellten Titandioxidfilme mit fünf Schichten (a) und zehn Schichten (b).

Die relativ starken Abweichungen der Dicke der einzelnen Schichten bei beiden Film-typen weist darauf hin, dass die Titandioxidschichten nur unter Schwankungen reprodu-

zierbar sind. Dies kann sich auf deren Farbstoffbeladungen und somit letztendlich auf den Wirkungsgrad der farbstoffsensibilisierten Solarzellen auswirken.

Von den beiden untersuchten bimodalen Filmen wurden ebenfalls Feinbereichselektronenbeugungsbilder und hochaufgelöste TEM-Abbildungen (HR-TEM) aufgenommen. Exemplarisch sind eine TEM-Abbildung (a) sowie deren Feinbereichselektronenbeugungsbild (b) und die HR-TEM-Abbildung (c) in Abbildung 7-18 dargestellt. Das Feinbereichselektronenbeugungsbild weist, wie bei den monomodalen Filmen, Ringe auf. Die aus dem Durchmesser der Ringe berechneten Abstände der Netzebenen stimmen mit denen der Anatas-Modifikation des Titandioxids [200] überein. In der HR-TEM-Abbildung (c) sind die einzelnen Nanokristallite des Titandioxids zu erkennen, ihre Größe liegt zwischen 5 und 10 nm.

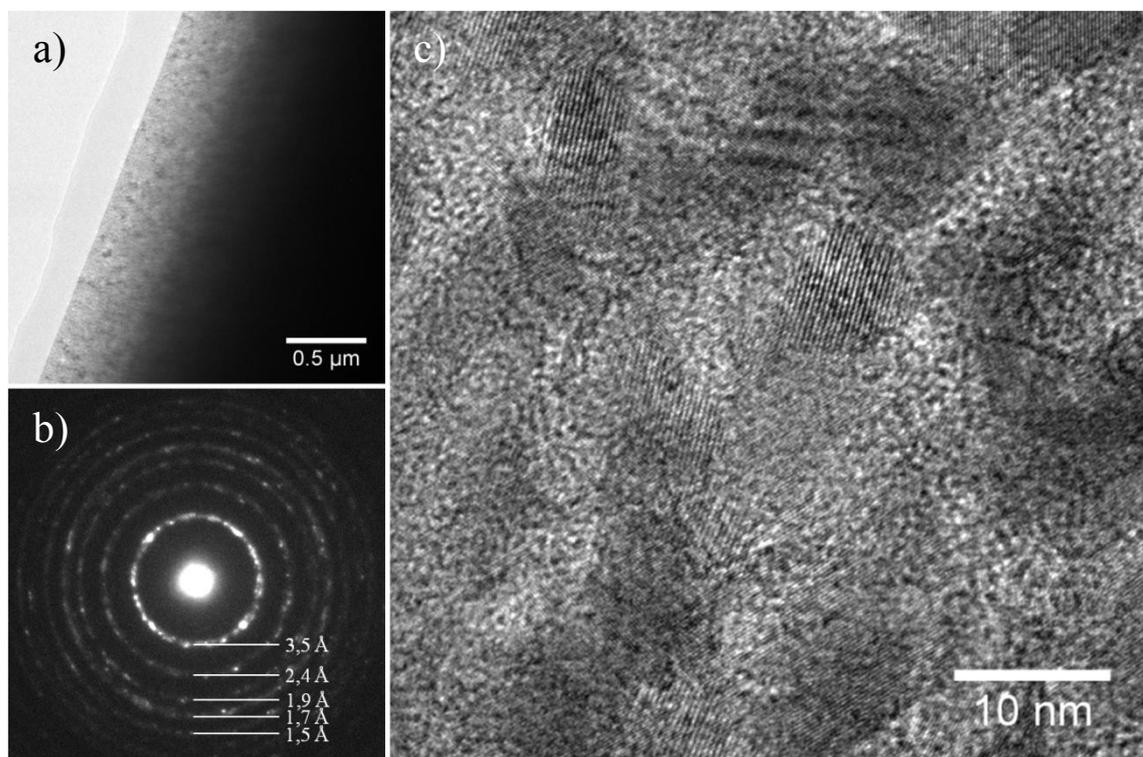


Abbildung 7-18. TEM-Hellfeld-Abbildung (a), Feinbereichselektronenbeugungsbild (b) und HR-TEM-Hellfeld-Abbildung (c) des zehnschichtigen mit PIB-PEO 3000 / IL = 10 % hergestellten Titandioxidfilms.

Die BET-Oberfläche und die Porosität der monomodalen Titandioxidfilme wurden mittels Stickstoff-Adsorptionsmessungen bei 77 K bestimmt. Die Adsorptionsisothermen der drei-, fünf- und siebenschichtigen Filme sind in Abbildung 7-19 dargestellt und die BET-Oberflächen und das Porenvolumen der Tabelle 7-7 zu entnehmen. Die Adsorptionsisothermen weisen das für mesoporöse Materialien typische Hystereseverhalten auf (Typ IV [201]). Dabei wird zunächst eine Monoschicht, dann eine Multischicht des Adsorbats ausgebildet, die den steileren Anstieg über $p/p_0 = 0,7$ verursacht. Dieser endet bei $\sim 0,85$ dadurch, dass die Poren mit Stickstoff gesättigt sind. Die bei der Desorption auftretende Hysterese wird durch Kapillarkondensation des Stickstoffs in den Meso-

poren verursacht. Da die absoluten Mengen an adsorbiertem Stickstoff sehr gering waren, ist davon auszugehen, dass die Messungen nicht absolut genau sind [202]. Daher kann lediglich festgestellt werden, dass die bestimmten BET-Oberflächen und Porenvolumen der drei unterschiedlich dicken Filme mit $\sim 300 \text{ m}^2 \text{ cm}^{-3}$ bzw. $\sim 0,6 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$ recht gut miteinander übereinstimmen.

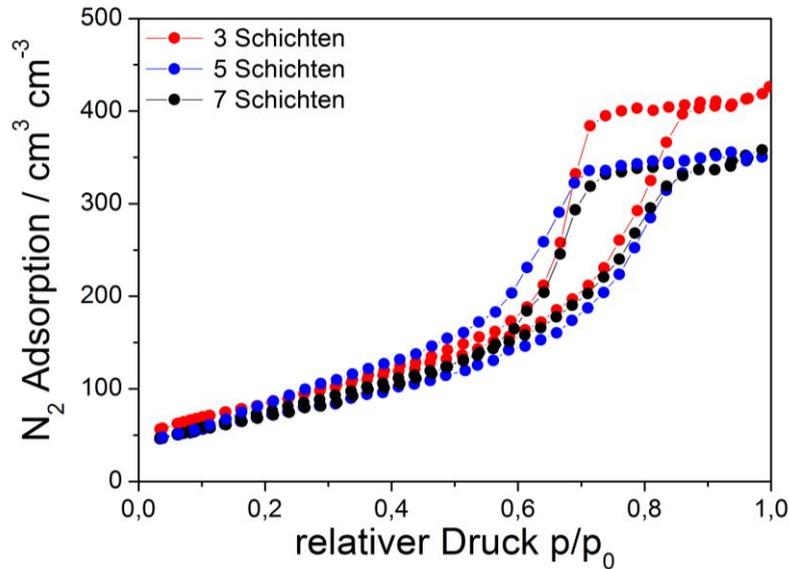


Abbildung 7-19. Stickstoff-Adsorptionsisothermen drei-, fünf- und siebenschichtiger Titandioxidfilme, hergestellt mit PIB-PEO 3000.

Tabelle 7-7. BET-Oberflächen und Porenvolumen der mehrschichtigen, monomodalen Titandioxidfilme aus den Stickstoff-Adsorptionsmessungen.

