

Trennung und Rekombination von
Ladungsträgern in Solarzellen
mit nanostrukturierter ZnO-Elektrode

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften
(Dr.-Ing.)

der Technischen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Dipl.-Ing. Julian Tornow

Kiel
2010

1. Gutachter: Prof. Dr. Helmut Föll
2. Gutachter: PD Dr. Thomas Hannappel

Datum der mündlichen Prüfung: 02. März 2010

Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit wird die Trennung von Ladungsträgern und deren Rekombination in Solarzellen mit nanostrukturierten oxidischen Elektroden untersucht. Dabei werden im wesentlichen Elektroden aus hydrothermal auf leitfähigem Glassubstrat (Leitglas) abgeschiedenen ZnO-Nanostangen betrachtet. Die Elektroden selbst sind für sichtbares Licht transparent und werden für eine Anwendung als Solarzelle mit einer lichtabsorbierenden Schicht sensibilisiert; hier sind das entweder metallorganische Farbstoffmoleküle oder eine nur wenige Nanometer dicke Schicht aus Indiumsulfid. Für die elektrische Kontaktierung der sensibilisierten Elektrode wird entweder ein flüssiger Elektrolyt oder ein fester Löcherleiter verwendet.

Für farbstoffsensibilisierte Solarzellen mit einer nanostrukturierten Elektrode aus kolloidalem TiO_2 ist bekannt, dass die Photospannung nicht in der Kolloidschicht, sondern erst am TiO_2 -Leitglas-Kontakt aufgebaut wird und Überschussladungsträger durch einen Diffusionsstrom in der Kolloidschicht dorthin gelangen [1, 2]. Impedanzspektroskopie und Messungen zeitaufgelöster Photoströme in der vorliegenden Arbeit zeigen jedoch, dass sich das Verhalten von Elektroden aus ZnO-Nanostangen davon deutlich unterscheidet. Durch eine hohe Ladungsträgerkonzentration, die abhängig von der Nachbehandlung zwischen 10^{18} - 10^{20} cm^{-3} liegt, bildet sich in den ZnO-Nanostangen eine Raumladungszone aus, die dafür sorgt, dass sich die Photospannung bereits an der ZnO-Nanostangen/Elektrolyt-Grenzfläche aufbaut. Der Transport von Überschussladungsträgern durch die nanostrukturierte Elektrode wird deshalb durch Drift- und nicht durch Diffusionsströme dominiert.

Dennoch ergeben stationäre Messungen an farbstoffsensibilisierten Solarzellen mit den ZnO-Nanostangen eine signifikant schlechtere Solarzellencharakteristik als vergleichbare Zellen mit TiO_2 -Kolloiden, was auf eine erhöhte Rekombinationsrate bei den ZnO-Nanostangen hindeutet. Um die Rekombinationseigenschaften der nanostrukturierten Oxide zu vergleichen wird die zeitaufgelöste Mikrowellenphotoleitfähigkeit verwendet. Dabei werden keine elektrischen Kontakte benötigt, so dass sich auch Teilsysteme untersuchen lassen und auf Leitglas verzichtet werden kann, um parallele Rekombinationspfade zu vermeiden. Die Rekombinationsmessungen zeigen eine um etwa zwei Größenordnungen höhere Rekombinationsrate mit den oxidierten Farbstoffmolekülen für Überschusselektronen aus den ZnO-Nanostangen im Vergleich zu den TiO_2 -Nanokolloiden. Andererseits zeigen Messungen an einem schnell zu reduzierenden Dimethylferrozen/-ferrozenium-Redoxpaar, dass die Rekombinationsrate mit oxidierten Redoxionen durch die Verwendung von ZnO-Nanostangen um etwa drei Größenordnungen verringert werden kann.

Bei der Solarzelle aus ZnO-Nanostangen mit extrem dünner In_2S_3 -Absorberschicht und CuSCN-Löcherleiter kann mittels der Mikrowellenphotoleitfähigkeit eine Ladungstrennung am ZnO/ In_2S_3 -Kontakt beobachtet werden, die unterhalb der experimentellen Zeitauflösung von 10 ns erfolgt. Der In_2S_3 /CuSCN-Kontakt ist hingegen nicht ladungstrennend. Die Rekombination von Überschussladungsträgern kann drei verschiedenen Prozessen zugeordnet werden. Im In_2S_3 -Absorber erfolgt eine schnelle Rekombination, die unterhalb der experimentellen Zeitauflösung von 10 ns liegt und mit der Ladungsträgertrennung am ZnO/ In_2S_3 -Kontakt konkurriert. Die Lebensdauer der getrennten Ladungsträger ist deutlich größer und liegt im μs -Zeitbereich. Bei dünner In_2S_3 -Schicht kann ein direkter Rekombinationspfad zwischen den Überschusselektronen im ZnO und den Überschusslöchern im CuSCN auftreten, der im Zeitbereich von einigen 100 ns liegt.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Nanostrukturierte Komposit-Solarzellen	4
2.1. Konzept nanostrukturierter Solarzellen	4
2.2. Typen nanostrukturierter Solarzellen	7
2.2.1. Farbstoffsolarzelle	7
2.2.2. Organisch-anorganische Hybrid-Solarzelle	9
2.2.3. Anorganische Solarzelle mit extrem dünnem Absorber	10
2.2.4. Quantenpunktsolarzelle	10
2.3. Rekombination in nanostrukturierten Solarzellen	11
2.3.1. Halbleiter-Heterokontakt	11
2.3.2. Halbleiter-Elektrolyt-Heterokontakt	13
3. Experimentelle Methoden	18
3.1. Dynamische elektrische Messungen	18
3.1.1. Elektrochemische Impedanzspektroskopie	18
3.1.2. Transiente Photostrommessung	21
3.1.3. Transiente Mikrowellenphotoleitfähigkeit	22
3.2. Stationäre elektrische Messungen	24
3.2.1. Strom-Spannungs-Kennlinie	24
3.2.2. Externe Quanteneffizienz	25
3.3. Materialcharakterisierung	25
3.3.1. Röntgendiffraktometrie	25
3.3.2. Rasterelektronenmikroskopie	26
3.3.3. Absorptionsspektroskopie	27

4. Präparation von nanostrukturierten Metalloxiden und Solarzellen	28
4.1. Chemische Badabscheidung von ZnO-Nanostangen	28
4.2. Präparation von TiO ₂ und ZnO-Nanokolloiden	33
4.3. Farbstoffsensibilisierte Metalloxidschichten	35
4.4. In ₂ S ₃ -beschichtete ZnO-Nanostangen	37
5. Ladungsträgerdichte und -verteilung in der ZnO-Nanostangenelektrode	40
5.1. Impedanzmessungen	40
5.1.1. Analyse der Impedanzspektren	40
5.1.2. Kapazität in den ZnO-Nanostangen	44
5.2. Modellierung radialsymmetrischer Raumladungskapazitäten	46
5.2.1. Finite-Elemente-Modellierung der Raumladungsverteilung	47
5.2.2. Analytische Modellierung mit Verarmungs-Näherung	50
5.3. Ladungsträgerdichte in ZnO-Nanostangen	51
5.3.1. Einfluss der Nanostangen-Präparation	52
5.3.2. Einfluss der Temperatmosphäre	54
5.4. Zusammenfassung	57
6. Farbstoffsolarzelle mit ZnO-Nanostangenelektrode	58
6.1. Stationäres Verhalten der Solarzelle	58
6.2. Ladungsträgertrennung	60
6.3. Ladungsträgerrekombination	66
6.3.1. Voruntersuchungen zur verwendeten Messmethode (TRMC)	68
6.3.2. Rekombination am idealen farbstoffsensibilisierten Metalloxid-Elektrolyt-Kontakt	71
6.3.3. Regeneration und Rückrekombination mit angeregtem Farbstoff	78
6.3.4. Rekombination mit dem Me ₂ Fc ^{0/+} -Redoxpaar	83
6.3.5. Vergleich der Rekombination von ZnO-Nanostangen mit TiO ₂ - und ZnO-Nanokolloiden	91
6.3.6. Bedeutung der dynamischen Messungen für das stationäre Verhalten der Solarzelle	95
6.3.7. Rekombination mit CuSCN-Löcherleiter	97
6.4. Zusammenfassung	98

7. Solarzelle mit In₂S₃-Absorber auf ZnO-Nanostangenelektrode	100
7.1. Stationäres Verhalten der Solarzelle	100
7.2. Ladungsträgertrennung	101
7.2.1. System aus ZnO-Nanostangen / In ₂ S ₃ -Absorber	101
7.2.2. System aus In ₂ S ₃ -Absorber / CuSCN-Löcherleiter	104
7.2.3. System aus ZnO-Nanostangen / In ₂ S ₃ -Absorber / CuSCN-Löcherleiter	105
7.3. Ladungsträgerrekombination	108
7.3.1. Rekombination im In ₂ S ₃ -Absorber	108
7.3.2. Rekombination mit CuSCN-Löcherleiter	111
7.4. Zusammenfassung	112
8. Zusammenfassung und Ausblick	114
A. Signalüberlagerung mit Hochpassfilter	119
B. Impedanz-Fitparameter	121
Veröffentlichungen	124
Größen- und Abkürzungsverzeichnis	126
Literaturverzeichnis	129
Danksagung	142

1. Einleitung

Im aktuellen vierten IPCC-Klimabericht [3] ist erstmals zweifelsfrei bewiesen worden, dass der anthropogene Treibhauseffekt für die zu beobachtende Erderwärmung verantwortlich ist. Um den daraus resultierenden Folgen wie z.B. dem Ansteigen des Meeresspiegels, Unwettern oder Dürren auszuweichen, ist ein Umdenken im Umgang mit Energie erforderlich. Das beinhaltet auch ein Wechsel auf eine nachhaltige und möglichst klimaneutrale Energieversorgung, die den zusätzlichen Vorteil von nahezu unbegrenzten Ressourcen hat. Die Szenarien der zukünftigen Primärenergieversorgung unter der Berücksichtigung der Nachhaltigkeit gehen von einem Mix verschiedener Primärenergieträger aus, bei dem die Solarenergie im Jahr 2050 etwa 5% der weltweiten Primärenergieversorgung und 10% der weltweiten elektrischen Energie ausmachen soll [4].

Solarenergie unterteilt sich in solarthermische Energiewandlung, die für Heizzwecke und großtechnische elektrische Energiewandlung (z.B. Parabolrinnen im geplanten DESERTEC-Projekt [5]) verwendet wird, und photovoltaische Energiewandlung, bei der elektrische Energie direkt aus dem Sonnenlicht gewonnen wird. Die photovoltaische Energiewandlung kann sowohl großtechnisch als insbesondere auch zur dezentralen Energieversorgung benutzt werden. Für eine dezentrale und gebäudeintegrierte Photovoltaik sind kostengünstige Solarzellen attraktiv, die dafür Einschränkungen im zu erzielenden Umwandlungswirkungsgrad von Licht zu elektrischer Energie haben. Hier sind bisher die Dünnschichtsolarzellen aus amorphem Silizium, Cadmium-Tellurid oder CuInGaSe_2 zur Marktreife gelangt, die Modul-Wirkungsgrade im Bereich von 10% besitzen. Ein anderer Ansatz für kostengünstige Solarzellen, der sich allerdings noch im Forschungs- und Entwicklungsstadium befindet, besteht in der Verwendung von nanostrukturierten Elektroden. Diese Solarzellen sind als pn- [6, 7] oder oft auch als pin-Struktur [8, 9, 10] aufgebaut.

Bei der in dieser Arbeit untersuchten pin-Struktur wird die nanostrukturierte Elektrode (n-Kontakt) durch eine sehr dünne i-Absorberschicht (z.B. anorganisches Halbleitermaterial oder auch Farbstoffmoleküle) sensibilisiert und durch einen Elektrolyt oder Löcherleiter p-kontaktiert.

Sowohl der n- als auch der p-Kontakt müssen dabei transparent für sichtbares Licht sein, damit die Absorption ausschließlich in der dünnen Absorberschicht stattfindet. Dadurch ergeben sich wesentlich geringere Anforderungen an die Diffusionslängen und damit auch an die Materialreinheit (siehe Kapitel 2), so dass sich die Herstellungsverfahren vereinfachen und die Kosten sinken können. Modellrechnungen zeigen, dass sich mit nanostrukturierten Elektroden prinzipiell Wirkungsgrade von bis zu 15% erzielen lassen [9].

Kapitel 2 gibt einen Überblick über die verschiedenen Typen nanostrukturierter Solarzellen und über den Forschungsstand. Der bekannteste Typ sind farbstoffsensibilisierte Solarzellen auf der Basis von TiO_2 -Nanokolloiden im Kontakt mit einem I^-/I_3^- -Redoxelektrolyten. Diese Zellen haben zwar bisher den höchsten Wirkungsgrad aller nanostrukturierter Solarzellen (>11% [11]), doch haben sie wegen der Verwendung eines flüssigen Elektrolyten Probleme mit der Langzeitstabilität [12]. Versuche, den flüssigen Elektrolyten zu ersetzen, scheiterten bisher an der erhöhten Grenzflächenrekombination am TiO_2 -Elektrolyt-Kontakt, wenn andere als das I^-/I_3^- -Redoxpaar verwendet wurden. Bisher ist es immerhin gelungen, bei Farbstoffsolarzellen mit einem Festkörper-Löcherleiter (spiro-OMeTAD) einen Wirkungsgrad von etwa 5% zu erzielen [13, 14].

Das Problem bei der TiO_2 -Nanokolloidelektrode ist ein sehr langsamer Transport (ca. 10 ms) der injizierten Elektronen aus dem TiO_2 -Netzwerk heraus [1]. Die Solarzelle funktioniert deshalb nur, wenn die Grenzflächenrekombination in einem ähnlich langsamen Zeitfenster abläuft, was sich bisher nur mit dem I^-/I_3^- -Redoxpaar erfüllen lässt. Bei eindimensionalen Nanostrukturen, wie z.B. Nanostangen, wird ein etwa drei Größenordnungen schnellerer Transport als im dreidimensionalen TiO_2 -Nanokolloidnetzwerk erwartet [15], so dass die Solarzelle auch bei erhöhter Rekombinationsrate mit einem anderen Elektrolyten oder Löcherleiter funktionieren kann. Erste Solarzellen mit farbstoffsensibilisierten ZnO-Nanostangen wurden von Baxter et al. [16] und Law et al. [15] mit dem I^-/I_3^- -Redoxelektrolyten untersucht. Der erzielte Wirkungsgrad lag mit etwa 1,5 % [15] jedoch weit unter dem mit einer TiO_2 -Nanokolloidelektrode erzielten. Dynamische Untersuchungen zum Ladungsträgertransport [17, 18] deuten darauf hin, dass dieser tatsächlich zwei bis drei Größenordnungen schneller als im TiO_2 -Nanokolloidnetzwerk ist. Allerdings wurde zur Interpretation der Messergebnisse das Diffusionsmodell für TiO_2 -Nanokolloidelektroden [2] auf die ZnO-Nanostangenelektroden übertragen. In Kapitel 5 und 6 wird gezeigt, dass sich ZnO-Nanostangenelektroden bei Farbstoffsolarzellen deutlich anders verhalten als TiO_2 -Nanokolloidelektroden, so dass der Ladungsträgertransport nicht mit dem gleichen Modell beschrieben werden darf.

Ein entscheidender Aspekt bei der Farbstoffsolarzelle ist die Rekombination an der Metalloxid-Elektrolyt-Grenzfläche. In Kapitel 6 wird mit Messungen der zeitaufgelösten Mikrowellenphotoleitfähigkeit untersucht, welchen Einfluss die Rekombination mit dem oxidierten Farbstoff und den oxidierten Redoxionen hat. Ziel dabei ist es herauszufinden, wo Vorteile und wo Nachteile der ZnO-Nanostangenelektrode gegenüber Kolloidelektroden liegen und ob sich daraus Gründe für den schlechteren Wirkungsgrad mit ZnO-Nanostangenelektroden ableiten lassen.

Schließlich wird in Kapitel 7 die ZnO-Nanostangenelektrode für eine komplett anorganische Festkörpersolarzelle mit extrem dünner Indiumsulfid-Absorberschicht verwendet. Durch zeitaufgelöste Mikrowellenphotoleitfähigkeitsmessungen wird untersucht, wo die Ladungen getrennt werden und wie sie mit dem Absorber und dem Löcherleiter wieder rekombinieren.

2. Nanostrukturierte Komposit-Solarzellen

2.1. Konzept nanostrukturierter Solarzellen

Der überwiegende Teil derzeit gängiger Solarzellen basiert auf einer planaren Elektrodenstruktur. Bei dieser Struktur ist es für das lichtabsorbierenden Material in der Solarzelle (kurz: Absorber) Grundvoraussetzung, dass die Diffusionslänge des angeregten Zustands L_D größer als die Absorptionslänge $1/\alpha_a$ ist (vgl. Abb. 2.1a). Andernfalls würden Überschussladungsträger im Absorber zwar erzeugt aber zu einem Teil bereits wieder rekombinieren, bevor sie den Absorber verließen. Absorbermaterialien, die eine geringe Reinheit besitzen sind im allgemeinen zwar günstig herzustellen, erfüllen wegen der hohen Defektdichte die oben beschriebene Grundvoraussetzung jedoch nicht. Sie sind damit für die Anwendung in einer klassischen Solarzelle nicht geeignet.

Im Gegensatz zur planaren Elektrode muss diese Grundvoraussetzung für eine nanostrukturierten Elektrode nicht zwangsläufig erfüllt sein. In der in Abb. 2.1b dargestellten Elektrode erfolgt der Ladungstransport größtenteils in horizontaler Richtung, während eine vollständige Lichtabsorption durch die Ausdehnung des Absorbers in vertikaler Richtung gewährleistet ist. Der Ladungstransport ist also quasi von der Lichtabsorption entkoppelt, so dass die Dicke der Absorberschicht ausreichend dünn für einen effizienten Abfluss der Ladungsträger gewählt werden kann und trotzdem eine hohe Lichtabsorption gewährleistet ist. In der in Abb. 2.1b dargestellten Elektrode aus zylinderförmigen Nanostangen ist die Absorption abhängig von der Länge der Nanostangen l und dem Absorptionskoeffizienten des Absorbermaterials α_a . Wegen der Entkopplung von Absorption und Ladungstransport, tragen alle erzeugten Ladungsträger zum Kurzschluss-Photostrom der Solarzelle j_L bei. Es gilt folglich:

$$j_L \propto 1 - \exp(-\alpha_a \cdot l) \quad (2.1)$$

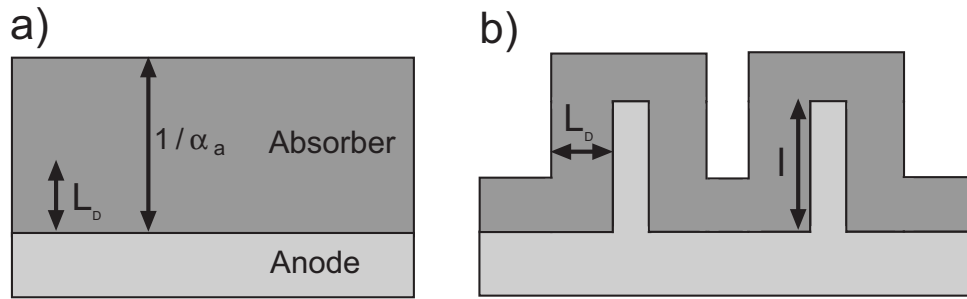


Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung von Solarzellenstrukturen mit gleicher Gesamtabsorption und $L_D < 1/\alpha_a$ bei a) planarer Elektrode und b) Elektrode aus Nanostangen.

Allerdings wird durch die Nanostrukturierung die Fläche des ladungstrennenden Kontakts ebenfalls erhöht. Dadurch steigt der Dunkelstrom $j_{D,nano}$ proportional mit der Oberflächenvergrößerung ϑ an. Die Oberflächenvergrößerung ϑ ist bis auf einen Geometriefaktor proportional zur Nanostangenlänge l und es gilt:

$$j_{D,nano} = \vartheta \cdot j_D \propto l \cdot j_D \quad (2.2)$$

Dabei ist j_D der Dunkelstrom für eine planare Elektrode. Nach der Diodengleichung [19] beeinflusst der Dunkelstrom die Leerlaufspannung V_{oc} einer Solarzelle. Unter der für technisch nutzbare Solarzellen gültigen Bedingung $j_L \gg \vartheta \cdot j_D$ gilt für die Photospannung:

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln \left(\frac{j_L}{\vartheta \cdot j_D} \right) \quad (2.3)$$

Dabei sind n und q der Diodenidealitätsfaktor und die Elementarladung sowie k und T die Boltzmannkonstante und die Temperatur.

Nehmen wir an, dass wir einen sehr guten Absorber ($L_D > 1/\alpha_a$) verwenden, der sowohl in der planaren als auch in der nanostrukturierten Solarzelle für gleiche Photoströme j_L sorgt. In dem Fall ist die Photospannung nach Gleichung 2.3 bei der nanostrukturierten Solarzelle um den Faktor $\frac{nkT}{q} \ln(1/\vartheta)$ kleiner als bei der planaren Solarzelle. Die Photospannung nimmt wegen des erhöhten Dunkelstromes bei $n = 1$ also um 59,5 mV pro Dekade der Oberflächenvergrößerung ab. Der Wirkungsgrad einer Solarzelle η ist bestimmt durch ihre elektrische Leistung P_{el} im Verhältnis zur einstrahlenden Lichtleistung P_{Licht} . Die elektrische Leistung der Solarzelle bestimmt sich wiederum aus dem Produkt von Kurzschluss-Photostrom j_L , Leerlaufspannung V_{oc}

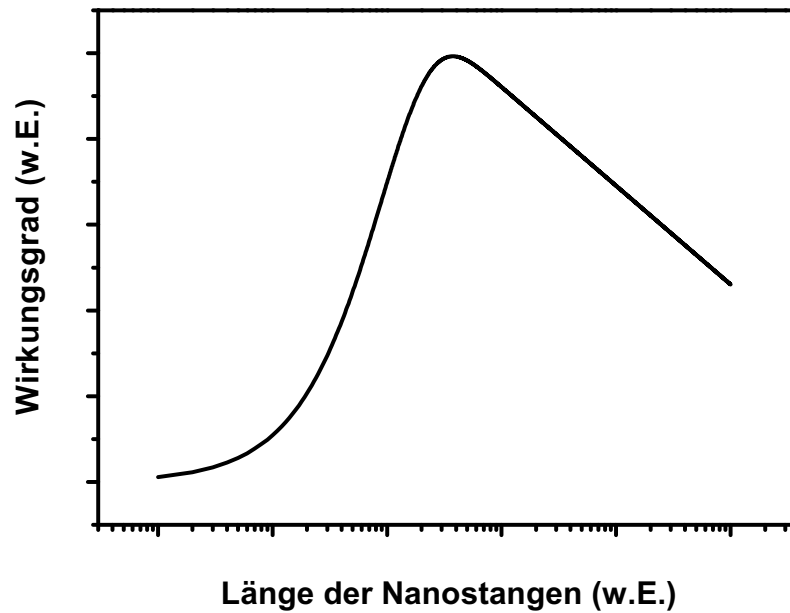


Abbildung 2.2.: Prinzipielle Abhängigkeit des Wirkungsgrads von der Länge der Nanostangen.

und dem Füllfaktor FF [20].

$$\eta = \frac{P_{el}}{P_{Licht}} = \frac{FF \cdot j_L \cdot V_{oc}}{P_{Licht}} \quad (2.4)$$

Gleichung 2.4 besagt also, dass aus rein geometrischen Überlegungen der Gesamtwirkungsgrad einer planaren Solarzelle immer größer sein wird als der einer nanostrukturierten, sofern ein Absorber mit hoher Reinheit ($L_D > 1/\alpha_a$) verwendet wird. Ein Vorteil in der Verwendung von nanostrukturierten Solarzellen besteht also nur für Absorbermaterialien mit erhöhter Defektdichte und deshalb verringerter Diffusionslänge ($L_D < 1/\alpha_a$).

Das für die Photospannung wichtige Verhältnis von Kurzschluss-Photostrom j_L und Dunkelstrom $j_{D,nano}$ in Gleichung 2.3 besitzt nach den Gleichungen 2.1 und 2.2 eine Abhängigkeit von der Nanostangenlänge l . Dabei erhöht sich der Photostrom exponentiell mit l , während der Dunkelstrom nur eine lineare Abhängigkeit von l besitzt. Für Absorber mit einer geringen Diffusionslänge überwiegt also die Erhöhung des Photostroms gegenüber den Verlusten durch den größeren Dunkelstrom. In Abb. 2.2 ist der prinzipielle Verlauf von η als das Produkt von j_L und V_{oc} mit zunehmender Länge der Nanostangen gezeigt. Zugrundegelegt wurden dafür die Gleichungen 2.1 bis 2.3. Im Detail ist der Verlauf des Wirkungsgrads mit der Stangenlänge um einiges komplexer als in Abb. 2.2 dargestellt. Nicht nur dass der Füllfaktor zusätzlich von der Leerlaufspannung abhängig ist (vgl. [20]), sondern auch weitere Materialparameter wie Dif-

fusionskonstante, Lebensdauer, Absorptionskoeffizient fließen in die Stromberechnung ein. Die genaue Geometrie, also der Stangendurchmesser und -abstand, sind in Abb. 2.2 ebenfalls nicht berücksichtigt. Eine solche detailliertere theoretische Analyse wurde von Kayes et al. an einem radialsymmetrischen pn-Kontakt aus Silizium durchgeführt [6]. Dort wurde unter anderem gezeigt, dass nanostrukturierte Solarzellen aus Silizium mit einer geringen Diffusionslänge von 100 nm 11% Wirkungsgrad erzielen können, während in planarer Konfiguration nur 1,5% möglich sind.

2.2. Typen nanostrukturierter Solarzellen

2.2.1. Farbstoffsolarzelle

Der bekannteste Vertreter einer nanostrukturierten Solarzelle ist die Farbstoffsolarzelle, bei der eine nanostrukturierte Metalloxydelektrode mit einer Monolage Farbstoffmolekülen belegt wird. Der Elektronentransfer von Molekülen in eine oxidische Elektrode wurde bereits 1972 von Gerischer [21] und Memming [22] beschrieben. Jedoch gelang es Oregan und Grätzel erst 1991 eine Solarzelle mit nennenswerten Effizienzen (7.9 %) auf Basis einer Elektrode aus TiO_2 -Kolloiden zu entwickeln [23]. Mittlerweile erreichen diese Farbstoffsolarzellen Wirkungsgrade von 11 % [11]. Die Ladungsträgerinjektion in die TiO_2 -Kolloide erfolgt dabei innerhalb weniger Femtosekunden, während die Rekombination mit dem oxidierten Farbstoff aufgrund einer veränderten Orbitalkonfiguration bis zu einigen Millisekunden dauern kann [1]. Der Farbstoff wird jedoch bereits unterhalb von Mikrosekunden durch die reduzierten I^-/I_3^- -Redoxionen regeneriert [24, 25], so dass die Rekombination nur mit einer sehr kleinen Rate erfolgt.

Wesentlich für die Funktion der Farbstoffsolarzelle ist die sehr langsame Rekombination der Ladungsträger aus dem TiO_2 mit den oxidierten Redoxionen. Dieser Prozess ist noch nicht vollständig verstanden, hängt jedoch offenbar mit der sehr langsamen, mehrstufigen Reduktion des Triodid zum Iodid zusammen [1]. Die Verwendung eines schnellen Redoxpaares wie z.B. Ferrocen / Ferrocenium führt zu hohen Rekombinationsströmen über die Halbleiter-Elektrolyt-Grenzfläche [26] und ist damit ungeeignet für Solarzellen. Das gleiche Problem tritt auch beim Ersetzen des flüssigen I^-/I_3^- -Elektrolyten durch einen Festkörper-Lochleiter auf [27, 28]. Zellen mit einem festen Lochleiter sind aus Gründen der Handhabung und Langzeitstabilität [12, 29] jedoch wünschenswert.

Aus diesem Grund wird intensiv an der Passivierung der Grenzfläche geforscht. Dabei wird sowohl versucht die Eigenschaften der Elektrode zu verbessern, als auch die der anderen Komponenten wie Farbstoff oder Lochleiter anzupassen. Die Farbstoffmoleküle können so modifiziert

werden, dass durch Komplexbildung die Bedeckung der TiO_2 -Kolloide erhöht wird. Dadurch verringert sich die Fläche des direkten Kontakts von Löcherleiter und TiO_2 -Elektrode und damit die Rekombination an dieser Grenzfläche. Dadurch sind von Krüger et al. Wirkungsgrade mit einem Festkörper-Löcherleiter von 3,5% erzielt worden [30]. Kuang et al. erzielten sogar 4,5% Wirkungsgrad durch den Einbau von Kationen, die Elektronen im TiO_2 abschirmen [31, 13], ähnlich den Li^+ -Ionen in der Zelle mit flüssigem Elektrolyt [32]. Ein vergleichbarer Effekt tritt auch bei der Verwendung von spiro-OMeTAD als Lochleiter auf, dem Li^+ -Salz beigemischt wurde [33]. Damit wurden Wirkungsgrade von über 5% erzielt [13, 14].