Anzahl der Schichten	BET-Oberfläche / $\text{m}^2 \text{ cm}^{-3}$	Porenvolumen / $\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}$
3	312	0,64
5	270	0,54
7	300	0,55

In Abbildung 7-20 sind die Transmissionsspektren der mehrschichtigen mono- und bimodalen Titandioxidfilme dargestellt. Wie bereits bei den einschichtigen Filmen erwähnt, ist eine hohe Transmission der Filme für deren Anwendung in Farbstoffsolarzellen sehr wichtig. Die Transparenz der Filme liegt im Bereich von 350 bis 600 nm, in dem der verwendete Sensibilisator-Farbstoff N719 das Licht absorbiert, bei den monomodalen Filmen zwischen 75 und 80 % und bei den bimodalen Filmen zwischen 65 und 80 %. Im Gegensatz zu den einschichtigen Filmen sind in diesem Fall die monomodalen Filme transparenter, und der Trend einer höheren Transmission durch die kleinen Poren durch die ionische Flüssigkeit kehrt sich um. Eine Erklärung dafür könnte die Unordnung, die an den Übergängen von einer Schicht zur nächsten entsteht, sein, die sich durch die unterschiedlich großen Poren bei den bimodalen Filmen stärker auswirkt. Die

Wellenlinien, die die Spektren aufweisen, kommen durch Interferenzen zwischen dem FTO/Glas-Substrat und dem dünnen Titandioxidfilm zustande. Diese sollten jedoch keine beachtlichen Auswirkungen auf die Farbstoffsolarzellen haben.

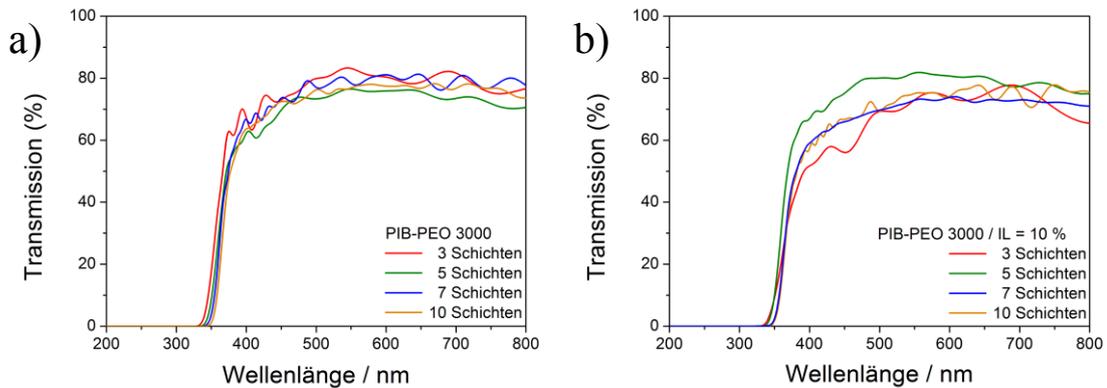


Abbildung 7-20. UV-Vis-Spektren in Transmission der mehrschichtigen Titandioxidfilme, hergestellt mit PIB-PEO 3000 (a) und PIB-PEO 3000 / IL = 10 % (b) auf FTO/Glas-Substraten.

7.2.5 Mehrschichtige mono- und bimodale Titandioxidfilme in Farbstoffsolarzellen

Aufgrund der im Kapitel 7.2.3 festgestellten negativen Auswirkung von zu großen Mengen an ionischer Flüssigkeit als porenbildendes Templat auf die Leistungsfähigkeit der Titandioxidfilme in Farbstoffsolarzellen wurde die Untersuchung mehrschichtiger Titandioxidfilme nur anhand mono- und bimodaler Filme durchgeführt, die mit PIB-PEO 3000 bzw. PIB-PEO 3000 / IL = 10 % hergestellt wurden. In Abbildung 7-21 ist jeweils die U - J -Kurve des mit N719 sensibilisierten Titandioxidfilms dargestellt, die bei der unterschiedlichen Anzahl an Schichten den höchsten Wirkungsgrad η erzielte.

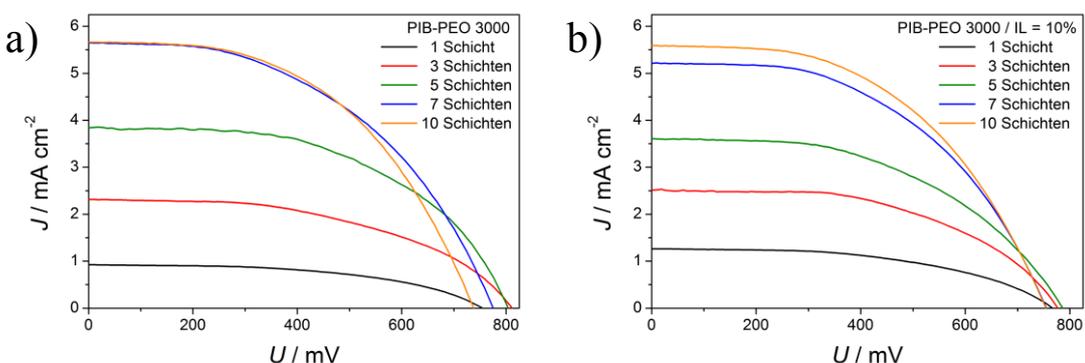


Abbildung 7-21. Vergleich der U - J -Kurven mehrschichtiger N719 sensibilisierter Titandioxid-schichten, hergestellt mit PIB-PEO 3000 (a) bzw. PIB-PEO / IL = 10 % (b). Gezeigt ist jeweils die Kurve der DSSC, die den höchsten Wirkungsgrad aufwies.

Die durchschnittlichen Werte der Leerlaufspannung U_{OC} , der Kurzschlussstromdichte J_{SC} , des Füllfaktors FF und des Wirkungsgrads η sind in Abbildung 7-22 gegen die Anzahl der Titandioxidschichten aufgetragen. Die durchschnittlichen Werte wurden aus jeweils mindestens drei gemessenen Zellen gebildet. Bei beiden unterschiedlich hergestellten Filmen steigt die Leerlaufspannung U_{OC} zunächst mit steigender Anzahl an Schichten, erreicht ein Maximum bei fünf Schichten und fällt darauf wieder ab. Dies deutet bereits auf eine höhere Rekombinationsrate durch die Rückreaktion der photogenerierten Elektronen bei den siebenschichtigen und besonders bei den zehnschichtigen Titandioxidfilmen hin. Ein Erklärungsansatz hierfür ist die größere Oberfläche der Filme bei gleichzeitig unterproportional anwachsender Photogeneration von Elektronen. Die Kurzschlussstromdichte J_{SC} hingegen steigt annähernd linear bis zu einer Anzahl von sieben Schichten, steigt dann aber von sieben auf zehn Schichten nicht weiter an oder fällt sogar im Fall der monomodalen Filme. Da der Füllfaktor FF der Zellen weitgehend konstant bei 50 % bleibt und die relativen Unterschiede in der Leerlaufspannung U_{OC} vergleichsweise gering sind, folgen die Werte des Wirkungsgrads dem Trend der Kurzschlussstromdichte J_{SC} . Wie bereits erwähnt, steigt die Kurzschlussstromdichte linear im Bereich zwischen einer und sieben Schichten, über diesen Bereich wurde eine lineare Regression durchgeführt, die jeweils als rote Gerade in Abbildung 7-22 eingefügt ist.

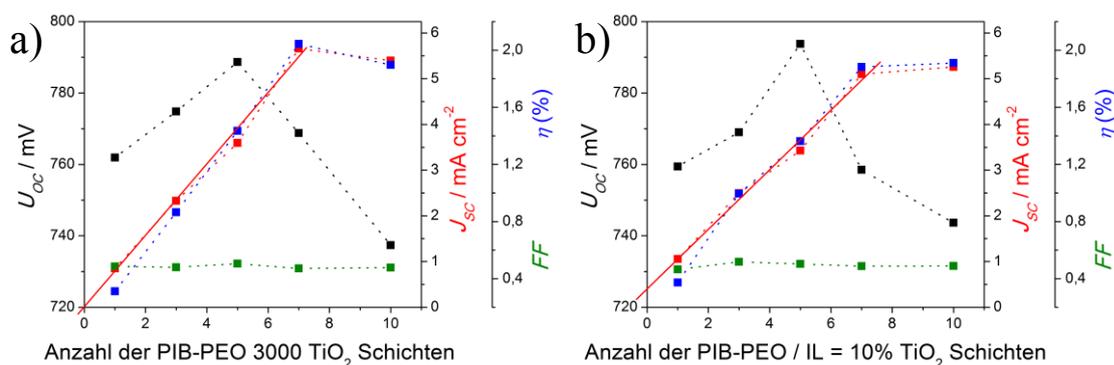


Abbildung 7-22. Abhängigkeit der durchschnittlichen Werte der Leerlaufspannung U_{OC} , der Kurzschlussstromdichte J_{SC} , des Füllfaktors FF und des Wirkungsgrads η von der Anzahl der N719 sensibilisierten Titandioxidschichten, hergestellt mit PIB-PEO 3000 (a) und PIB-PEO / IL = 10 % (b). Die rote Kurve in beiden Graphen repräsentiert die lineare Regression der Kurzschlussstromdichte von der ersten bis zur siebten Schicht.