Die Rekombination an der TiO_2 -Grenzfläche lässt sich auch durch eine dünne organische oder anorganische Isolatorschicht blockieren, die auf die TiO_2 -Nanokolloide aufgebracht wird. Der resultierende Effekt ist einerseits das Ausbilden einer Energiebarriere, welche die Ladungsträger für die Rekombination überwinden müssen. Andererseits werden aber auch mögliche Oberflächenzustände durch die Isolatorschicht abgesättigt und damit die Anzahl möglicher Rekombinationszentren verringert [34]. Durch das Aufbringen einer Blockierschicht aus MgO konnten Taguchi et al. eine Effizienz von 2,9% in Festkörper-Farbstoffsolarzellen erzielen [35]. Ein noch wenig erforschter Ansatz zur Verringerung der Grenzflächenrekombination, der Gegenstand dieser Dissertation sein soll, sind nanostrukturierte Elektroden mit quasi-eindimensionalem Ladungsträgertransport. Hierzu werden nahezu monokristalline Nanofäden (0-10nm Durchmesser), Nanodrähte (10-50nm) oder Nanostangen (50-200nm) benutzt, in denen der Ladungsträgertransport deutlich schneller sein soll als in nanokolloidalen Elektroden. Bei nanokolloidalen Elektroden diffundieren die Ladungsträger in alle drei Raumrichtungen und passieren etwa 10^6 Kolloidgrenzen bevor sie das Kolloidnetzwerk verlassen [36]. Die Transportzeit in der nanokolloidalen Schicht beträgt deshalb mehrere Millisekunden, während sich für die eindimensionalen Strukturen nur wenige Mikrosekunden aus den Diffusionsgleichungen ableiten lassen. Bei Verwendung von Nanostangen sollte also die Rate der Ladungsträger, welche die Elektrode vor der Rekombination verlassen, steigen. Diese Abschätzung setzt jedoch voraus, dass das elektrische Verhalten der nanokolloidalen und der eindimensionalen Nanostruktur vergleichbar ist. Im Rahmen dieser Dissertation wird gezeigt, dass dies nicht a priori gültig ist.

Law et al. haben Farbstoffzellen auf Basis von Zinkoxid Nanostangen mit einem Wirkungsgrad von 1,5% hergestellt, allerdings im flüssigen I^-/I_3^- -Elektrolyt [15]. Dass der Wirkungsgrad deutlich geringer ist als bei Farbstoffzellen mit TiO_2 -Kolloiden, wird einerseits der geringeren Oberflächenvergrößerung durch die Nanostangen (ca. Faktor 5-10) zugeschrieben, zum anderen zeigt ZnO auch eine geringe chemische Stabilität gegenüber den Carboxyl-Ankergruppen des

Farbstoffes. Hagfeldt et al. haben gezeigt, dass der Farbstoff Zn^+ -Ionen aus dem ZnO löst und Komplexe bildet, die Licht absorbieren, aber keine Ladungsträger ins ZnO injizieren [37]. Neben der Untersuchung des Funktionsprinzips der eindimensionalen Elektrode muss also auch ein Farbstoff mit hohen Absorptionseigenschaften und Ankergruppen, die das ZnO nicht angreifen, entwickelt werden. Chemisch stabiler sind Zellen, die auf TiO_2 -Nanoröhren basieren, diese sind jedoch nicht monokristallin, was die Aufenthaltsdauer der Ladungsträger in den Röhren erhöht [38]. Mit TiO_2 -Nanoröhren wurden im Elektrolyten Wirkungsgrade von 4% erzielt [39].

2.2.2. Organisch-anorganische Hybrid-Solarzelle

Organische Solarzellen leiden an der geringen Exzitonendiffusionslänge in den photoaktiven Schichten. Deshalb ist auch hier eine geringe Distanz der Exzitonen zum ladungsselektiven Kontakt wichtig. Ein wesentlicher Schritt zur Effizienzsteigerung bei organischen Solarzellen war aus diesem Grund die Entwicklung der sogenannten Bulk-Heterojunction-Solarzelle [40, 41]. Bei einer Bulk-Heterojunction-Solarzelle wird das organische Akzeptor- und Donator-Material miteinander gemischt, so dass eine große Akzeptor-Donator-Grenzfläche entsteht und die Exzitonen möglichst in weniger als einer Diffusionslänge von dieser ladungstrennenden Grenzfläche entfernt generiert werden. Mit dem Bulk Heterojunction-Konzept wurden mittlerweile Wirkungsgrade bis zu 4,5% erzielt [42] und in Tandemstrukturen sogar 6,5% [43]. An Stelle eines organischen Elektronenakzeptors können auch anorganische Materialien eingesetzt werden. Derartige Versuche gab es unter anderem mit anorganischen, nanostrukturierten Elektroden auf Basis von CdSe ($\eta=1,7\%$) [44], TiO_2 [45] oder ZnO ($\eta=1,4\%$) [46]. Vorteil der anorganischen Materialien ist deren höhere Elektronenleitfähigkeit. Außerdem lassen sich die anorganischen Elektroden gezielt strukturieren. Dadurch wird unter anderem erreicht, dass der anorganische Akzeptor vollständig in Kontakt mit der Anode ist. Im Unterschied dazu ist dies bei einer Bulk-Heterojunction-Solarzelle mit ungeordnet gemischten Donator- und Akzeptorpolymeren nicht gegeben, wodurch der Wirkungsgrad verringert wird. Eine besonders geordnete Struktur wurde von Olson et al. mit ZnO-Nanostangen als Akzeptor und P3HT als Donator hergestellt [47]. Jedoch ist der erreichte Wirkungsgrad mit 0,5 % recht niedrig. Ein möglicher Grund sind die Zwischenräume der Nanostangen, die mit einem Abstand von ca. 100 nm deutlich größer als die Exzitonendiffusionslänge sind. Allerdings ist auch eine erhöhte Rekombination zwischen ZnO und P3HT nicht auszuschließen.

2.2.3. Anorganische Solarzelle mit extrem dünnem Absorber

Bei diesem Solarzellentyp wird ein nur wenige 10 nm dünner Halbleiterabsorber auf die transparente nanostrukturierte Elektrode aufgebracht und anschließend mit einem transparenten Löcherleiter aufgefüllt. Typischerweise werden als nanostrukturierte Elektrode TiO_2 oder ZnO benutzt und für den Lochleiter CuSCN oder PEDOT:PSS . Als Absorbermaterialien wurden bereits Se (auf TiO_2 -Kolloiden, $\eta=0.1\%$) [48], CdTe (auf TiO_2 -Kolloiden, $\eta=1.2\%$) [8], $\text{In}(\text{OH}_x\text{S}_y/$ PbS (auf TiO_2 -Kolloiden, $\eta=0.9\%$) [49], CdS (auf TiO_2 -Kolloiden, $\eta=1.3\%$) [50], Sb_2S_3 (auf TiO_2 -Kolloiden, $\eta=3.4\%$) [51], CdSe (auf ZnO -Nanostangen, $\eta=2.3\%$) [10], In_2S_3 (auf ZnO -Nanostangen, $\eta=3.4\%$) [52]. Bei diesem Solarzellentyp treten prinzipiell ähnliche Probleme mit der Rekombination wie bei der Farbstoffsolarzelle auf. Im Unterschied zur Farbstoffsolarzelle ist aber nicht nur die Reaktion mit dem Festkörperelektrolyt kritisch, sondern auch die direkte Rekombination von Überschusselektronen im Metalloxid mit den Überschusslöchern im Absorber [52, 51, 53]. Teilweise kann die Rekombinationsrate durch die Verwendung von Pufferschichten (z.B. $\text{In}(\text{OH})\text{S}$ [49, 53]) verringert werden. Ausführliche Untersuchungen der Rekombinationseigenschaften an anorganischen Solarzellen mit extrem dünnem Absorber fehlen jedoch bisher. Die Injektion der Ladungsträger scheint effizient zu sein, da die externen Quanteneffizienzen nahe 100% liegen [51, 52]. Der Ort der Ladungstrennung ist jedoch bisher nicht bekannt. Insgesamt ist die Funktionsweise dieser Zelle nur unzureichend verstanden.

2.2.4. Quantenpunktsolarzelle

Quantenpunkte sind Nanokristalle mit nur wenigen Nanometern Durchmesser. Bei dieser geringen Größe treten Quantisierungseffekte in den Quantenpunkten auf, die neuartige Eigenschaften der Materialien bewirken. So ist die Größen-Quantisierung für eine Solarzelle ein interessanter Effekt, weil sich die Energielücke zwischen Grund- und angeregtem Zustand mit abnehmendem Durchmesser des Quantenpunkts vergrößert [54, 55] und das die Möglichkeit bietet, eine auf das Sonnenspektrum optimierte Absorption gezielt einzustellen.

Zusätzlich großes Interesse wecken Quantenpunkte wegen des Effekts der Stossionisation, wodurch pro Photon mehr als ein Exziton erzeugt wird. Anstatt nur ein Elektron zu erzeugen, das thermalisiert, kann eine Photonenenergie, die um ein Vielfaches größer als die Bandlücke ist, mehrere Elektron-Loch-Paare erzeugen. Dieser Prozess könnte helfen, das Shockley-Queisser-Limit [56] von derzeit ca. 32% Effizienz zu überwinden [57]. Schaller et al. haben an PbSe Nanokristallen erstmals experimentell gezeigt, dass Stossionisation in Quantenpunkten eine

wesentlich größere Rolle spielt als in Volumen-Materialien [57]. Diese Aussage wird jedoch von einigen Autoren in Frage gestellt, weil sie keine deutliche Multiexzitonengeneration in ihren Experimenten nachweisen konnten [58, 59]. Stossionisation bei Nanokristallen ist also noch in der aktuellen wissenschaftlichen Diskussion und wahrscheinlich stark präparationsabhängig. Die in Farbstoffsolarzellen verwendeten Metalloxydelektroden eignen sich prinzipiell auch für Solarzellen mit Quantenpunkten. Eine Ladungsträgerinjektion in TiO_2 , SnO_2 und ZnO konnte bereits nachgewiesen werden [60]. Durch die nanostrukturierten Metalloxydelektroden wird wieder eine hinreichend gute Absorption erreicht, so dass Wirkungsgrade von 2,9 % mit CdTe/CdSe -Nanokristallen auf TiO_2 Nanokolloiden [61] und 0,4 % mit CdSe -Nanokristallen auf ZnO -Nanostangen [62] erzielt wurden.

2.3. Rekombination in nanostrukturierten Solarzellen

Für alle in Abschnitt 2.2 vorgestellten nanostrukturierten Solarzellen, die einen Festkörper-Lochleiter benutzen, ist die Grenzflächenrekombination zwischen Elektronen- und Löcherleiter der effizienzlimitierende Prozess. Deshalb wird der Rekombination in dieser Arbeit besondere Aufmerksamkeit gewidmet. Mit Rekombination ist also nicht nur die Elektron-Loch-Paar-Rekombination im Absorber gemeint, sondern auch die zwischen Ladungsträgern über die Heterogrenzflächen hinweg. In dieser Arbeit werden sowohl Farbstoffsolarzellen als auch Solarzellen mit extrem dünnem anorganischen Absorber untersucht, so dass zwei verschiedene Heterokontakte wichtig sind: der Metalloxyd-Elektrolyt-Kontakt und der Metalloxyd-Metalloxyd-Heterokontakt. Das Verhalten der hier verwendeten Metalloxyde entspricht dem von Halbleitern, so dass nachfolgend die bekannten Modelle für die entsprechenden Halbleiterkontakte dargestellt werden.

2.3.1. Halbleiter-Heterokontakt

Hier soll der Ladungstransfer am Halbleiter-Heterokontakt beschrieben werden. Die dazu benötigten Grundlagen der Halbleiterphysik werden hier nicht eingehender behandelt, sondern es sei auf die umfangreiche Literatur zu dem Thema verwiesen (z.B. [63, 64]). In Abb. 2.3 ist ein Halbleiter-Heterokontakt zwischen einem Halbleiter mit kleiner Bandlücke (Germanium) und einem mit großer Bandlücke (GaAs) dargestellt. An der Grenzfläche entsteht ein Band-Offset für das Leitungs- bzw. Valenzband (ΔE_L bzw. ΔE_V), weil bei einem heterogenen Halbleiterkontakt sowohl die Bandlücken als auch die Austrittsarbeiten der beiden Materialien in der Regel

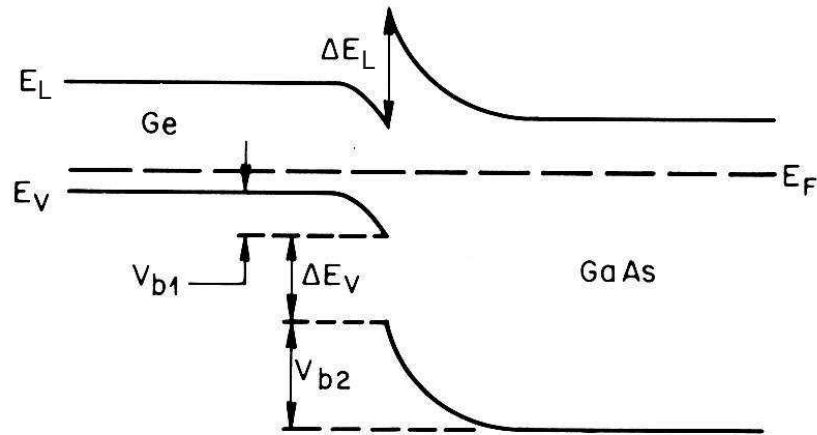


Abbildung 2.3.: Banddiagramm eines Ge/GaAs pn-Heterokontakts [63].

verschieden sind. Der Gesamtelektronenstrom j über die Barriere an der Halbleitergrenzfläche lässt sich mit Hilfe des Anderson-Modells [65] beschreiben. Das Anderson-Modell entspricht prinzipiell dem Shockley-Modell [19] für homogene Halbleiterkontakte, berücksichtigt jedoch die Band-Offsets der Heterokontakte.

$$j = A^* T^2 \exp\left(\frac{-qV_{b2}}{kT}\right) \left[\exp\left(\frac{qV_2}{kT}\right) - \exp\left(\frac{-qV_1}{kT}\right) \right] \quad (2.5)$$

Die angelegte externe Spannung V_{ext} fällt am Heterokontakt zu einem Teil im Germanium (V_1) und zum anderen Teil im GaAs (V_2) ab, wobei $V_{ext} = V_1 + V_2$ ist. V_{b2} ist die interne Bandverbiegung im GaAs (vgl. Abb. 2.3). Gruppen et al. [66] haben gezeigt, dass das Verhalten von Halbleiter-Heterokontakten unter Verwendung des Modells der thermionische Emission mit der effektiven Richardsonkonstante A^* in Gleichung 2.5 besser beschrieben wird als durch das Drift-Diffusions-Modell.

Allerdings lassen sich reale Heterokontakte oftmals nicht mit dem Anderson-Modell beschreiben, da andere Strompfade, insbesondere Tunneln und Rekombination über Grenzflächenzustände in der Bandlücke, den Gesamtstrom dominieren. Abb. 2.4 stellt diese Prozesse schematisch dar. Der Tunnelstrom j_t wurde von Riben und Feucht [67] untersucht und ist abhängig von der Höhe der Barriere E_b , die durchtunnelt werden muss, von der Stärke des elektrischen Feldes über den

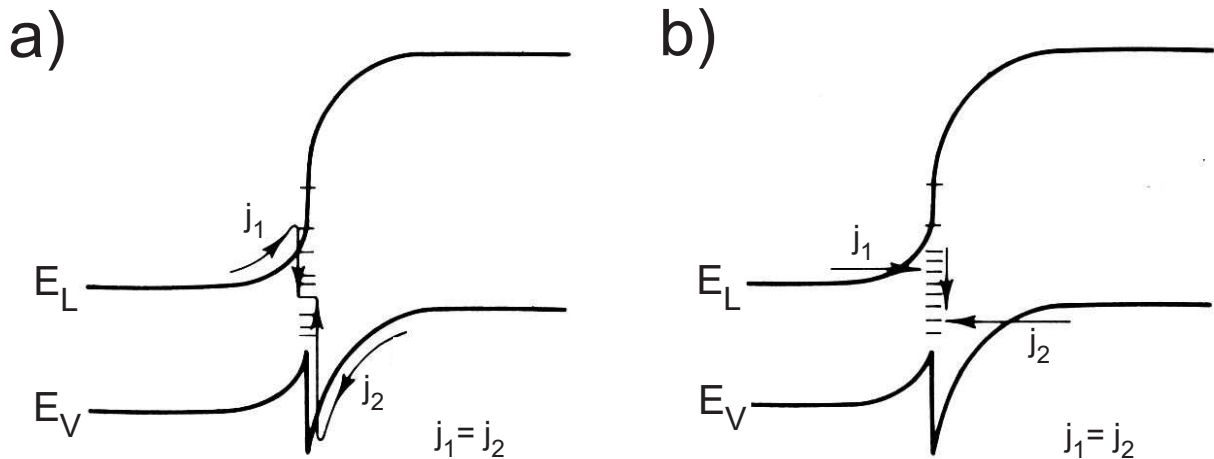


Abbildung 2.4.: Strompfade im Halbleiter-Heterokontakts, die nicht durch das Anderson-Modell beschrieben sind. a) Ladungstransport über Störstellenrekombination und b) über Tunnelprozesse mit Störstellen.

Heterokontakt \vec{E} und der Dichte der Störstellen in der Bandlücke N_t .

$$j_t = BN_t \exp\left(\frac{-4\sqrt{2m^*}E_b^{3/2}}{3q\hbar\vec{E}}\right) \quad (2.6)$$

B ist eine Konstante, m^* die effektive Masse des Ladungsträgers und \hbar das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum. Der Strom über die Grenzflächenzustände wurde von Dolega [68] unter der Annahme sehr kurzer Ladungsträgerlebensdauern beschrieben. In dem Fall ist das Verhalten unabhängig von der Störstellenkonzentration und Dolega betrachtet den Kontakt quasi als zwei gegeneinander verschaltete Metall-Halbleiterkontakte. Die resultierenden analytischen Gleichungen sind jedoch relativ unübersichtlich und Vereinfachungen nur mit weiteren Annahmen möglich [69]. Desweiteren sind beliebige Kombinationen der hier beschriebenen Prozesse möglich, so dass es im allgemeinen schwierig ist, den Hetero-Kontakt mit einem einfachen Modell zu beschreiben.

2.3.2. Halbleiter-Elektrolyt-Heterokontakt

Ein Elektrolyt ist ein elektrisch leitfähiges Medium, wobei der Leitungsprozess auf Ionenbewegung beruht. Dazu wird in der Regel ein zum Ladungsaustausch mit einer Elektrode fähiges Redoxpaar in einem Lösungsmittel gelöst. Um die elektrische Leitfähigkeit zu erhöhen, wird oftmals ein Leitsalz hinzugefügt. Ein Leitsalt dissoziiert im Elektrolyten zu Ionen, die zwar die elektrische Leitfähigkeit des Elektrolyten erhöhen, aber im Unterschied zu den Redoxionen

nicht zum Austausch von Ladungsträgern an der Elektrolyt-Elektroden-Grenzfläche fähig sind. Die Redoxionen bestimmen das elektrochemische Potential der Elektronen im Elektrolyten ein, dass auch als Redoxpotential bezeichnet wird. Im Elektrolyt ergibt sich das Redoxpotential aus dem Gleichgewichtspotential der Redoxreaktion, bei der die oxidierte Spezies Ox mit einem Elektron e^- zur reduzierten Spezies Red reduziert wird (Gleichung 2.7).



Besitzen die oxidierte und die reduzierte Spezies nicht die gleiche Aktivität, dann verschiebt sich das Gleichgewicht in Gleichung 2.7 und damit auch das Redoxpotential. Praktisch wird die Verschiebung des Redoxpotentials oft durch Einstellung unterschiedlicher Konzentrationen c_{Ox} und c_{Red} realisiert. Das Redoxpotential E_{Redox} lässt sich dann mit der Nernst-Gleichung und dem Standard-Redoxpotential E_{Redox}^0 ($c_{Ox} = c_{Red}$) ermitteln.

$$E_{Redox} = E_{Redox}^0 + \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{c_{Ox}}{c_{Red}} \right) \quad (2.8)$$

Marcus [70] und Gerischer [71, 72] haben eine Aufspaltung des Redoxpotentials in ein Oxidations- und ein Reduktionspotential durch den Einfluss des Lösungsmittels beschrieben. Diese Aufspaltung wird als Frank-Condon-Aufspaltung bezeichnet und resultiert aus der Wechselwirkung des Lösungsmittels mit den geladenen Redoxionen. Die höhere negative Ladung der reduzierten Spezies bewirkt, dass sich um sie eine Solvathülle bildet, die im inneren stärker positiv polarisiert ist. Dadurch verschiebt sich das elektrochemische Elektronenpotential zu positiveren Energien. Bei der oxidierten Spezies erfolgt analog eine Verschiebung zu negativeren Energien. Die Solvathülle um eine Redoxspezies ist jedoch nicht konstant, sondern fluktuiert durch die thermisch angeregte Molekülbewegung (Brownsche Molekularbewegung). Dadurch ergibt sich für das Oxidations- E_{Ox} bzw. das Reduktionspotential E_{Red} kein konstanter Wert, sondern eine gewisse Energieverteilung $W(E)$, die sich nach Gerischer beschreiben lässt durch:

$$W_{Ox}(E) = \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda_r kT}} \exp \left(\frac{-(E_{Ox} - E)^2}{4\lambda_r kT} \right) \quad (2.9)$$

$$W_{Red}(E) = \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda_r kT}} \exp \left(\frac{-(E_{Red} - E)^2}{4\lambda_r kT} \right) \quad (2.10)$$

Die Reorganisation der Solvathülle wird dabei durch die Reorganisationsenergie λ_r beschrieben, die sich aus elektrostatischen Betrachtungen ergibt [73]. Die Dichte der oxidierten bzw.

reduzierten Zustände, die sich zum Ladungstransfer an einer Halbleiter-Elektrolyt-Grenzfläche eignen, ergibt sich dann aus dem Produkt von Redoxionenkonzentration und ihrer Energieverteilung. Dies ergibt dann eine Zustandsdichte für die oxidierte (D_{Ox}) bzw. die reduzierte (D_{Red}) Spezies.

$$D_{Ox} = c_{Ox}W_{Ox}(E) \quad (2.11)$$

$$D_{Red} = c_{Red}W_{Red}(E) \quad (2.12)$$

Ein kathodischer Elektronentransfer, also vom Halbleiter in den Elektrolyten, erfolgt nur, wenn ein Elektron im Leitungsband des Halbleiters einen unbesetzten Zustand im Elektrolyten auf gleichem Energieniveau vorfindet. Der kathodische Strom j_k kann demzufolge durch die Zustandsdichte im Halbleiter D_{SC} und der Fermiverteilung $f(E - E_F)$ mit der Fermienergie im Halbleiter E_F sowie der Dichte an oxidierten Redoxspezies im Elektrolyten und einer Transferatenkonstanten k_t beschrieben werden. Es genügt dabei, nur Energien zu berücksichtigen, die größer als die Energie der Leitungsbandkante an der Halbleiteroberfläche E_{LS} sind, da Energien kleiner als E_{LS} in der Bandlücke liegen und damit keine Zustände vorhanden sind.

$$j_k = q \int_{E_{LS}}^{\infty} k_t D_{SC}(E) f(E - E_F) D_{Ox}(E) dE \quad (2.13)$$

Der anodische Strom j_a , also vom Elektrolyten in den Halbleiter, lässt sich analog beschreiben, nur dass hier die unbesetzten Zustände im Leitungsband und die Dichte der reduzierten Redoxspezies D_{Red} relevant sind.

$$j_a = -q \int_{E_{LS}}^{\infty} k_t D_{SC}(E) (1 - f(E - E_F)) D_{Red}(E) dE \quad (2.14)$$

Gerischer hat Gleichungen 2.13 und 2.14 näherungsweise gelöst [72], indem er für die Elektrodendichte im Halbleiter annahm, dass sie mit Energien oberhalb von E_{LS} sehr schnell abnimmt. Energien größer als $E_{LS} + 2kT$ liefern damit keinen relevanten Beitrag zum Strom [73]. Über dieses kleine Energieintervall können dann D_{Ox} bzw. D_{Red} sowie der Transferkoeffizient k_t als konstant betrachtet werden. Im Integral in Gleichung 2.13 bleibt also nur die Dichte der besetzten Zustände im Leitungsband der Halbleiteroberfläche n_s . Zusammen mit Gleichung 2.12

ergibt sich für den Kathodenstrom j_k :

$$j_k = q k_t \underbrace{\sqrt{\frac{kT}{\pi \lambda_r}} \exp\left(\frac{-(E_{LS} - E_{Ox})^2}{4\lambda_r kT}\right)}_{k_e} c_{Ox} n_s \quad (2.15)$$

Da sich die Energie der oxidierten Spezies relativ zur Leitungsbandkante an der Halbleiteroberfläche auch bei Anlegen einer Vorspannung nicht ändert [74], können der Wurzel- und der Exponentialterm in Gleichung 2.15 mit in eine neue Ratenkonstante k_e gezogen werden. Die Elektronendichte an der Halbleiteroberfläche n_s variiert hingegen mit der externen Biasspannung V_{ext} , und kann über die effektive Zustandsdichte im Halbleiter N_C und einen Boltzmann-term beschrieben werden. Damit ist dann auch $j_k = j_k(V_{ext})$.

$$n_s = N_C \exp\left(\frac{-(E_{LS} - E_F)}{kT}\right) = N_C \exp\left(\frac{-(E_{LS0} - E_F)}{kT}\right) \exp\left(\frac{-qV_{ext}}{kT}\right) \quad (2.16)$$

Der kathodische Elektronenstrom ist der für die Rekombination von in den Halbleiter injizierten Elektronen relevante Strom. Der Vollständigkeit halber soll jedoch auch der anodische Elektronenstrom behandelt werden. Die Dichte der unbesetzten Zustände ist $N_C - n_s$, wobei $N_C - n_s \approx N_C$, da $N_C \gg n_s$. Damit ergibt sich für j_a eine zu Gleichung 2.15 analoge Beziehung.

$$j_a = -q k_t \sqrt{\frac{kT}{\pi \lambda_r}} \exp\left(\frac{-(E_{LS} - E_{Red})^2}{4\lambda_r kT}\right) c_{Red} N_C \quad (2.17)$$

Gleichung 2.17 ist nahezu spannungsunabhängig, da sich die Zahl der unbesetzten Zustände im Halbleiter mit zunehmender Spannung quasi nicht ändert. Der über den Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt fließende Gesamtelektronenstrom j setzt sich aus der Summe des kathodischen und des anodischen Elektronenstroms zusammen. Im Gleichgewicht, also ohne externe Vorspannung, ist der kathodische genauso groß wie der anodische Elektronenstrom $j_k(0) = -j_a$. Für den Gesamtelektronenstrom j am Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt ergibt sich ein spannungsabhängiger Verlauf, der analog zur für Metall-Elektrolyt-Kontakte bekannten Tafelbeziehung [75] ist.

$$j(V_{ext}) = j_k(V_{ext}) + j_a = j_k(V_{ext}) - j_k(0) = j_k(0) \left[\exp\left(\frac{-qV_{ext}}{kT}\right) - 1 \right] \quad (2.18)$$

Gleichungen 2.13 bis 2.18 beschreiben den Elektronentransfer am Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt unter idealen Bedingungen. Real treten jedoch zum Beispiel durch Oberflächenzustände in der Bandlücke des Halbleiters Abweichungen von den idealen Gleichungen auf. Befindet sich die

reduzierte bzw. oxidierte Spezies auf einem Energieniveau eines Oberflächenzustands, so kann ein Ladungsträgertransfer mit dem Oberflächenzustand stattfinden. Das bedeutet, dass auch bei Systemen, in denen sich E_{Ox} tief in der Bandlücke befindet und deshalb nach Gleichungen 2.15 und 2.17 kein Strom fließt, ein Strom über die Oberflächenzustände fließen kann [73]. Der kathodische Elektronenstrom über Oberflächenzustände j_{kss} ist dann analog zu den Gleichungen 2.15 und 2.16 mit der Ratenkonstanten k_{ss} proportional zu den besetzten Oberflächenzuständen [74].

$$j_{kss} = qk_{ss}c_{Ox}\sqrt{\frac{kT}{\pi\lambda_r}}\exp\left(\frac{-(E_{ss}-E_{Ox})^2}{4\lambda_r kT}\right)N_{ss}\exp\left(\frac{-(E_{ss}-E_F)}{kT}\right) \quad (2.19)$$

N_{ss} ist die Dichte der Oberflächenzustände und deren Besetzung folgt der Boltzmannverteilung beim Energieniveau der Oberflächenzustände E_{ss} .

Direktes Tunneln aus dem Volumen des Halbleiters in freie Zustände des Elektrolyten ist ein weiterer möglicher Prozess des kathodischen Ladungstransfers. Jedoch ist kathodisches Tunneln relativ unwahrscheinlich, weil die Tunnelbarriere schmal sein muss und unter den dafür notwendigen Spannungsbedingungen die oxidierte Redoxspezies auf dem gleichen Energieniveau wie die Elektronen im Volumen des Halbleiterleitungsbandes sein müssen [73]. Anodisches Tunneln hingegen tritt deutlich öfter auf, weil die reduzierte Spezies auch bei schmaler Tunnelbarriere leicht einen freien Zustand im Leitungsband des Halbleiters vorfindet [73].