Im Fall der mit PIB-PEO 3000 hergestellten Titandioxidfilme liegt der Ursprung der Gerade im Nullpunkt, während das System mit den mit PIB-PEO 3000 / IL = 10 % hergestellten Filmen einen Offset von $0,4 \text{ mA cm}^{-2}$ besitzt. Die Steigung der Kurven der mit PIB-PEO 3000 hergestellten Filme beträgt $0,78 \text{ mA cm}^{-2} \text{ Schicht}^{-1}$, die der mit PIB-PEO 3000 / IL = 10 % hergestellten Filme fällt mit $0,65 \text{ mA cm}^{-2} \text{ Schicht}^{-1}$ deutlich geringer aus. Der Offset und die darauf folgende geringere Steigerung der Stromdichte

pro Schicht bei den bimodalen Filmen deuten darauf hin, dass die Zugänglichkeit des Porensystems in einer Schicht durch die Auftragung weiterer Schichten etwas schlechter ist. Bei zehn Schichten sinkt die Kurzschlussstromdichte im Vergleich zu den siebenschichtigen Titandioxidfilmen im Fall der monomodalen Filme sogar leicht ab bzw. steigt bei den bimodalen Filmen nur noch geringfügig an. Für diesen Abbruch in der Leistungssteigerung kann es mehrere Ursachen geben. Eine Möglichkeit wäre eine geringer werdende Oberfläche im Zuge des mehrfachen Dip-Coating-Prozesses durch eine schlechtere Zugänglichkeit des porösen Systems für den Farbstoff, welches zu einer geringeren Farbstoffbeladung führen kann, welches dann einen geringeren Photostrom zur Folge hätte. Stickstoff-Adsorptionsmessungen an drei- bis siebenschichtigen monomodalen Filmen zeigten jedoch keine Verringerung der Oberfläche bei steigender Schichtanzahl (siehe Abbildung 7-19). Ein anderer Grund könnten die kleinen Risse zwischen den einzelnen Schichten sein, die in den zehnschichtigen Filmen, aber nicht in den fünfschichtigen zu beobachten sind (siehe Abbildung 7-15 und Abbildung 7-17). Diese könnten neben den entstandenen Korngrenzen zwischen den einzelnen Schichten zu einer Behinderung des Elektronentransportes führen. Ebenso könnte es zu einer Fehlanordnung der einzelnen porösen Schichten zueinander kommen, die dazu führen könnte, dass zum einen weniger Übergangsmöglichkeiten für die Elektronen beim Transport vorhanden sind, diese zum anderen aber auch den Ionentransport im Elektrolyten behindern würden. Um die Ursache zu finden, wurden der Farbstoffgehalt, die elektronischen Transporteigenschaften und die elektrochemische Zugänglichkeit der Filme bestimmt.

Die durch UV-Vis-Spektroskopie ermittelten N719 Farbstoffgehalte und Farbstoffgehalte pro Schicht der beiden unterschiedlich hergestellten Titandioxidfilme sind in Abhängigkeit der Schichtanzahl in Tabelle 7-8 dargestellt. In beiden Fällen bleibt die Farbstoffbeladung pro Schicht bei bis zu fünf Schichten konstant, fällt dann aber bei höherer Schichtanzahl auf 80 % des Wertes der einschichtigen monomodalen Filme bzw. auf 61 % der bimodalen Filme. Diese Ergebnisse zeigen, dass bei bis zu fünf Schichten das poröse System jeder einzelnen Schicht sehr gut zugänglich ist. Das poröse System ist mit dem benachbarten also sehr gut verknüpft. Der Abfall der Farbstoffbeladung bei sieben und besonders bei zehn Schichten deutet darauf hin, dass die Oberfläche für den N719-Farbstoff schlechter zugänglich wird. Dies steht zwar im Widerspruch zu den Ergebnissen aus den Stickstoff-Adsorptionsmessungen, jedoch muss bedacht werden, dass der Farbstoffkomplex viel größer ist als ein Stickstoffmolekül, womit es durchaus möglich ist, dass die Poren zwar für Stickstoff zugänglich sind, nicht aber für den N719-Farbstoff. Obwohl der Farbstoffgehalt pro Schicht bereits leicht abnimmt, steigt die Kurzschlussstromdichte aufgrund des insgesamt steigenden Farbstoffgehaltes bis zur siebten Schicht weiter an. Dass die Kurzschlussstromdichte wegen des geringeren Farbstoffgehaltes nicht schon bei sieben Schichten geringer wird, sondern linear ansteigt, könnte durch einen positiven Effekt des Lichtbrechens der oberen Schichten,

wenn diese unregelmäßiger werden, und die immer noch höhere Gesamtfarbstoffbeladung hervorgerufen werden.

Tabelle 7-8. Abhängigkeit der Farbstoffbeladung und der Farbstoffbeladung pro Schicht von der Anzahl der Schichten monomodaler mit PIB-PEO 3000 und bimodaler mit PIB-PEO 3000 / IL = 10 % hergestellter Titandioxidfilme.

	Anzahl der Schichten	Farbstoffbeladung / nmol cm ⁻²	Farbstoffbeladung pro Schicht / nmol cm ⁻²
PIB-PEO 3000	1	10,11	10,11
	3	30,53	10,18
	5	55,76	11,11
	7	65,28	9,33
	10	81,09	8,11
PIB-PEO 3000 / IL = 10%	1	11,18	11,18
	3	34,01	11,34
	5	52,84	10,57
	7	61,90	8,84
	10	68,42	6,84

Der Unterschied in der Farbstoffbeladung zwischen den mit PIB-PEO 3000 und PIB-PEO / IL = 10 % hergestellten Titandioxidfilmen bei höheren Schichtanzahlen zeigt, dass das Aufbringen von mehreren Schichten im Fall der Herstellung mit PIB-PEO 3000 besser gelingt als bei der Verwendung des Gemisches aus PIB-PEO 3000 und der ionischen Flüssigkeit. Da die Farbstoffbeladung bei ein-, drei- und fünfschichtigen Filmen pro Schicht gleich ist, was auf eine lineare Erhöhung der Oberfläche schließen lässt, kann durch den Farbstoffgehalt nicht erklärt werden, warum bei den bimodalen Filmen die Kurzschlussstromdichte J_{SC} einen Offset hat und weshalb die Steigerung der Kurzschlussstromdichte pro Schicht geringer ausfällt als bei den monomodalen Filmen, zumal die Farbstoffbeladung bei beiden Arten von Filmen etwa gleich ist. Somit bleibt also als Grund für den geringeren Photostrom pro Schicht bei den mehrschichtigen Filmen nur eine Behinderung des Elektronen- oder Ionentransports, die im Folgenden untersucht wird. Jedoch kann die geringe Farbstoffbeladung pro Schicht bei den zehnschichtigen Filmen deren niedrigeren Photostrom zumindest teilweise erklären, wobei diese allein noch keine ausreichende Erklärung für einen geringen bzw. stagnierenden Photostrom ist. Wenn jedoch der Farbstoff weniger gleichmäßig verteilt ist und sich weniger Farbstoff in den inneren Schichten befindet, wo die Sammeleffizienz größer ist als in den äußeren Schichten, so könnte es trotz einer geringen Zunahme der Gesamt-Farbstoffbeladung schon zu einer Abnahme des Photostromes kommen.

Des Weiteren kann die Minderung der Kurzschlussstromdichte durch eine sinkende Elektronensammeleffizienz η_{coll} verursacht werden. Um dies näher zu untersuchen, wurden IMPS- und IMVS-Messungen durchgeführt. In Abbildung 7-23 sind die erhaltenen Nyquist-Plots der IMVS- (a) und IMPS-Messung (b) der mehrschichtigen mit PIB-PEO 3000 und PIB-PEO 3000 / IL = 10 % hergestellten Filme dargestellt. Die aus den Frequenzminima f_{min} berechneten Werte der Elektronentransportzeit τ_d (aus IMPS), der Elektronenlebenszeit τ_n (aus IMVS) und die daraus berechnete Elektronensammeleffizienz η_{coll} sind Tabelle 7-9 zu entnehmen, wobei jeweils die bei den Effektivitätsmessungen erhaltenen Werte von den Zellen mit dem höchsten Wirkungsgrad verwendet wurden. Mit zunehmender Anzahl der Schichten fällt die Elektronensammeleffizienz η_{coll} kontinuierlich von ca. 98% für einschichtige Filme auf ca. 90 % für zehnschichtige Filme. Im Fall der monomodalen Titandioxidfilme ist der Abfall etwas stärker (89 %) als bei den bimodalen Filmen (92 %).