Adsorbate an der Halbleiteroberfläche können ebenfalls zu Abweichungen vom idealen Verhalten führen. In den Gleichungen 2.15 und 2.17 ist der Strom in erster Näherung proportional zur Konzentration der Redoxspezies, da die Konzentration an der Halbleiteroberfläche proportional zur Volumenkonzentration c_{Ox} bzw. c_{Red} ist. Adsorbieren nun die Redoxspezies an der Halbleiteroberfläche, dann ist diese Proportionalität gestört. Die Ströme j_k und j_a sind dann abhängig von der Bedeckung der Halbleiteroberfläche mit der entsprechenden Redoxspezies $[\chi]$ [73] und der Ratenkonstante k_{ad} für den Ladungstransfer mit Adsorbaten.

$$j_{kad} = k_{ad}n_s[\chi] \quad (2.20)$$

3. Experimentelle Methoden

3.1. Dynamische elektrische Messungen

3.1.1. Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Grundlegendes zur Messmethode Allgemein ist die Impedanz einer Probe der Quotient aus einer angelegten Wechselspannung $u(t)$ zu dem daraus resultierenden Wechselstrom $i(t)$.

$$Z(t) = \frac{u(t)}{i(t)} \quad (3.1)$$

Da die Impedanzmessung aus praktischen Gründen im Frequenzbereich erfolgt, ist die interessante Größe $Z(\omega)$, also die Fourier-Transformierte zu $Z(t)$. Die oben beschriebenen Effekte an den Grenzflächen und im Volumen der Probe verursachen eine Phasenverschiebung $\varphi(\omega)$ von Strom und Spannung. Zusammen mit dem Modulus $|Z(\omega)|$ ergibt sich für die Impedanz in Polardarstellung:

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| \cdot \exp(j\varphi(\omega)) \quad (3.2)$$

Für eine detailliertere mathematische Herleitung der Impedanz sei hier auf den Review von Lasia [76] verwiesen. Die Methode der Impedanzspektroskopie ist eine Kleinsignalanalyse, bei der die Linearität des Systems durch die angelegte Wechselspannung nicht gestört werden darf. Es müssen daher möglichst kleine Oszillatorspannungen gewählt werden. Die gemessenen Impedanzspektren werden in dieser Arbeit als Bode-Diagramme dargestellt, bei denen Modulus und Phase gegen die Frequenz aufgetragen werden.

Mit der Impedanzspektroskopie lassen sich Grenzflächeneigenschaften wie das Ausprägen von Raumladungszonen, Dipolen oder chemischen Reaktionen untersuchen. Auch Diffusionsprozesse im Volumen der zu untersuchenden Probe lassen sich mit der Impedanzspektroskopie beobachten. Grundlegend für das Konzept der Impedanzspektroskopie ist, dass die jeweiligen Effekte einem angelegten Wechselfeld folgen können, sofern sie schnell genug ablaufen. Dem-

Element im Schaltbild	physikalischer Prozess
Serienwiderstand	ohmscher Leitungswiderstand
Parallelwiderstand	differentieller Widerstand, Transferwiderstand
Kapazität	Raumladungszone, Helmholtzschicht, Trap-Zustände
Induktivität	Adsorbate
Konstantes Phasenelement (CPE)	Verteilungsfunktion von Kapazitäten
Warburgimpedanz	Diffusion im Volumen

Tabelle 3.1.: Elemente im elektrischen Ersatzschaltkreis und ihre mögliche physikalische Bedeutung.

nach werden die Prozesse ein individuelles Frequenzverhalten zeigen und lassen sich deshalb aus dem gemessenen Frequenzspektrum identifizieren und voneinander separieren. Da die einzelnen Effekte in der Praxis aber oft ähnliche Zeitkonstanten besitzen, ist es häufig schwierig, die Prozesse voneinander zu trennen. Die Auswertung von Impedanzspektren erfordert deshalb ein kritisches Entwickeln von sinnvollen physikalischen Modellen, die das zu untersuchende System beschreiben. Die Impedanzspektroskopie wird deshalb oft nur in Verbindung mit anderen Methoden verwendet, die die Modelle erhärten.

Die frequenzabhängigen Prozesse in der Probe werden häufig als elektrische Ersatzschaltbilder dargestellt. Die Elemente der Ersatzschaltbilder beschreiben dann die in der Probe ablaufenden physikalischen Prozesse. In Tabelle 3.1.1 sind einige für Ersatzschaltbilder typische Elemente und ihre mögliche physikalische Bedeutung aufgelistet. Zusätzlich zu den physikalischen Prozessen, die im zu untersuchenden Material ablaufen, können Effekte wie z.B. Kabelkapazitäten, Induktivitäten, etc. durch die Messanordnung auftreten. Da sich nicht alle physikalischen Prozesse durch klassische elektrische Bauelemente darstellen lassen, werden in der Impedanzspektroskopie zusätzliche Elemente für das Ersatzschaltbild verwendet. Diese sind beispielsweise die Warburgimpedanz, mit der sich Diffusionsprozesse in der Probe beschreiben lassen oder das Konstante Phasenelement (engl. Constant Phase Element - CPE). Das CPE besitzt eine konstante Phasenverschiebung, nur beträgt diese nicht 0° wie bei einem Widerstand oder 90° wie bei einem Kondensator, sondern liegt zwischen diesen beiden Werten. Die Impedanz eines CPEs $Z_{CPE}(\omega)$ lässt sich beschreiben durch:

$$Z_{CPE}(\omega) = \frac{1}{CPE(j\omega)^\alpha} \quad (3.3)$$

Dabei ist CPE ein Parameter mit der Dimension einer Kapazität. Aus Gleichung 3.3 folgt, dass die Impedanz des CPE für einen Exponentialfaktor $\alpha = 1$ der Impedanz einer reinen Kapazität entspricht. Der Hintergrund eines CPEs ist eine Verteilungsfunktion über unterschiedliche Zeit-

konstanten, die z.B. durch eine inhomogene Kapazitätsverteilung entlang einer Grenzfläche entsteht. Diese Inhomogenität kann zum Beispiel durch Oberflächenrauigkeiten verursacht werden. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Nanostangen wird eine inhomogene Kapazitätsverteilung, auch durch die Dickenverteilung der Nanostangen bewirkt. Dabei können dünne Nanostangen vollständig an Ladungsträgern verarmen, so dass sich, im Unterschied zu dickeren Nanostangen, keine Raumladungskapazität innerhalb der Nanostangen ausbilden kann.

Aufbau und Durchführung der Messung Die Impedanz von ZnO-Nanostangen auf einem FTO Substrat wurde in einer elektrochemischen Zelle mit Dreielektrodenanordnung gemessen (vgl. Abb. 3.1). Die elektrochemische Zelle besteht aus einem ausgehöhlten Teflonblock, in den der Elektrolyt eingefüllt wird. Die Geometrie der Aushöhlung wurde so gewählt, dass keine Luftblasen an der zu untersuchenden Probe entstehen und gleichzeitig möglichst wenig Elektrolyt benötigt wird. Das Volumen der Aushöhlung beträgt nur ca. 1 ml. In den Teflonblock wurden ein Platinnetz als Gegenelektrode (GE) und ein Platindraht als Pseudoreferenzelektrode (RE) eingebaut. Als Arbeitselektrode (AE) wird die zu untersuchende Probe aus ZnO-Nanostangen auf einem FTO Substrat verwendet. Sie wird auf einen O-Ring im Teflonblock gedrückt. Die Kontaktfläche von Elektrolyt zur Arbeitselektrode beträgt etwa 0.2 cm^2 , während die gesamte Probe etwa $2.5 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ misst. Die oberen 5mm der Probe werden mit 1 mol/l Salzsäure komplett von ZnO freigeätzt, so dass das FTO frei liegt. Hierauf wird zum besseren Kontakt Indium gelötet. Alle Elektroden werden durch Krokodilklemmen mit dem Impedanzanalysator verbunden. Der Impedanzanalysator ist ein *Gamry Reference 600* Potentiostat, der Impedanzmessungen im Frequenzbereich von 1mHz bis zu 1MHz durchführen kann. Die Biasspannung wurde intern durch den *Gamry Reference 600* angelegt. Die Oszillatorspannung betrug 20mV. Als blockierender Elektrolyt wurde 1 mol/l LiClO_4 in Methoxypropionitril benutzt. Vergleichsmessungen mit Tertbutylammonium-Perchlorat wurden ebenfalls durchgeführt. Dies besitzt ein sehr großes Kation und eine Interkalation des Kations in die ZnO-Nanostangen kann ausgeschlossen werden. Bei dem sehr kleinen Li^+ -Kation kann das nicht a priori angenommen werden, jedoch zeigten sich keine Unterschiede im Impedanzspektrum, so dass Interkalationseffekte auch bei Anwendung von LiClO_4 keine Rolle zu spielen scheinen.

Als Elektrolyt, der einen Ladungstransfer ermöglicht, wurde ein Iodid/Triiodid-Redoxelektrolyt verwendet. Dieser wird in Acetonitril typischerweise in Farbstoffsolarzellen benutzt. Aufgrund des geringeren Dampfdruckes und Toxizität von Acetonitril wurde in dieser Arbeit oft auch Methoxypropionitril als Lösungsmittel verwendet.

Impedanzen von kompletten Farbstoffsolarzellen, wie sie in Abschnitt 4.3 beschrieben sind, wur-

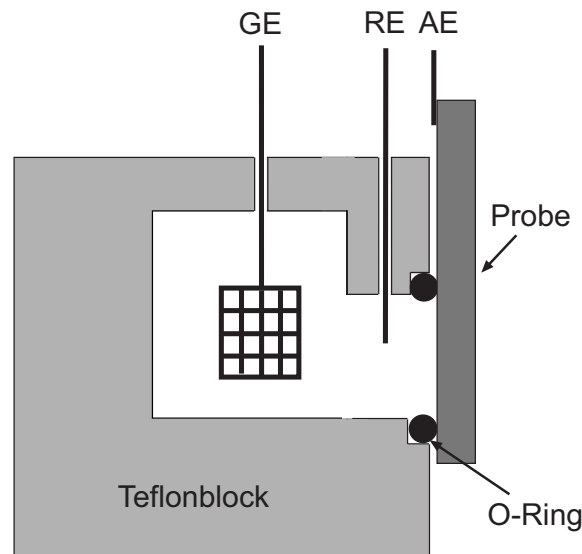


Abbildung 3.1.: Schematische Darstellung der Messzelle für die Impedanzspektroskopie.

den als Zweielektrodenmessung mit einem *Agilent 4294A* Impedanzanalysator gemessen. Dieser Analysator ermöglicht Messungen im Frequenzbereich von 40 Hz bis 110 MHz. Bei solch hohen Frequenzen können jedoch parasitäre Einflüsse durch den Messaufbau (z.B. die Kapazität der Kabel) einen wesentlichen Einfluss auf die Messung haben. Die Solarzelle wurde deshalb direkt ohne Kabel an den Messadapter *Agilent 16047E* angeschlossen. Die Biasspannung wurde durch den Analysator auf die Solarzelle gegeben. Die Oszillatorspannung betrug 20 mV.

3.1.2. Transiente Photostrommessung

Bei der transienten Photostrommessung werden die durch einen Lichtpuls erzeugten Photoströme zeitaufgelöst untersucht. Der gemessene Photostrom ist eine Überlagerung aus einem faradayschen Strom und einem Verschiebungsstrom. Aus dem Verschiebungsstrom können Rückschlüsse auf das kapazitive Verhalten der untersuchten Probe z.B. durch Raumladungszonen gezogen werden. Der faradaysche Strom ermöglicht hingegen eine Interpretation des Ladungsträgertransports und zum Teil auch der Rekombination.

Die kompletten Solarzellen wurden mit zwei verschiedenen Zeitaufösungen untersucht. Für das Verhalten im ms-Zeitbereich wurde die Zelle mit einem 40 ms dauernden Rechteck-Laserpuls bei 655 nm beleuchtet, während für die ns-Zeitauflösung ein 10 ns (FWHM) dauernder Nd:YAG-Laserpuls (532 nm) verwendet wurde. In beiden Fällen wurden die Photoströme über einen 50 Ω Spannungsverstärker (Femto DHPVA 200) auf ein digitales Oszilloskop (*Tektronix TDS*

7154B) gegeben. Zur Änderung der RC-Zeitkonstanten des Verschiebungsstroms wurde ein externer Widerstand R_{ext} in Serie zur Solarzelle verschaltet.

3.1.3. Transiente Mikrowellenphotoleitfähigkeit

Grundlegendes zur Messmethode Die zeitaufgelöste Mikrowellenphotoleitfähigkeit (engl. time-resolved microwave conductivity - TRMC) ist eine kontaktlose und zerstörungsfreie Messmethode zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit. Das Prinzip der TRMC beruht dabei auf der Absorption von Mikrowellenstrahlung durch freie Ladungsträger, wodurch sich die Mikrowellenleistung verringert. Die absorbierte Mikrowellenleistung $P_{abs}(\sigma)$ ist dann abhängig von der Leitfähigkeit σ und der elektrischen Feldkomponente der Mikrowelle \vec{E} [77]. Die Verlustleistung wird dann beschrieben durch die Leistung bewegter Ladungsträger, also einem Strom ($j = \sigma E$), im elektrischen Feld [77].

$$P_{abs}(\sigma) = \frac{1}{2} \int \int \int \sigma(x, y, z) \cdot |E(x, y, z, \sigma)|^2 dx dy dz \quad (3.4)$$

Die messbare Mikrowellenleistung $P(\sigma)$ ergibt sich in Abhängigkeit von der auf die Probe treffenden Mikrowellenleistung P_{in} zu:

$$P(\sigma) = P_{in} - P_{abs} \quad (3.5)$$

Bei der TRMC-Messung werden mit einem Laserpuls freie Überschussladungsträger generiert, was die Leitfähigkeit der Probe erhöht und die messbare Mikrowellenleistung nach Gleichungen 3.4 und 3.5 verringert. Die Mikrowellenleistung reduziert sich dadurch um einen Betrag $\Delta P(t)$. Es ist jedoch auch möglich, dass $\Delta P(t)$ zunimmt, weil die Mikrowellen durch die Leitfähigkeitserhöhung weniger tief in die Probe eindringen und sich die Mikrowellenreflektion erhöht. Der in Gleichung 3.4 Zusammenhang von Leitfähigkeit und absorbiertes Mikrowellenleistung ändert sich dadurch jedoch bis auf das Vorzeichen nicht [77]. Wesentlich für die TRMC-Messung ist, dass das Verhältnis von ΔP zur messbaren Leistung vor der Lichtanregung $P(\sigma)$ proportional zur Änderung der Leitfähigkeit $\Delta\sigma(t)$ ist [77].

$$\frac{\Delta P(t)}{P(\sigma)} = A \cdot \Delta\sigma(t) \quad (3.6)$$

Der Empfindlichkeitsfaktor A hängt von der Probe und der Messapparatur ab und ist im Fall kleiner Änderungen von σ konstant. A lässt sich experimentell ermitteln, was aber nur für die Bestimmung der absoluten Leitfähigkeit notwendig ist. Für relative Untersuchungen, wie sie in

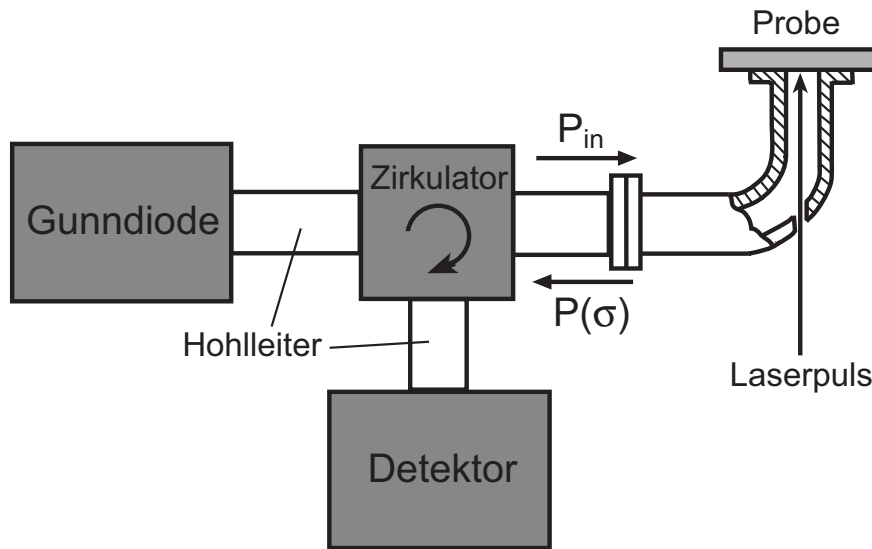


Abbildung 3.2.: Schematischer Aufbau der TRMC Messung.

dieser Arbeit durchgeführt wurden, wird A nicht explizit bestimmt.

Allgemein setzt sich die Gesamtleitfähigkeit $\sigma(t)$ der untersuchten Probe aus den Leitfähigkeiten der verschiedenen Bereiche i der Probe zusammen. Für $\sigma(t)$ ergibt sich deshalb:

$$\sigma(t) = q \cdot \sum_i n_i(t) \mu_{n_i} + p_i(t) \mu_{p_i} \quad (3.7)$$

Dabei sind n und p die Elektronen- bzw. Löcherkonzentrationen sowie μ_n bzw. μ_p deren Beweglichkeiten.

Nach der Anregung durch den Laserpuls ist $\Delta\sigma(t)$ zeitabhängig, weil die Dichte der Überschussladungsträger durch Rekombinationsprozesse und Einfang in Störstellen abklingt. Die TRMC-Methode eignet sich deshalb für die Untersuchung von Prozessen der Rekombination und der Ladungsträgertrennung.

Aufbau und Durchführung der Messung Der prinzipielle Messaufbau ist in Abb. 3.2 dargestellt. Die Mikrowellen (30 - 35GHz) werden mit einer Gunn-Diode erzeugt und in ein Hohlleitersystem eingekoppelt. Der Zirkulator führt die einfallende Mikrowelle im Hohlleiter zur Probe, die auf dem Ende des Hohlleiters aufliegt. An der Probe wird die Mikrowelle reflektiert und durch den Zirkulator diesmal in den Hohlleiter geführt, der zur Detektor führt. Der Detektor gibt ein zur Mikrowellenleistung proportionales Spannungssignal aus, dass durch einen AC-Verstärker verstärkt und mit einem digitalen Oszilloskop (*Tektronix TDS 7154B*) ausge-

lesen wurde. Als Spannungsverstärker wurden für die Messungen an den Festkörpersystemen (In_2S_3 -Absorber und unsensibilisiertes ZnO) ein hausintern gefertigter AC-Verstärker mit 500 MHz Bandbreite und einer unteren Grenzfrequenz von 500 Hz benutzt, der mit 60 dB verstärkt. Für die Messungen der farbstoffsensibilisierten ZnO-Nanostangen mit und ohne flüssigem Elektrolyt wurde der Spannungsverstärker *DHVPA 200 (FEMTO)* mit 200 MHz Bandbreite und 10 Hz Grenzfrequenz benutzt. Dieser besitzt eine variable Spannungsverstärkung zwischen 10 und 60 dB, wobei zur Vergleichbarkeit alle Spannungssignale auf eine Verstärkung von 60 dB umgerechnet wurden.

Der Laserpuls mit 10 ns Dauer stammt von der zweiten (532 nm) bzw. dritten (355 nm) Harmonischen eines Nd:YAG-Lasers. Der Durchmesser des Laserstrahls betrug 3 mm und die Pulsenergie (der Photonenfluss) variierte zwischen $8 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ ($2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$) und $120 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ ($3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) bei der zweiten sowie zwischen $0.5 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ ($1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$) und $28 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ ($5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) bei der dritten Harmonischen.

3.2. Stationäre elektrische Messungen

3.2.1. Strom-Spannungs-Kennlinie

Mit der Strom-Spannungs-Kennlinie (IU-Kennlinie) lässt sich das reale Verhalten der Solarzelle unter Lastbedingungen charakterisieren. Durch Kenntnis des IU-Verhaltens lassen sich praxisrelevante Parameter der Solarzelle ermitteln wie z.B. die richtige Wahl des Arbeitspunktes, um einen maximalen Wirkungsgrad zu erzielen [78]. Im idealen Fall eines unbelichteten pn-Kontakts wird die IU-Kennlinie von Shockleys Dioden-Gleichung [19] beschrieben.

$$j = j_{s_0} \left(\exp \left(\frac{q V_{ext}}{kT} \right) - 1 \right) \quad (3.8)$$

Wird die ideale Solarzelle beleuchtet, überlagert der generierte Photostrom den Diodenstrom j . In der Regel weicht die IU-Kennlinie der Solarzelle vom idealen Verhalten ab und es müssen Modelle zur Beschreibung verwendet werden, die Nichtidealitäten, Bahnwiderstände und auch interne Rekombinationsprozesse einschließen [78]. Die IU-Kennlinie ist also das integrale Resultat einer Vielzahl verschiedener Einflussfaktoren, so dass es schwierig ist, aus der Kennlinie Rückschlüsse auf interne Prozesse (z.B. der Rekombination) zu ziehen.

Die Dunkelkennlinie wird mit einem Potentiostat (*AMEL Instruments 2051*) durchgeführt. Da es sich um eine Zweielektrodenmessung handelt, werden Referenz- und Gegenelektrode kurz-

geschlossen. Zur Messung der Hellkennlinie wird die Zelle mit etwa 100 mW/cm^2 starkem Halogenlicht beleuchtet.

3.2.2. Externe Quanteneffizienz

Die externe Quanteneffizienz (EQE) gibt an, mit welcher Effizienz Photonen, die auf die Solarzelle treffen, in Elektronen umgewandelt werden. Die EQE wird definiert durch den Quotienten des einfallenden Photonenstroms j_{photon} und dem messbaren elektrischen Photostrom j_L . Weil so ein Teilchen- mit einem Ladungsstrom verglichen würde, muss die Gleichung um die Elementarladung q korrigiert werden.

$$EQE = \frac{q \cdot j_{\text{photon}}}{j_L} \quad (3.9)$$

Dabei ist j_L der elektrische Photostrom und q die Elementarladung. Die EQE wird im allgemeinen unter Kurzschlussbedingungen gemessen und gibt damit nicht die Eigenschaften unter Arbeitsbedingungen der Solarzelle wieder. Unter Kurzschlussbedingungen hat die direkte Ladungsträgerrekombination über die ladungsselektive Grenzfläche einen deutlich geringeren Einfluss als unter Arbeitsbedingungen.

Zur Messung der EQE wird durch einen Chopper moduliertes, monochromatisiertes Halogenlicht auf die Solarzelle fokussiert und der daraus generierte Photostrom mittels Lock-In-Technik bestimmt. Die EQE der untersuchten Zelle lässt sich aus dem Vergleich des gemessenen Photostromspektrums mit dem einer Referenzprobe, deren EQE bekannt ist, bestimmen.

3.3. Materialcharakterisierung

3.3.1. Röntgendiffraktometrie

Durch Röntgendiffraktometrie werden Informationen über die Kristallstruktur des untersuchten Materials gewonnen. Unter anderem lässt sich dadurch das Material samt der vorliegenden Phase, Gitterparameter und Texturierung bestimmen. Für weitere Anwendungsmöglichkeiten sei z.B. auf [79] verwiesen.

Das Messprinzip beruht auf dem Bragg'schen Gesetz [80]:

$$m \lambda = 2 d_{hkl} \sin \Theta \quad ; m \in \mathbb{N} \quad (3.10)$$

Das bedeutet, dass das auf die Probe einfallende Röntgenlicht der Wellenlänge λ an den Netzebenen reflektiert wird und je nach Abstand d_{hkl} der Netzebenen und Einfallswinkel Θ konstruktive oder destruktive Interferenz erfolgt. Bei konstruktiver Interferenz ist dann ein Peak im Röntgendiffraktogramm zu sehen. Da die Netzebenen material- bzw. phasenspezifisch sind, kann über die Peakpositionen im Röntgendiffraktogramm die untersuchte Phase durch den Vergleich mit Referenzdiffraktogrammen ermittelt werden. Ist die Phase bekannt, so ist es die Kristallstruktur meist auch oder andernfalls lässt sie sich durch z.T. aufwendige Geometrierechnungen aus den Röntgendiffraktogrammen bestimmen. Bei Kenntnis der Kristallstruktur lässt sich der Gitterparameter der Einheitszelle aus den Röntgendiffraktogrammen berechnen. Treten hingegen einige aus den Referenzspektren erwartete Peaks nicht auf, bzw. andere besonders dominant, dann kann von einer Texturierung in Richtung normal zu den Flächen der dominanten Peaks ausgegangen werden.

Gemessen wurde mit einem *Bruker* Röntgendiffraktometer. Das einfallende Röntgenlicht ist Cu- K_α -Strahlung mit einer Wellenlänge λ von 0,15408 nm.

3.3.2. Rasterelektronenmikroskopie

Mit der Rasterelektronenmikroskopie lässt sich die Morphologie von Oberflächen mit einer Auflösung von wenigen Nanometern genau abbilden. Das Prinzip des Rasterelektronenmikroskops (REM) beruht auf beschleunigten Elektronen, die durch ein elektromagnetisches Linsensystem auf die zu untersuchende Probe fokussiert werden. Dadurch werden Sekundärelektronen aus der Elektronenhülle der Probenatome gelöst, treten aus der Probe aus und werden von einem Detektor angesaugt. Die Zahl der Sekundärelektronen hängt von der Morphologie der Probenoberfläche ab, da die Sekundärelektronen auf dem Weg zum Detektor durch die Morphologie abgeschattet werden. Durch Abrastern eines bestimmten Teils der Probenoberfläche setzt sich ein Bild aus verschiedenen Sekundärelektronenintensitäten dieses Bereiches zusammen, aus denen sich dann die Morphologie abbilden lässt.

Im von den Primärelektronen angeregten Probenvolumen treten zusätzlich Rückstreuerelektronen, charakteristische und kontinuierliche Röntgenstrahlung, Augereffekte und Fluoreszenzerscheinungen auf. Aus diesen Prozessen können einerseits zusätzliche Informationen über das Probenmaterial gewonnen werden. Andererseits verschlechtern aber insbesondere die Rückstreuerelektronen die Auflösung des Mikroskops, da sie aus einem deutlich größeren Anregungsvolumen als die Sekundärelektronen stammen. Die Auflösung des Mikroskops ist maßgeblich von der Größe des angeregten Volumens durch die beschleunigten Primärelektronen bestimmt. Die-

ses Anregungsvolumen ist neben der Beschleunigungsspannung auch von der Ordnungszahl des untersuchten Probenmaterials abhängig. Für eine detailliertere Beschreibung der Messmethode sei an dieser Stelle auf das Buch von Flegler et al. [81] verwiesen.

In dieser Arbeit wurden die REM-Bilder mit einem *Zeiss LEO 1530* mit Gemini-Säule aufgenommen. Die verwendete Beschleunigungsspannung wurde dabei mit 5 kV relativ schonend gewählt.

3.3.3. Absorptionsspektroskopie

In dieser Arbeit wird die Absorptionsspektroskopie dazu benutzt, um festzustellen, wieviel Licht von einer Solarzelle absorbiert wird. Das Lambert-Beer-Gesetz [82] beschreibt den Zusammenhang der Intensität des transmittierten Lichtes I mit der Dicke x und dem wellenlängenabhängigen Absorptionskoeffizienten α_a . I_0 ist die Intensität des einfallenden Lichts.

$$I = I_0 \cdot \exp(-\alpha_a x) \quad (3.11)$$

Durch Messung der Transmission T und der Reflektion R lässt sich die Absorption A bestimmen.

$$A = 1 - (T + R) \quad (3.12)$$

Die Messungen wurden mit einem *PerkinElmer Lambda 35* Spektrometer in einem Wellenlängenbereich von 200 nm bis 1100 nm durchgeführt. Gemessen wurde mit einer Ulbrichtkugel mit 30 mm Durchmesser, um Messfehler durch die starke Lichtstreuung der Proben zu minimieren.

4. Präparation von nanostrukturierten Metalloxiden und Solarzellen

4.1. Chemische Badabscheidung von ZnO-Nanostangen

Substrate

Als Substrate wurden Glas (Sn-Floatglass, *Berliner Glass KG*) oder Glas mit einer leitfähigen Schicht aus Fluor dotiertem Zinndioxid (FTO, $8 \Omega/\square$, *Solaronix SA*) benutzt. Für die Abscheidung von ZnO-Nanostangen ist es zunächst notwendig auf die Substrate eine Keimschicht aus ZnO aufzubringen. Diese kann auf verschiedene Weisen hergestellt werden. Die einfachste Methode ist das Dip- bzw. Dropcoating mit Zinkacetat und anschließendem Tempern an Luft [83]. Da mit dieser Methode jedoch keine homogene Beschichtung auf mehreren Quadratzentimetern gelang, wurde sie im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter verwendet. Homogene ZnO-Keimschichten konnten durch Spray-Pyrolyse [84] bei 450°C aus einer ethanolischen 0.2 M Zinkacetat-Lösung hergestellt werden. Sofern nicht anders angegeben, wurden die ZnO-Keimschichten jedoch gesputtert. Details zur Sputtertechnik allgemein sind z.B. von Ohring [85] gut beschrieben. Im speziellen ist die hier durchgeführte Abscheidung der intrinsischen ZnO-Schichten durch Magnetron-Sputtern von Ellmer et al. [86] erläutert worden. In dieser Arbeit wurden die Dicken der ZnO-Keimschicht zu 50 nm auf dem Glassubstrat und 100 nm auf dem FTO-Substrat 100 nm gewählt. Auf dem leitfähigen FTO soll die ZnO-Keimschicht auch als elektrische Blockierschicht dienen.