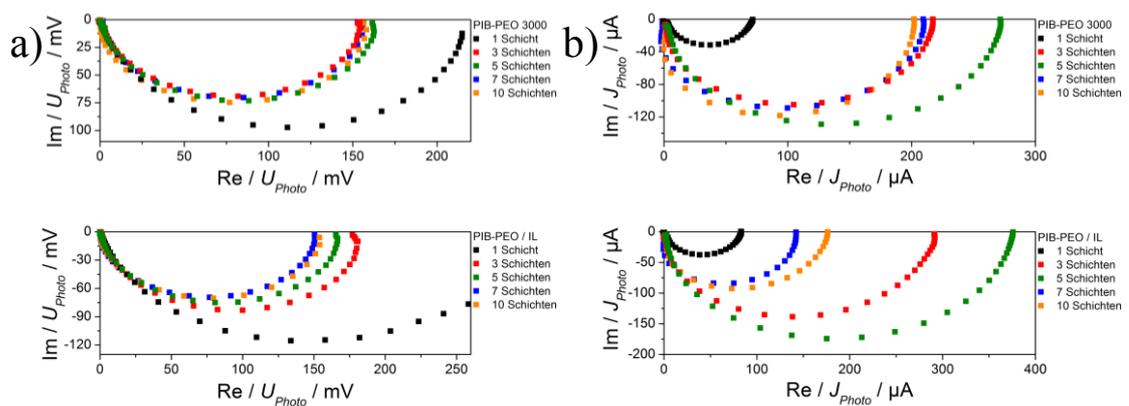


Abbildung 7-23. Nyquist-Plots aus den IMVS- (a) und IMPS-Messungen (b) N719 sensibilisierter mehrschichtiger monomodaler (oberer Graph) und bimodaler Titandioxidfilme (unterer Graph), hergestellt mit PIB-PEO 3000 bzw. PIB-PEO 3000 / IL = 10 %.

Der Grund für die Reduktion der Elektronensammeleffizienz η_{coll} zu höheren Anzahlen an Schichten liegt in der geringer werdenden Lebenszeit der photogenerierten Elektronen τ_n im mesoporösen Titandioxidfilm aufgrund deren höherer Oberfläche, während die Transportzeit der Elektronen τ_d annähernd konstant bleibt. Das Gleichbleiben der Transportzeit trotz der höher werdenden Filmdicke kann durch die höhere Elektronenkonzentration im Titandioxidfilm der arbeitenden DSSC erklärt werden, die an der bereits erwähnten höheren Kurzschlussstromdichte erkannt wird. Die höhere Elektronenkonzentration führt zu einem höheren Diffusionskoeffizienten der Elektronen, während die durchschnittliche Transportdistanz (aufgrund der Erhöhung der Schichtanzahl) länger wird, so dass die Transportzeit der Elektronen τ_d fast unverändert bleibt. Die Rückreaktionsrate hingegen steigt mit der Anzahl der Schichten, wodurch die Oberfläche der Filme zunimmt, was zu einer Verringerung der Elektronenlebenszeiten τ_n führt. Die

Abnahme der Elektronensammeleffizienz η_{coll} zu höheren Anzahlen an Schichten oder generell dickeren porösen Filmen in DSSCs ist somit ein zu erwartendes Phänomen.

Tabelle 7-9. Abhängigkeit der Elektronentransportzeit τ_d , der Elektronenlebenszeit τ_n und der Elektronensammeleffizienz η_{coll} von der Anzahl der mit PIB-PEO 3000 und PIB-PEO 300 / IL = 10 % hergestellten Titandioxidschichten.

Anzahl der Schichten	PIB-PEO 3000			PIB-PEO 3000 / IL = 10 %		
	τ_d / ms	τ_n / ms	η_{coll} / %	τ_d / ms	τ_n / ms	η_{coll} / %
1	1,9	79,6	97,6	1,3	83,8	98,4
3	2,5	46,8	94,6	2,5	48,2	94,8
5	3,4	58,9	94,3	3,3	53,1	93,8
7	1,7	24,7	93,1	1,8	25,2	93,0
10	2,3	21,0	89,1	2,2	27,1	91,9

Die elektrochemische Zugänglichkeit der mehrschichtigen mesoporösen Titandioxidfilme wurde ebenfalls mittels Impedanzspektroskopie untersucht. Die typischen Impedanzspektren des ersten (a) und zweiten Halbkreises (b) eines siebenschichtigen, mit PIB-PEO 3000 / IL = 10 % hergestellten Titandioxidfilms sind in Abbildung 7-24 bei 400, 600 und 761 mV dargestellt. Wie bei den einschichtigen Filmen wurden beim Fitzen der mehrschichtigen Filme mit dem Bisquert-Modell keine guten Ergebnisse erhalten. Daher wurde ebenfalls das einfache Schaltbild (siehe Abbildung 4-33) verwendet, womit Ergebnisse mit relativ kleinen Fehlern (≤ 5 %) erhalten wurden.

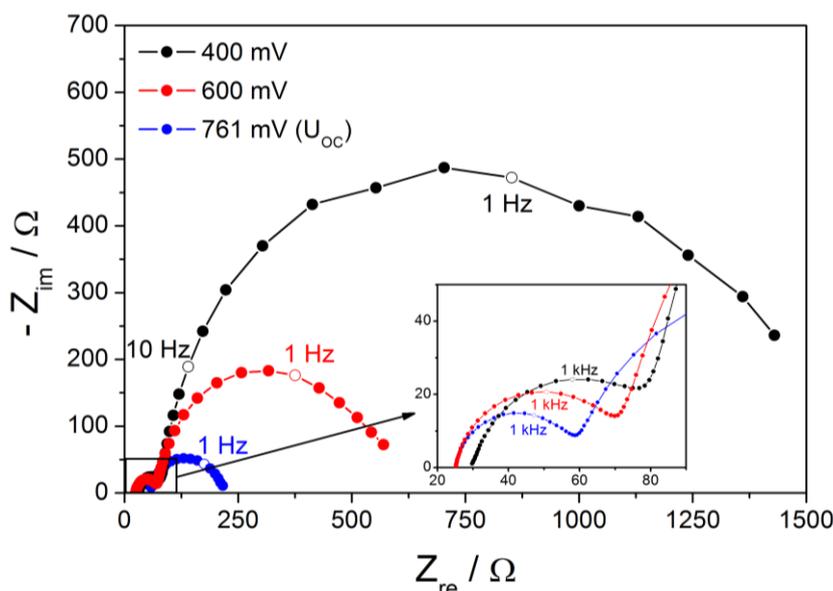


Abbildung 7-24. Typische Impedanzspektren mehrschichtiger Titandioxidfilme. Gezeigt ist ein mit PIB-PEO / IL = 10 % hergestellter Titandioxidfilm mit sieben Schichten, gemessen bei 761 mV (U_{oc}), 600 mV und 400 mV. Der erste Halbkreis bei hohen Frequenzen ist in der eingesetzten Abbildung dargestellt.

Die aus den Fits erhaltenen Widerstände R und Kapazitäten C der beiden Halbkreise sind in Abbildung 7-25 gegen die Zellspannung aufgetragen. Dabei wurden jeweils die Werte der Zellen verwendet, die den höchsten Wirkungsgrad in den Effektivitätsmessungen erzielten. Analog zu den einschichtigen Filmen zeigten der Widerstand $R1$ und die Kapazität $C1$ des ersten Halbkreises keine signifikante Abhängigkeit vom Potential. Jedoch ist, wie bei den einschichtigen Filmen, der Widerstand des Halbkreises zu hoch, um nur durch die Gegenelektrode verursacht zu werden. Wiederholte Messungen mit frisch hergestellten Gegenelektroden (anstatt der „Pt-coated test cell TEC15 FTO glasses“ von Dyesol) führten zu vergleichbaren Ergebnissen. Daher ist davon auszugehen, dass, wie bei den einschichtigen Filmen, der Halbkreis, der der Gegenelektrode zuzuordnen ist, ebenfalls von einer weiteren potentialunabhängigen Impedanz in diesem Bereich überlagert wird. Darüber hinaus ist ebenfalls festzustellen, dass dieser Halbkreis auf keinen Fall dem Titandioxidfilm zuzuschreiben ist, da dieser eine Potentialabhängigkeit aufweisen muss. Diese wird im zweiten Halbkreis für den Widerstand $R2$ und die Kapazität $C2$ beobachtet. Dieser Halbkreis kann daher wiederum dem Rücktransfer der Elektronen vom Titandioxid zum Redoxelektrolyten zugewiesen werden. Die Potentialabhängigkeit kann bei allen Filmen unabhängig von der Schichtanzahl beobachtet werden. Bei allen Filmen steigt der Widerstand $R2$ und sinkt die Kapazität $C2$ mit sinkendem Potential, da die Elektronenkonzentration im Film sinkt.