Apparatur zur chemischen Badabscheidung

Die Abscheidung von ZnO-Nanostangen erfolgte in wässriger Lösung bei moderater Temperatur ($80\text{-}90^\circ\text{C}$). Die Lösung wurde im Rundkolben durch einen Heizpilz erhitzt. Um den Wärmeaustausch mit der Umgebung zu minimieren, wurde der nicht vom Heizpilz umgebene Teil des Rundkolbens mit Aluminiumfolie ummantelt. Der Heizpilz wurde über einen PID-Regler ge-

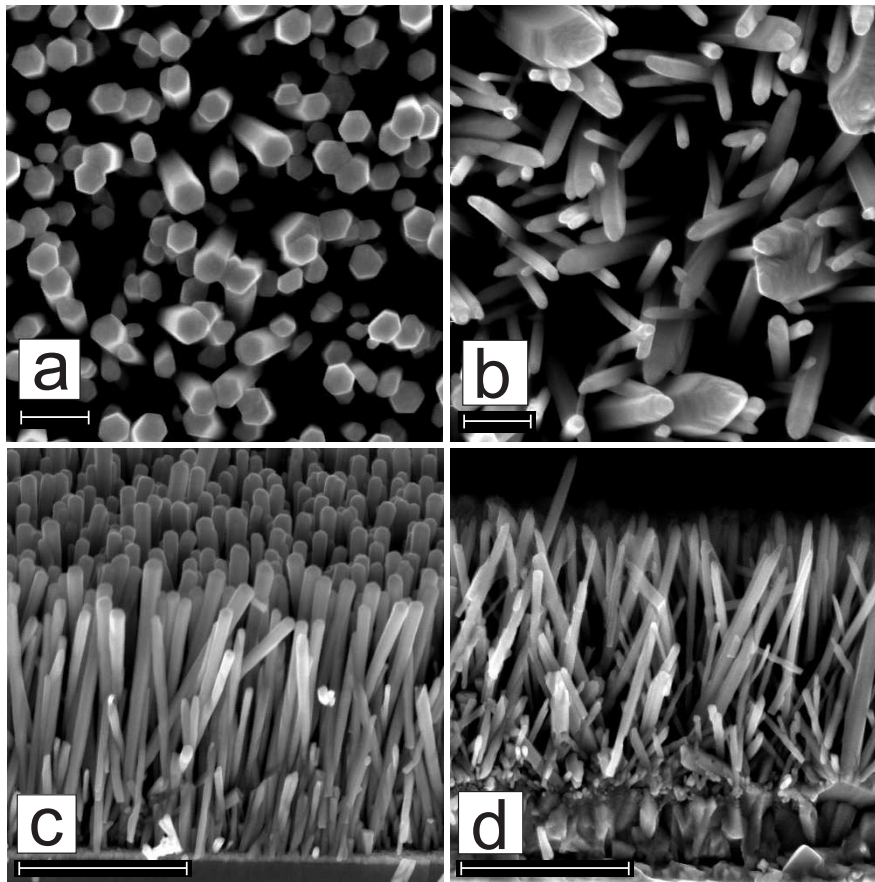


Abbildung 4.1.: REM-Aufnahmen von ZnO-Nanostangen aus der Lösung mit NaOH-Puffer. a) Draufsicht auf Floatglas, b) Draufsicht auf FTO-Glas, c) Seitenansicht auf Floatglas (30° verkippt) und d) Seitenansicht auf FTO-Glas. Die Skala bei a) und b) ist 200 nm und bei c) und d) 1 μm .

steuert, so dass die Lösung mit einer Geschwindigkeit von $2^\circ\text{C}/\text{min}$ aufgeheizt und anschließend konstant gehalten wurde. Eine Rückflusskühlung verhinderte das Verdampfen der Lösung. Um Diffusionslimitierungen an der Substratoberfläche zu vermeiden wurde eine kontinuierliche Konvektion mit einem Magnetrührer erzeugt. Das Substrat wurde immer erst nach dem Erreichen der Abscheidetemperatur in die Lösung gegeben.

Zusammensetzung der Bäder

Zur Abscheidung von ZnO-Nanostangen wurde ein Zinksalz in Millipore-Wasser gelöst und ein pH-Puffer hinzugegeben. Der pH-Puffer wird benötigt, weil die Abscheidung von ZnO-Nanostangen nur in einem sehr begrenzten pH-Bereich möglich ist. Dieser Bereich ist im wesentlichen abhängig vom pH-Wert, der Temperatur und der Konzentration der freien Zinkionen. Weil die verschiedenen Zinksalze unterschiedliche Dissoziationsgleichgewichte besitzen [87], hat

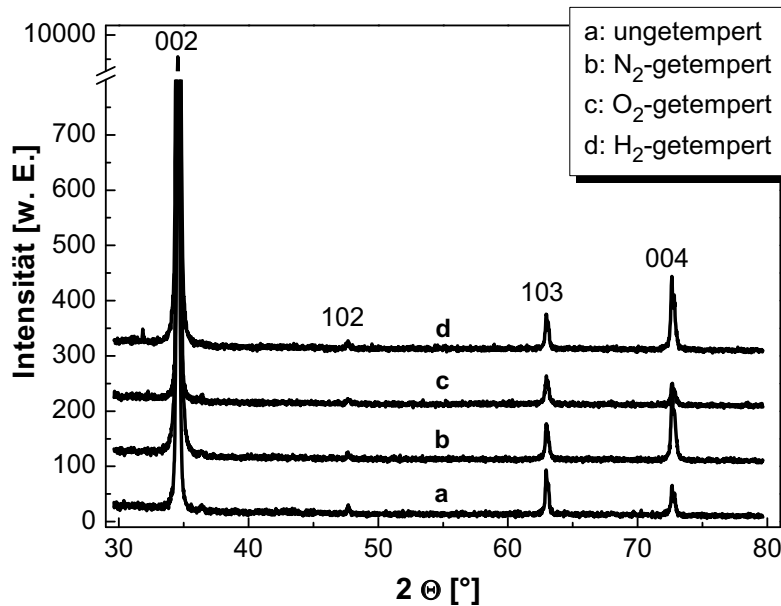


Abbildung 4.2.: Röntgendiffraktogramme der ZnO-Nanostangen aus NaOH-Lösung auf Floatglas nach einem Post-Temperprozess in unterschiedlichen Atmosphären.

auch das verwendete Salz einen Einfluss auf die Abscheidung. Die richtigen Abscheideparameter für die unterschiedlich zusammengesetzten Lösungen wurden experimentell ermittelt.

Die in dieser Arbeit im wesentlichen benutzte Herstellungsmethode für ZnO-Nanostangen ist die auf Peterson et al. [88] zurückzuführende Abscheidung in basischer Lösung mit NaOH. Desweiteren wurde auch eine neue Methode im leicht sauren pH-Bereich entwickelt, bei der Essigsäure (AcOH) zur Einstellung des pH-Wertes benutzt wird. Für diese beiden Methoden werden im Folgenden die genauen Präparationsvorschriften angegeben.

Zinknitrat mit NaOH-Puffer Das ZnO-Nanostangenwachstum mit $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ und NaOH orientiert sich an der Veröffentlichung von Peterson et al. [88]. Im Detail wurde in dieser Arbeit zunächst eine einmolare wässrige (Millipore-Wasser - $18,2 \text{ M}\Omega/\text{cm}$, hauseigen) Stammlösung aus $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (Merck, reinst - 99 %) hergestellt. Diese Lösung wurde für den Wachstumsprozess zu einer 20 millimolaren Lösung verdünnt. Eine zweite wässrige Stammlösung mit $0,8 \text{ mol/l}$ NaOH (Merck, p.a. - 99 %) wurde in einem Becherglas vorgelegt und die 20 millimolare $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung unter Rühren hinzugegossen. Das erzielte Mischungsverhältnis der NaOH/ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen betrug 1:1 und die Zutropfgeschwindigkeit betrug etwa 100 ml $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung in 10 min. Das langsame Zutropfen ist notwendig, da bei schnellem Mischen eine starke lokale pH-Erniedrigung auftritt, bei der sich ein Fällungsprodukt bildet.

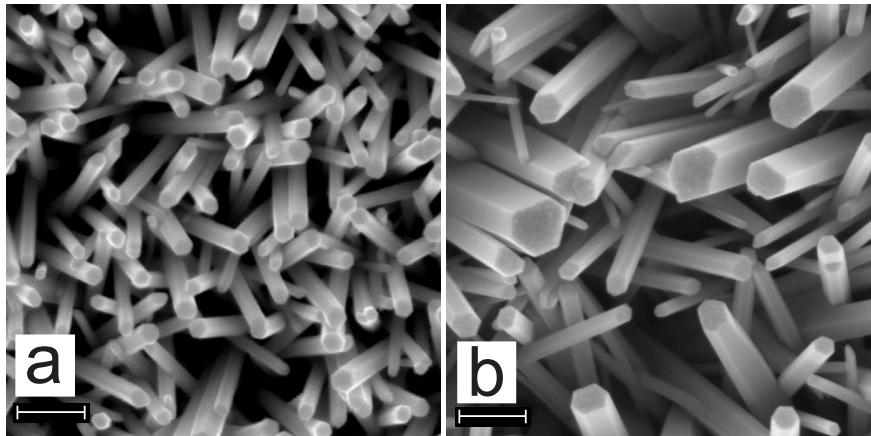


Abbildung 4.3.: REM-Aufnahmen von ZnO-Nanostangen aus AcOH-Lösung. a) Draufsicht auf Floatglas, b) Draufsicht auf FTO-Glas. Die Skala ist 200 nm.

Die NaOH/Zn(NO₃)₂-Lösung wurde immer frisch angesetzt, weil sie nicht stabil ist, so dass bereits nach einigen Tagen Aufbewahrung bei Raumtemperatur ein Fällungsprodukt sichtbar wurde. Die frische Lösung wurde dann wie in Abschnitt 4.1 beschrieben auf die Wachstumstemperatur von 80°C hochgeheizt. Das Substrat wurde in die Lösung gehängt und dort für 50 min belassen. In dieser Zeit wuchsen etwa 1.5 µm lange und je nach Substrat 50 - 100 nm dicke ZnO-Nanostangen. Nach dem Wachstum wurden die Proben mit Wasser und Ethanol gereinigt. Abb. 4.1 zeigt REM-Aufnahmen der nach diesem Rezept gewachsenen ZnO-Nanostangen auf Glas- und FTO-Substraten. Die insgesamt größere Dickenverteilung der ZnO Nanostangen auf dem FTO-Substrat hängt sehr wahrscheinlich mit der höheren Oberflächenrauigkeit des Substrats zusammen (vgl. [89]). Aus den REM-Aufnahmen wurde die Oberflächenvergrößerung bestimmt, indem die mittlere Länge, Dicke und Bedeckungsdichte gemessen wurden. Zur Auswertung der REM-Aufnahmen wurde das frei verfügbare Programm *ScionImage* [90] benutzt. Aus dem Röntgendiffraktogramm in Abb. 4.2 ist die ZnO-Wurtzit-Struktur mit starker Texturierung der gewachsenen Nanostangen in [001]-Richtung zu erkennen. Eine nach dem Wachstum durchgeführte Temperbehandlung bei 450° C für eine Stunde hat unabhängig von der verwendeten Temperatmosphäre keinen Einfluss auf die Kristallstruktur des ZnO.

Zinkacetat mit AcOH-Puffer Die Herstellung von ZnO-Nanostangen mit Zinkacetat (ZnAc₂) und Essigsäure (AcOH) ist aus der Literatur nicht bekannt und wurde im Rahmen dieser Arbeit entwickelt. Das Verfahren ist interessant, weil in saurer Umgebung bisher nur das Nanostangenwachstum mit Hexamethylentetramin bekannt ist. Hexamethylentetramin zerfällt jedoch unter den Reaktionsbedingungen der Badabscheidung langsam in Formaldehyd und Ammoniak [91].

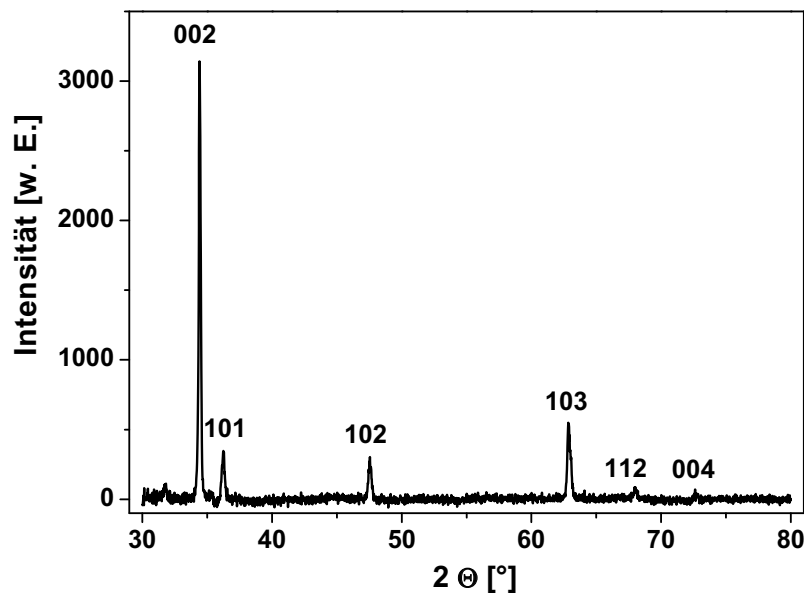


Abbildung 4.4.: Röntgendiffraktogramm ungetempeter ZnO-Nanostangen aus AcOH-Lösung auf Floatglas.

In der Literatur wird deshalb vermutet, dass diese basischen Zerfallsprodukte für das Wachstum der Nanostangen verantwortlich sind [92]. Die hier gezeigte Abscheidung der Nanostangen mit AcOH ist ein Indiz dafür, dass eine ZnO-Nanostangenabscheidung auch im sauren Milieu möglich ist.