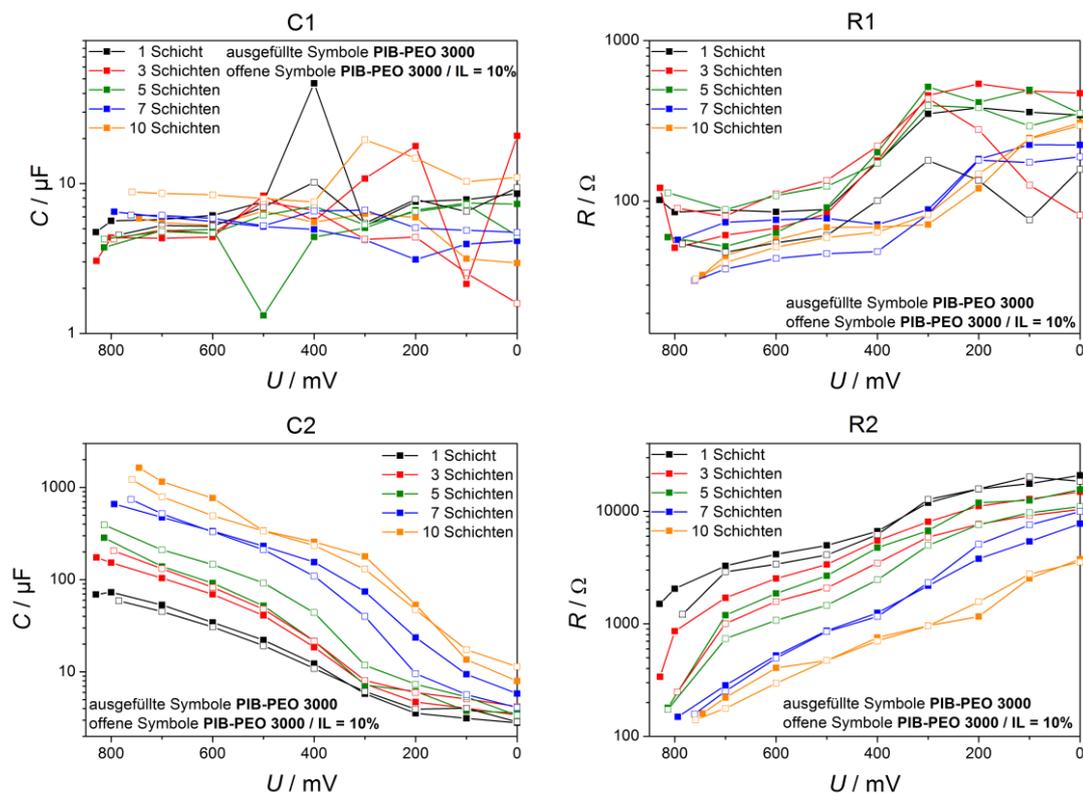


Abbildung 7-25. Abhängigkeit der Kapazität und des Widerstandes des ersten Halbkreises ($C1$ und $R1$) und des zweiten Halbkreises ($C2$ und $R2$) der mit PIB-PEO 3000 bzw. PIB-PEO / IL = 10 % hergestellten Titandioxidfilme vom Potential.

Mit steigender Anzahl an Titandioxidschichten wird die Dicke des Films erhöht. Damit verbunden steigt ebenfalls die Kapazität C_2 der Filme, da mehr Titandioxid vorhanden ist, wodurch mehr Elektronen aufgenommen werden können. Die Kapazität steigt mit steigender Schichtdicke der Filme annähernd linear an. Der weitere Anstieg zu zehn Schichten, im Gegensatz zur Kurzschlussstromdichte, zeigt, dass mehr Titandioxid vorhanden ist. Dies steht im Einklang zu den Beobachtungen der linear ansteigenden Schichtdicke, die anhand der STEM-Dunkelfeld-Abbildungen (siehe Abbildung 7-15 b und Abbildung 7-17 b) gemacht wurden. Beim Vergleich der beiden unterschiedlich hergestellten Filmtypen fällt auf, dass die einschichtigen Filme, die bimodalen Filme, eine geringfügig geringere Kapazität haben als die monomodalen Filme. Dies stimmt mit der höheren Porosität der Filme und der damit verbundenen höheren Oberfläche und weniger Material bei gleicher Schichtdicke überein. Bei den drei- und fünfschichtigen Filmen zeigen die mit der ionischen Flüssigkeit hergestellten Filme höhere Kapazitäten. Dies kann anhand der höheren Schichtdicken dieser Filme erklärt werden. Bei den sieben- und zehnschichtigen Filmen kehrt sich dies hingegen um, da diese Filme wiederum dicker sind (vgl. Abbildung 7-15 und Abbildung 7-17). Die Widerstände der beiden Filmtypen sinken in beiden Fällen mit steigender Anzahl an Titandioxidschichten. Dies deutet darauf hin, dass die Zugänglichkeit des Farbstoffs in den Poren durch den Redoxelektrolyten sehr gut ist und es zu keiner Verstopfung des porösen Systems durch den Farbstoff oder durch das Aufbringen der Schichten kam.

Eine detaillierte Auflistung der Verluste der beiden Filmtypen ist in Tabelle 7-10 für die mit PIB-PEO 3000 und in Tabelle 7-11 für die mit PIB-PEO 3000 / IL = 10 % hergestellten Titandioxidfilme dargestellt. Die Untersuchung zeigt, dass die höheren Verluste bei den mehrschichtigen Filmen im Vergleich zu den einschichtigen Filmen nicht vollständig durch die untersuchten Faktoren erklärt werden können. Die Reduzierung der Elektronensammeleffizienz η_{coll} mit steigender Schichtanzahl (oder im Allgemeinen mit dicker werdenden Schichten poröser Filme) ist ein zu erwartendes Phänomen in farbstoffsensibilisierten Solarzellen [145]. Jedoch erklärt dies nur teilweise den Verlust der mehrschichtigen gegenüber den einschichtigen Filmen. Von ein- zu mehrschichtigen Filmen nimmt die Elektronensammeleffizienz η_{coll} um bis 8,5 % ab, während die Farbstoffbeladung pro Schicht annähernd gleich bleibt. Die Gesamtfarbstoffbeladung steigt also annähernd linear, was mit dem in diesem Bereich linear steigenden Photostrom übereinstimmt. Die Stagnation der Kurzschlussstromdichte J_{SC} bei der Erhöhung von sieben auf zehn Schichten ist durch die Abnahme der Elektronensammeleffizienz η_{coll} um insgesamt ~9 % gegenüber den einschichtigen Filmen nicht zu erklären. Die Farbstoffbeladung pro Schicht beträgt bei den mit PIB-PEO 3000 hergestellten Filmen nur noch ~80 % der einschichtigen Filme bzw. ~61 % bei PIB-PEO 3000 / IL = 10 %. Insgesamt steigt die Farbstoffbeladung jedoch noch und sollte zu einem Anstieg des Photostroms führen. Die Intensität des einfallenden Lichtes nimmt mit steigender Dicke der Schicht durch die Absorption des Farbstoffs ab. UV-Vis-Messungen der mit

N719 sensibilisierten Filme zeigten, dass eine Schicht des mit PIB-PEO 3000 hergestellten Films ungefähr 4,5 % des einfallenden Lichtes am Absorptionsmaximum des Farbstoffes (534 nm) absorbiert. Anhand dieses Wertes und der Farbstoffbeladung wurde mittels des Lambert-Beer'schen-Gesetzes abgeschätzt, wie viel Licht der jeweilige Film absorbiert. Die Kombination der Verluste aus Farbstoffbeladung, Elektronensammeleffizienz und sinkender Lichtintensität, die in den Tabellen als Gesamtverlust zusammengefasst sind, erklärt hingegen die Abnahme der Wirksamkeit mit steigender Schichtanzahl. Dieser Wert liegt teilweise sogar etwas über dem prozentualen Wert der Abnahme des Photostroms. Ein weiterer Fehler, der ebenfalls in Betracht gezogen werden müsste, ist die Schichtdicke der Filme, die, wie die TEM-Untersuchungen zeigten, zwischen den einzelnen Schichten schwankt. Bei den Untersuchungen von Zukalová *et al.* an mehrschichtigen Titandioxidfilmen [195], die ebenfalls über Dip-Coating, aber mit dem Blockcopolymer P123 hergestellt wurden, zeigte sich, dass bereits ab drei Schichten kein linearer Anstieg des Photostroms mehr erfolgte und sich eine Stagnation des Photostroms zwischen fünf und zehn Schichten einstellte. Diese ging mit einem nicht weiter steigenden Rauheitsfaktor einher. Die Wirksamkeit der Titandioxidschichten unterliegt Zukalová *et al.* zufolge einem Wechselspiel aus Rauheitsfaktor und Kristallinität, welches infolge der Kalzinationsschritte nur bis zu fünf Schichten zu qualitativ hochwertigen Filmen führt.

Tabelle 7-10. Stromdichte, Farbstoffbeladung, Elektronensammeleffizienz und Lichtabsorption der mit PIB-PEO 3000 hergestellten Titandioxidfilme und die jeweiligen Abnahmen von einer linearen Entwicklung der einschichtigen Filme in Klammern sowie der daraus resultierende Gesamtverlust.

Schichten	Stromdichte J_{SC} / mA cm^{-2}	Farbstoff- beladung / nmol cm^{-2}	Elektronen- sammeleffizienz η_{coll} / %	Licht- absorption / %	Gesamt- verlust / %
1	0,85	10,11	97,6	4,5	
3	2,33 (-8,5 %)	30,53 (+0,6 %)	94,6 (-3,0 %)	13,0 (-5,4 %)	-7,8
5	3,59 (-15,2 %)	55,76 (+9,9 %)	94,3 (-3,3 %)	22,4 (-10,1 %)	-3,5
7	5,66 (-4,7 %)	65,28 (-7,7 %)	93,1 (-4,5 %)	25,7 (-11,7 %)	-23,9
10	5,40 (-36,4 %)	81,09 (-19,8 %)	89,1 (-8,5 %)	30,9 (-14,3 %)	-42,6

Tabelle 7-11. Stromdichte, Farbstoffbeladung, Elektronensammeleffizienz und Lichtabsorption der mit PIB-PEO 3000 / IL = 10 % hergestellten Titandioxidfilme und die jeweiligen Abnahmen von einer linearen Entwicklung der einschichtigen Filme in Klammern.

Schichten	Stromdichte J_{SC} / mA cm ⁻²	Farbstoff- beladung / nmol cm ⁻²	Elektronen- sammeleffizienz η_{coll} / %	Licht- absorption / %	Gesamt- verlust / %
1	1,05	11,18	98,4	5,0	
3	2,50 (-21,1 %)	34,01 (+1,4 %)	94,8 (-3,6 %)	14,3 (-5,9 %)	-8,1
5	3,43 (-35,0 %)	52,84 (-5,5 %)	93,8 (-4,6 %)	21,4 (-9,5 %)	-19,6
7	5,10 (-30,9 %)	61,90 (-20,9 %)	93,0 (-5,4 %)	24,6 (-11,1 %)	-37,4
10	5,26 (-50,1 %)	68,42 (-38,8 %)	91,9 (-6,5 %)	26,8 (-12,2 %)	-57,5

Zwar erfolgte die Kalzination bei 350 °C anstatt 300 °C und die Kristallisation der Filme erst unter Stickstoff-, dann unter Sauerstoffatmosphäre bei 500 °C bzw. 400 °C anstatt bei 610 °C, wodurch sich die Filme von denen in dieser Untersuchung unterscheiden können, aber ihre Erklärung könnte für die mono- und bimodalen Titandioxidfilme zutreffend sein. Die Ursache des Offsets der Kurzschlussstromdichte J_{SC} bei den mit PIB-PEO 3000 / IL = 10 % hergestellten Filmen kann jedoch nicht eindeutig erklärt werden. Auch hier sollte die Schichtdicke als weiterer Fehlerfaktor in Betracht gezogen werden.

7.2.6 Schlussfolgerungen zu den mono- und bimodalen Titandioxidfilmen in Farbstoffsolarzellen

Die Verwendung von bimodalen Titandioxidfilmen, die mit geringen Mengen ionischer Flüssigkeit (10 %) hergestellt wurden, als Photoelektrode in Farbstoffsolarzellen bewirkt eine Verbesserung des Wirkungsgrades η um 20 % im Vergleich zu monomodalen Filmen. Diese Verbesserung resultiert aus der höheren Farbstoffbeladung der Filme durch die höhere Oberfläche der Filme. Die weitere Erhöhung der Menge an ionischer Flüssigkeit auf 20 % führt jedoch zu einer drastischen Abnahme der Wirksamkeit der Zellen um über 40 % im Vergleich zu den monomodalen Filmen. Der Grund dafür liegt in den kleinen Poren (die durch die ionische Flüssigkeit erzeugt werden), die zwar zu

einer höheren Farbstoffadsorption führen, aber für den Redoxelektrolyten schlechter zugänglich sind, wie durch die Impedanzmessungen bestätigt wurde.

Die mehrfache Beschichtung führt bei beiden Systemen bis zu sieben Schichten zu einem linearen Anstieg des Photostroms. Ein weiterer Anstieg zu zehn Schichten bleibt jedoch aus. Da die Dicke der Filme linear zunimmt (siehe TEM und Kapazität aus der Impedanz) und auch der Widerstand (R_2), der aus dem Übergang der Elektronen vom Titandioxid auf den Elektrolyten resultiert, mit steigender Dicke abnimmt, was für eine gute Zugänglichkeit des porösen Systems durch den Elektrolyten spricht, deuten diese auf eine lineare Erhöhung der Oberfläche. Die Ursache für die Stagnation des Photostroms liegt in der Summe aus nicht linear steigender Farbstoffbeladung, sinkender Elektronensammeleffizienz und der Lichtintensitätsabnahme im Film.

7.2.7 Literaturverzeichnis

- [193] S. Sallard, Paul Scherrer Institut Villigen, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [194] T. W. Hamann, R. A. Jensen, A. B. F. Martinson, H. van Ryswyk, J. T. Hupp, *Energy Environ. Sci.* 1 (2008) 66-78.
- [195] M. Zúkalová, J. Procházka, A. Zúkal, J. H. Yum, L. Kavan, *Inorg. Chim. Acta* 361 (2008) 656-662.
- [196] M. Zúkalová, A. Zúkal, L. Kavan, M. K. Nazeeruddin, P. Liska, M. Grätzel, *Nano Lett.* 5 (2005) 1789-1792.
- [197] E. Lancelle-Beltran, P. Prené, C. Boscher, P. Belleville, P. Buvat, S. Lambert, F. Guillet, C. Boissière, D. Grosso, C. Sanchez, *Chem. Mater.* 18 (2006) 6152-6156.
- [198] T. Stergiopoulos, A. G. Kontos, V. Likodimos, D. Perganti, P. Falaras, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 10236-10244.
- [199] R. Harikisun, H. Desilvestro, *Sol. Energy* 85 (2011) 1179-1188.
- [200] H. E. Swanson, H. F. McMurdie, M. C. Morris, E. H. Evans, *Natl. Bur. Stand. Monogr.* 25 (1969) 82.
- [201] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603-619.
- [202] C. Weidmann, persönliche Mitteilung (E-Mail), 26.03.2012.

7.3 Abkürzungen

A	Ampère
AAO	anodisches Aluminiumoxid (<i>anodic aluminium oxide</i>)
AE	Arbeitselektrode
<i>arb. unit</i>	willkürliche Einheit (<i>arbitrary unit</i>)
ASF	atomarer Empfindlichkeitsfaktor (<i>atomic sensitivity factor</i>)
at.%	Atomprozent
ATO	Antimon-dotiertes Zinnoxid (<i>antimony doped tin oxide</i>)
AZO	Aluminium-dotiertes Zinkoxid (<i>alumina doped zinc oxide</i>)
a-IGZO	amorphes Indium-Gallium-Zinkoxid
a-IZO	amorphes Indium-Zinkoxid
BET	Brunauer, Emmet, Teller
bzw.	beziehungsweise
C	Coulomb
C343	Coumarin 343
ca.	circa
ccp	kubisch dichteste Packung (<i>cubic close packing</i>)
CIGS	Kupfer-Indium-Gallium-Selenid (<i>copper indium gallium selenide</i>)
cm	Zentimeter
cm ²	Quadratzentimeter
cm ³	Kubikzentimeter
ct	Ladungstransfer (<i>charge transfer</i>)
COV	Variationskoeffizient (<i>coefficient of variation</i>)
CPE	<i>constant phase element</i>
CV	Cyclovoltamogramm
CVD	chemische Gasphasenabscheidung (<i>chemical vapour deposition</i>)
DI	deionisiert
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (<i>differential scanning calorimetry</i>)
DSSC	farbstoffsensibilisierte Solarzelle (<i>dye-sensitized solar cell</i>)
E_F	Fermi-Niveau

E_{FB}	Flachbandpotential
E_g	Bandlücke
EDXS	energie dispersive Röntgenspektroskopie (<i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i>)
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie (<i>electrochemical impedance spectroscopy</i>)
EISA	Verdampfungsinduzierte Selbstanordnung (<i>evaporation-induced self-assembly</i>)
<i>et al.</i>	und andere (<i>et alii</i> (m) bzw. <i>et aliae</i> (f))
eV	Elektronenvolt
EY	Eosin Y
FF	Füllfaktor (<i>fill factor</i>)
FFT	zugehörige Fouriertransformierte (<i>fast fourier transformation</i>)
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer
FTO	Fluor-dotiertes Zinnoxid (<i>fluorine doped tin oxide</i>)
FWHM	Halbwertsbreite (<i>full width at half maximum</i>)
GE	Gegenelektrode
HAADF	Dunkelfeld aus ringförmig, steileinfallendem Winkel (<i>high-angle annular dark-field</i>)
hcp	hexagonal dichteste Packung (<i>hexagonal close packing</i>)
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital (<i>highest occupied molecule orbital</i>)
HR	hohe Auflösung (<i>high resolution</i>)
Hz	Hertz
IL	ionische Flüssigkeit (<i>ionic liquid</i>)
IMPS	Intensitätsmodulierte Photostrom Spektroskopie (<i>intensity modulated photocurrent spectroscopy</i>)
IMVS	Intensitätsmodulierte Photospannungs Spektroskopie (<i>intensity modulated photovoltage spectroscopy</i>)
I	Stromstärke
IPCE	externe Quanteneffizienz (<i>incident photon to current conversion efficiency</i>)
IR	Infrarot
ITO	Indiumzinnoxid (<i>indium tin oxide</i>)
IZO	Indium-dotiertes Zinkoxid (<i>indium doped zinc oxide</i>)
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
J	Stromdichte
J_{SC}	Kurzschlussstromdichte (<i>short-circuit current density</i>)
k	kilo (10^3)

KLE	Poly(ethylen-co-butylen)-b-poly(ethylenoxide)
L	Liter
LA-ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma und Laserablation (<i>laser ablation – inductively coupled plasma – mass spectrometry</i>)
LB	Leitungsband
LED	lichtemittierende Diode (<i>light emitting diode</i>)
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (<i>lowest unoccupied molecule orbital</i>)
m	milli (10^{-3})
M	molar (mol/L)
MBE	Molekularstrahlepitaxie (<i>molecular beam epitaxy</i>)
min	Minute
MOCVD	metallorganische chemische Gasphasenabscheidung (<i>metal organic chemical vapour deposition</i>)
n	nano (10^{-9})
NIR	nahes Infrarot
NHE	Standardwasserstoffelektrode (<i>normal hydrogen electrode</i>)
NT	Nanoröhren (<i>nanotube</i>)
NW	Nanostäbchen (<i>nanowire</i>)
OD	optische Dichte (<i>optical density</i>)
PIB-PEO	Poly(isobutylen)-b-poly(ethylenoxid)
ps	Pikosekunde
PS	Polystyrol
PVD	physikalische Gasphasenabscheidung (<i>physical vapour deposition</i>)
RE	Referenzelektrode
REM	Rasterelektronenmikroskop
s	Sekunde
SAED	Feinbereichselektronenbeugung (<i>selected area electron diffraction</i>)
SCE	Standard-Kalomelektrode (<i>saturated calomel electrode</i>)
STEM	Raster-Transmissionselektronenmikroskop (<i>scanning transmission electron microscope</i>)
TCO	transparent leitfähiges Oxid (<i>transparent conductive oxide</i>)
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TPAI	Tetrapropylammoniumiodid
U	Spannung
U_{oc}	Leerlaufspannung (<i>open-circuit potential</i>)

UV	Ultraviolett
V	Volt
vgl.	vergleiche
Vis	visuell
VB	Valenzband
vs.	gegen (<i>versus</i>)
wt.%	Gewichtsprozent (<i>weight percent</i>)
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (<i>x-ray photo electron spectroscopy</i>)
XRD	Röntgendiffraktometrie (<i>x-ray diffraction</i>)
ZITO	Zink-Indium-Zinnoxid (<i>zinc indium tin oxide</i>)
η	Wirkungsgrad
η_{coll}	Elektronensammeleffizienz
μ	mikro (10^{-6})
μ -RFA	Mikro Röntgenfluoreszenzanalyse

7.4 Formelzeichen und Einheiten

Symbol	Beschreibung	Einheit
A	Fläche	cm^2
c	Lichtgeschwindigkeit	m s^{-1}
c	Konzentration	mol L^{-1}
d	Netzebenenabstand	nm
E	Energie	eV
E_F	Fermi-Niveau	eV
E_{FB}	Flachbandpotential	V
E_g	optische Bandkante	eV
f	Frequenz	Hz
f_{min}	Frequenzminimum	Hz
F	Faraday-Konstante	C mol^{-1}
FF	Füllfaktor	-
h	Planksches Wirkungsquantum	J s
I	Stromstärke	A
J	Stromdichte	mA cm^{-2}
J_{SC}	Kurzschlussstromdichte	mA cm^{-2}
m	Masse	g
M	Molmasse	g mol^{-1}
n	Brechungsindex	-
n	Stoffmenge	mol
Q	Ladungsmenge	C
R	Reflexion	%
t	Zeit	s
T	Temperatur	$^{\circ}\text{C}$

Symbol	Beschreibung	Einheit
T	Transmission	%
U	Spannung	V
U_{OC}	Leerlaufspannung	V
V	Volumen	L
z	Ladung	-
η	Wirkungsgrad	%
η_{coll}	Elektronensammeleffizienz	%
θ	Bragg Winkel	°
λ	Wellenlänge	nm
ν	Wellenzahl	cm ⁻¹
$\rho_{(XY)}$	Dichte von XY	g cm ⁻³
ρ	Spezifischer Widerstand	Ω cm ⁻¹
ρ_{\square}	Flächenwiderstand	Ω/\square
τ_d	Transportzeit eines Elektrons	ms
τ_n	Lebenszeit eines Elektrons	ms
Φ	Lichtintensität	mW cm ⁻²

7.5 Chemikalienliste

Chemikalie	Summenformel	Hersteller	Reinheit / %
1-Hexadecyl-3-methylimidazoliumchlorid (C ₁₆ mimCl)	C ₂₀ H ₃₉ ClN ₂		
Aceton	C ₃ H ₆ O	Sigma Aldrich	≥ 98,5
Acetonitril	C ₂ H ₃ N	Roth	99,9
Aluminium(III)-nitrat	Al(NO ₃) ₃	Merck	≥ 98,5
Antimon(III)-chlorid	SbCl ₃	Sigma Aldrich	≥ 99
Carboxylate-modified Microsphere Suspension 0,25 μm 4 wt. %		Duke Scientific	
Cholsäure	C ₂₄ H ₄₀ O ₅	Fluka	≥ 99,0
D149	C ₄₂ H ₃₅ N ₃ O ₄ S ₃	Mitsubishi Paper Mills	
Dichlormethan	CH ₂ Cl ₂	Roth	≥ 99,5
Diethylamin	C ₄ H ₁₁ N	Sigma Aldrich	≥ 99,5
Dimethylsulfoxid	C ₂ H ₆ OS	Roth	≥ 99,5
EL-HSE (high stability electrolyte)		Dyesol	
Eosin Y	C ₂₀ H ₆ Br ₄ Na ₂ O ₅	Acros	≥ 80
Ethanol	C ₂ H ₆ O	Roth	
Ethanol (absolut)	C ₂ H ₆ O	Sigma Aldrich	≥ 98
Ethylencarbonat	C ₃ H ₄ O ₃	Aldrich	98
Indium(III)-acetylacetonat	C ₁₅ H ₂₁ InO ₆	Sigma Aldrich	≥ 99,99
Indium(III)-nitrat	In(NO ₃) ₃	Alfa aesar	99,99
Iod	I ₂	Alfa aesar	99,9985
Kaliumchlorid	KCl	Roth	≥ 99,5
Kaliumhydroxid	KOH	ABCRCR	85%
Kaliumnitrat	KNO ₃	Roth	≥ 99,0

Chemikalie	Summenformel	Hersteller	Reinheit / %
Latex Microsphere Suspension 0,26 µm 10 wt. %		Duke Scientific	
Methanol	CH ₄ O	Sigma Aldrich	≥ 99
N719	C ₅₈ H ₈₆ N ₈ O ₈ RuS ₂	Dyesol	
Natriumhydroxid	NaOH	Merck	99%
PIB-PEO 3000	C ₃₀₄ H ₆₀₂ O ₄₆	BASF SE	
PIB-PEO 20000	C ₂₃₃₄ H ₄₆₆₂ O ₄₅₅	BASF SE	
Platindraht	Pt		
Platintarget	Pt		
Polyvinylpyrrolidon	(C ₆ H ₉ NO) _x	Sigma Aldrich	
Salpetersäure 65%	HNO ₃	Roth	zur Analyse
Salzsäure	HCl	Sigma Aldrich	≥ 98
tert-Butanol	C ₄ H ₁₀ O	Riedel-de-Haën	99
Tetrapropylammoniumiodid	C ₁₂ H ₂₈ IN	Alfa aesar	98
Titan(IV)-chlorid	TiCl ₄	Sigma Aldrich	≥ 99
Zink(II)-chlorid	ZnCl ₂	Merck	≥ 98,0
Zink(II)-nitrat	Zn(NO ₃) ₂	Merck	≥ 98,5
Zinkdraht	Zn	Alfa aesar	99,95
Zinn(IV)-chlorid	SnCl ₄	Alfa aesar	98
Zinn(IV)-chlorid	SnCl ₄	Sigma Aldrich	99

Die grau hinterlegten Chemikalien wurden in Gießen zur Herstellung der Nanofasern und mesoporösen Filme verwendet.

7.6 Wissenschaftliche Veröffentlichungen

7.6.1 Publikationen

”Influence of Coumarin 343 Monomer Co-Deposition on the Structure and Electronic Properties of Electrodeposited ZnO”

Harald Graaf, Franziska Lüttich, Christian Dunkel, Michael Wark, Torsten Oekermann
The Journal of Physical Chemistry C 116 (2012) 5610-5613.

“Investigation of the pulsed electrochemical deposition of ZnO”

Christian Dunkel, Franziska Lüttich, Harald Graaf, Torsten Oekermann, Michael Wark
Electrochimica Acta 80 (2012) 60-67.

“Electrodeposition of zinc oxide on transparent conducting metal oxide nanofibers and its performance in dye sensitized solar cells”

Christian Dunkel, Torsten Oekermann, Rainer Ostermann, Bernd Smarsly, Michael Wark
Electrochimica Acta 90 (2013) 375-381.

“Bimodal mesoporous TiO₂ anatase film templated by an ionic liquid and a block polymer: Influence of the porosity on the permeability and the photovoltaic properties”

Sébastien Sallard, Bernd Smarsly, Michael Schroeder, Cédric Boissière, Torsten Oekermann, Michael Wark, Alain Walcarius, Mathieu Etienne, Christian Dunkel
The Journal of Physical Chemistry C (in Vorbereitung).

“Limits of ZnO electrodeposition in mesoporous tin doped indium oxide films in view of application in dye-sensitized solar cells”

Christian Dunkel, Michael Wark, Torsten Oekermann, Till von Graberg, Bernd M. Smarsly

Microporous and Mesoporous Materials (in Vorbereitung).

7.6.2 Vorträge

“Preparation of extremely thin ZnO films by pulsed electrochemical deposition”

Christian Dunkel, Michael Wark, Torsten Oekermann

Solid state seminar, 2009, Leibniz Universität Hannover

“Preparation of ZnO films by pulsed electrodeposition “

Torsten Oekermann, Christian Dunkel, Michael Wark

Kurt Schwabe Symposium, 2009, Erlangen

“Dye directed changes in ZnO matrices in organic/inorganic photovoltaic systems”

Harald Graaf, Franziska Lüttich, Mirko Kehr, Christian Dunkel, Torsten Oekermann

DPG Spring Meeting, 2011, Dresden

7.6.3 Posterbeiträge

“Preparation of extremely thin ZnO films by pulsed electrochemical deposition”

Christian Dunkel, Michael Wark, Torsten Oekermann

Bunsentagung, 2009, Köln

“Dye-sensitized solar cells based on porous films of transparent conducting oxides”

Christian Dunkel, Michael Wark, Torsten Oekermann, Dina Fattakhova-Rohlfing, Bernd Smarsly

Niedersächsisches Photovoltaik Symposium, 2009, Institut für Solarenergieforschung Hameln (ISFH)

Nanoday 2009, 2009, Leibniz Universität Hannover

“Ultra-Thin ZnO Films Prepared by Pulsed Electrodeposition for Application in DSSCs with Structured Current Collectors”

Christian Dunkel, Torsten Oekermann, Rainer Ostermann, Till von Graberg, Bernd Smarsly, Michael Wark

International Bunsen Discussion Meeting on Light Harvesting and Solar Energy Conversion, 2010, Stuttgart

1st International Conference on Materials for Energy (EnMat), 2010, Karlsruhe

Nanoday 2010, 2010, Leibniz Universität Hannover

“Electrochemically Deposited ZnO in ITO Films with Ordered Pore Structure as Dye-Sensitized Solar Cells”

Christian Dunkel, Michael Wark, Torsten Oekermann, Till von Graberg, Bernd Smarsly
Hybrid and Organic Photovoltaics (HOPV), 2011, Valencia, Spanien

“Dye directed changes in sensitized solar cells and influence of process steps on properties of inorganic matrix ZnO”

Harald Graaf, Franziska Lüttich, Mirko Kehr, Christian Dunkel, Michael Wark, Torsten Oekermann

European Materials Research Society (E-MRS), 2011, Nizza, Frankreich

7.7 Lebenslauf

Persönliche Daten

Geburtsdatum: 02.01.1982
Geburtsort: Hannover
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung

08/1988 - 07/1992 Grundschole Peter-Petersen-Schule, Hannover
08/1992 - 07/1994 Orientierungsstufe Peter-Petersen-Schule, Hannover
08/1994 - 06/2001 Gymnasium Elsa-Brändström-Schule, Hannover
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Grundwehrdienst

07/2001 - 03/2002 Kraftfahrausbildungszentrum Munster

Hochschulausbildung

10/2002 - 03/2009 Studium der Chemie an der Leibniz Universität Hannover
Abschluss: Diplom-Chemiker
05/2008 - 03/2009 Diplomarbeit an der Leibniz Universität Hannover am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. J. Caro; „Präparation extrem dünner Zinkoxidschichten mittels gepulster, elektrochemische Abscheidung“
04/2009 – heute Promotion an der Leibniz Universität Hannover am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. M. Wark; „Farbstoffsensibilisierte Solarzellen mit porösen transparent leitfähigen Metalloxidfilmen als Rückkontakt“

Erklärung zur Dissertation

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation „Farbstoffsensibilisierte Solarzellen mit porösen transparent leitfähigen Metalloxidfilmen als Rückkontakt“ selbstständig verfasst und alle benutzten Hilfsmittel sowie evtl. zur Hilfeleistung herangezogene Institutionen vollständig angegeben habe.

Die Dissertation wurde nicht schon als Diplom- oder ähnliche Prüfungsarbeit verwendet.

Hannover, 24.01.2013

Dipl.-Chem. Christian Dunkel