Zur Abscheidung der ZnO-Nanostangen wurden jeweils eine einmolare wässrige (Millipore-Wasser - 18,2 MΩ/cm, hauseigen) Stammlösung aus $\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 98 %) bzw. Essigsäure (J.T. Baker, 99 - 100 %) hergestellt. Diese Lösungen wurden gemischt, indem zunächst die Essigsäure in ein Gefäß gegeben wurde, anschließend mit ZnAc_2 -Lösung und schließlich mit Wasser aufgefüllt wurde. Die resultierende Wachstumslösung bestand aus 10 mmol/l ZnAc_2 und 1 mmol/l AcOH. Die frische Lösung wurde wie in Abschnitt 4.1 beschrieben auf 90°C hochgeheizt und das Substrat nach Erreichen dieser Temperatur in die Lösung gehängt. Nach 60 Minuten in dieser Lösung sind etwa 1,5 μm lange und je nach Substrat 50 - 100 nm dicke ZnO-Nanostangen gewachsen. Nach dem Wachstum wurden die Proben mit Wasser und Ethanol gereinigt. Genauso wie beim Wachstum aus NaOH-Lösung, ist auch hier ein deutlicher Einfluss des verwendeten Substrats auf die Morphologie der ZnO-Nanostangen zu erkennen (vgl. Abb. 4.3). Ein Unterschied besteht jedoch in den Spitzen, die bei Nanostangen aus NaOH-Lösung pyramidal spitz zulaufen, während eine AcOH-Lösung Nanostangen mit ausgeprägten hexagonale Facetten hervorbringt.

Das in Abb. 4.4 gezeigte Röntgendiffraktogramm zeigt, dass die gewachsenen Nanostangen aus

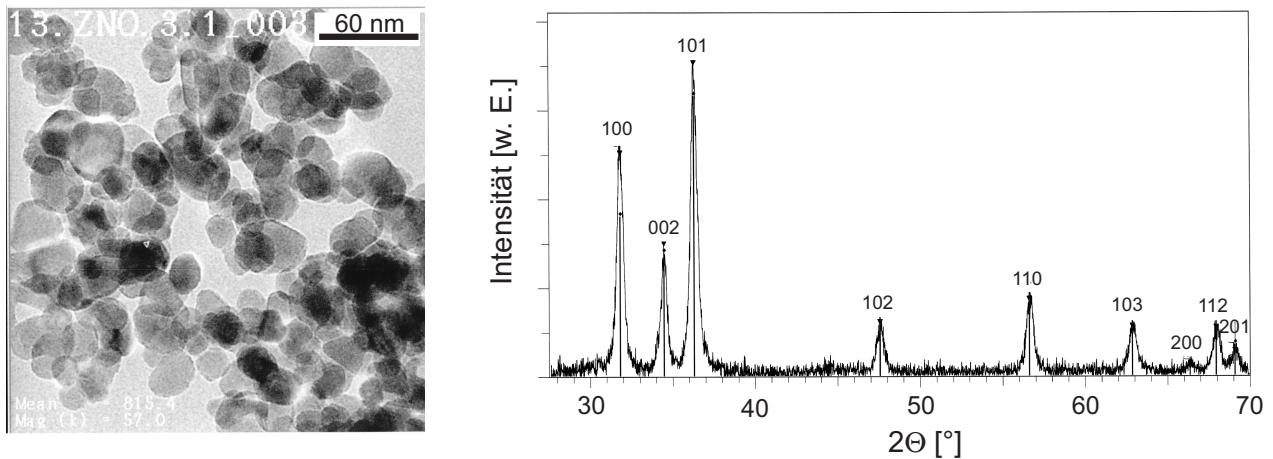


Abbildung 4.5.: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme und Röntgendiffraktogramm der ZnO-Nanokolloide.

ZnO in der Wurtzit-Struktur mit einer starken Texturierung in [001]-Richtung kristallisiert sind.

4.2. Präparation von TiO_2 und ZnO-Nanokolloiden

Herstellung von TiO_2 -Nanokolloidschichten

TiO_2 -Nanokolloidschichten werden durch ein von Anderson et al. entwickeltes Sol-Gel-Verfahren hergestellt [93]. Dazu wird Ti-Tetraisopropoxid (Aldrich, 97 %) zu gleichen Teilen in Isopropanol (Merck, p.A.) gelöst und durch die Mischung mit durch HNO_3 (Merck, 65 %, Suprapur) angesäuertem destilliertem Wasser hydrolysiert. Eine detaillierte Präparationsvorschrift für die Herstellung der in dieser Arbeit verwendeten Proben ist in [94] zu finden. Die resultierenden TiO_2 -Nanokolloiddurchmesser liegen bei ca. 10 nm und die Schichtdicke beträgt etwa 2 μm [94].

Herstellung von ZnO-Nanokolloidschichten

ZnO-Nanokolloidschichten werden nach dem von Meulenkamp et al. beschriebenen Sol-Gel-Verfahren präpariert [95]. Dazu werden ethanolische (Riedel-de Haen, 99,8 %) Lösungen aus 0,1 mol/l Zinkacetat ($\text{ZnAc} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Aldrich, 99,999 %) und 0,14 mol/l Lithiumhydroxid ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, Aldrich, 99,995 %) zu gleichen Teilen miteinander vermischt und auf 4 °C abgekühlt. Nach ca. 30 min wird ein Teil Lösung mit drei Teilen n-Hexan (Riedel-de Haen, 99 %) gemischt. Das sich bildende Fällungsprodukt wird nach dem Absetzen auf dem Gefäßboden abzentrifugiert.

Anschließend wird das abzentrifugierte weiße Pulver wieder in Ethanol gelöst, mit n-Hexan im Überschuss nochmals zur Fällung gebracht und wieder abzentrifugiert. Dieser Waschprozess wird noch ein weiteres Mal wiederholt. Das resultierende weiße Pulver ist ZnO in der Wurtzit-Struktur und der Kolloiddurchmesser beträgt im Mittel 20 nm, wie das Röntgendiffraktogramm und die Aufnahme aus dem Transmissionselektronenmikroskop in Abb. 4.5 zeigen.

Zehn Teile dieses ZnO -Kolloid-Pulvers wurden mit vier Teilen Carbowax vermischt und mit Ethanol zu einer viskosen, streichfähigen Masse vermengt. Diese Masse wurde auf Floatglas mit dem Doktor-Blade-Verfahren zu einem Film gezogen. Anschließend wurde der Film in den 400°C heißen Muffelofen gelegt, dort für eine halbe Stunde getempert und im Ofen abgekühlt. Durch das Tempern verbrennt das Carbowax und hinterlässt eine poröse ZnO -Nanokolloidstruktur, die in der REM-Aufnahme in Abb. 4.6 gezeigt ist.

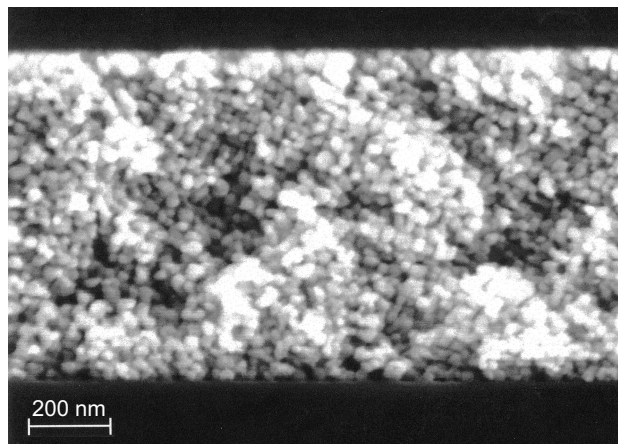


Abbildung 4.6.: REM-Aufnahme der ZnO -Nanokolloidschicht.

4.3. Farbstoffsensibilisierte Metalloxidschichten

Sensibilisierung mit Farbstoff

Für die Sensibilisierung mit dem Farbstoff wurden die Metalloxid-Schichten (Nanostangen oder Nanokolloide) für zwei Stunden in einer ethanolischen (Riedel-de Haen, 99,8 %) Lösung mit 0,125 mmol/l Ru535-Farbstoff (ehem. N3, Solaronix SA) belassen. Eine längere Sensibilisierungszeit darf beim ZnO nicht gewählt werden, weil die Farbstoffe Zn^{2+} -Ionen herauslösen, die zur Bildung von Farbstoffagglomeraten führen können. Diese Agglomerate injizieren keine Elektronen in die Metalloxidelektrode, absorbieren aber Licht, so dass durch sie die Quanteneffizienz verringert wird [37]. Pro Quadratcentimeter Metalloxidschicht wurden etwa 1,5 ml Farbstofflösung verwendet. Nach der Sensibilisierung wurden die Proben mit Ethanol gespült, um nicht-adsorbierten Farbstoff abzuwaschen.

Elektrolyte

I^-/I_3^- -Elektrolyt Das I^-/I_3^- -System ist das klassische in der Farbstoffsolarzelle benutzte Redoxpaar. Insbesondere seine langsame Reduktionskinetik verhindert hohe Rekombinationsströme über die Metalloxid-Elektrolyt-Grenzfläche [1]. Andererseits sind an der Gegenelektrode die Austauschströme durch eine Platinaktivierung hinreichend groß [1], so dass bisher mit keinem anderen Redoxpaar höhere Wirkungsgrade bei der Farbstoffsolarzelle erzielt wurden. In dieser Arbeit wurde der I^-/I_3^- -Elektrolyt aus 500 mmol/l LiI (Aldrich, 99,9 %) und 50 mmol/l I_2 (Merck, 99,5 %) gemischt. Das Redoxpaar wird in aprotisch-polarem Lösungsmittel gelöst. Die höchsten Wirkungsgrade werden mit Acetonitril (Merck, 99 %) erzielt [11], doch wurden in dieser Arbeit wegen des niedrigeren Dampfdrucks und der geringeren Toxizität oftmals auch Propylencarbonat (Aldrich, 99,7 %) und Methoxypropionitril (Fluka, 99 %) als Lösungsmittel verwendet.

$\text{Me}_2\text{Fc}^{0/+}$ -Elektrolyt Um die Rekombinationseigenschaften einer Elektrode zu untersuchen muss ein Redoxpaar verwendet werden, bei dem nicht wie beim I^-/I_3^- -System dessen Reduktionskinetik der limitierende Schritt bei der Rekombination ist. Gleichzeitig soll das gewählte Redoxpaar energetisch mit dem des I^-/I_3^- -System sehr ähnlich sein, damit der Farbstoff regeneriert wird. Das 1,1'-Dimethylferrocen/-ferrocenium-Redoxpaar besitzt eine schnelle Redoxkinetik [96]. Sein Standardredoxpotential wurde in dieser Arbeit in Propylencarbonat mit 0,2 mol/l LiClO_4 mit einer Silber/Silberchlorid-Elektrode (gesättigte KCl-Lösung) zu 255mV

bestimmt. Das sind also umgerechnet 215 mV bezüglich der Standard-Calomelektrode mit gesättigter KCl-Lösung (SCE) [97] und unterscheidet sich damit nur geringfügig vom I^-/I_3^- -Redoxpotential (0,2 V gegen SCE [1]). Als Lösungsmittel wurde Propylencarbonat gewählt, weil das Me_2Fc^+ -Ion darin stabil ist und auch nach mehreren Tagen keine Fällungsprodukte und Farbänderungen im Elektrolyten zu beobachten sind.

Das 1,1'-Dimethylferrocen (Aldrich, 97 %) wurde vor der Verwendung einfach sublimiert. Die oxidierte Form, also das 1,1'-Dimethylferrocenium ist kommerziell nicht erhältlich, so dass es in dieser Arbeit nach der Vorschrift von Hendrickson et al. [98] aus dem 1,1'-Dimethylferrocen synthetisiert wurde. Dazu wurden 2,5 mmol einfach sublimiertes 1,1'-Dimethylferrocen in 75 ml Dichlormethan (Riedel-de Haen, 99,7 %) gelöst und unter Rühren eine Lösung aus 5 mmol p-Benzoquinon (Aldrich, 98 %) in 75 ml Dichlormethan hinzugegeben. Das p-Benzoquinon oxidiert das 1,1'-Dimethylferrocen. Nach ein paar Minuten Rühren wurden 10 mmol HBf_4 (Fluka, 50 % in H_2O) hinzugegeben, so dass die Lösung von einer orangenen Farbe in ein dunkles Blau umschlug. Durch abschließende Zugabe von reichlich Diethylether (Merck, 99,7 %) fiel ein blaues Me_2FcBF_4 -Salz aus, das durch eine D3-Fritte abgetrennt wurde.

Für die Rekombinationsmessungen wurden unterschiedliche Konzentrationen der oxidierten und reduzierten Spezies in Propylencarbonat (Aldrich, 99,7 %) gelöst. Als Leitsalz waren immer 0,2 mmol/l $LiClO_4$ (Fluka, 98 %) beigemischt. Obwohl die Redoxionen in Propylencarbonat relativ stabil sind, wurden die Elektrolyte vor den Messungen immer frisch angemischt.

Komplette Solarzelle

Eine komplette Solarzelle besteht aus der Frontelektrode mit der sensibilisierten Metalloxidschicht, dem Elektrolyten und einer Rückelektrode. Damit die langsame Reduktionskinetik des I^-/I_3^- -Redoxpaares nicht den Strom über die Rückelektrode limitiert, wird die Rückelektrode aus leitfähigem FTO platinisiert [99]. Die FTO-Elektrode wird dazu mit einer etwa 4 nm dicken Platinschicht bedampft [94] und in Stickstoffatmosphäre gelagert, damit die katalytische Aktivität des Platins nicht degradiert. Front- und Rückelektrode wurden mit einer Surlynfolie (Surlyn 1720, Dupont) durch Heißpressen miteinander verbunden. Nach dem Einfüllen des Elektrolyten wurde die Zelle mit weiterer Surlynfolie verschlossen und anschließend mit Vakuumkleber (TorrSeal, Varian Inc.) versiegelt. Für Details zu den einzelnen Schritten zur Herstellung einer kompletten Farbstoffsolarzelle sei auf die Diplomarbeit von Tornow [89] verwiesen.

4.4. In_2S_3 -beschichtete ZnO-Nanostangen

In_2S_3 -Beschichtung

Zur Beschichtung der ZnO-Nanostangen mit In_2S_3 wird das Sprüh-ILGAR-Verfahren (Spray-Ion-Layer-Gas-Reaction) [100] verwendet. Dazu wird zyklisch eine dünne Schicht Indiumchlorid auf die Nanostangen gesprüht, die anschließend mit Schwefelwasserstoff zu In_2S_3 reagiert. Durch die Zyklenzahl kann die In_2S_3 -Schichtdicke d_{local} (vgl. Abb. 4.7) eingestellt werden. Ein Zyklus besteht aus dem Sprühen einer 0,025 molaren ethanolischen Indiumchloridlösung (InCl_3 : Aldrich, 99,9 %; Ethanol: Riedel-de Haen, 99,8 %) mit einem Stickstoff-Trägergas für 30 s auf die 200°C heißen Nanostangen. Nach 10 s Pause wird ein Schwefelwasserstoffgemisch (95 %

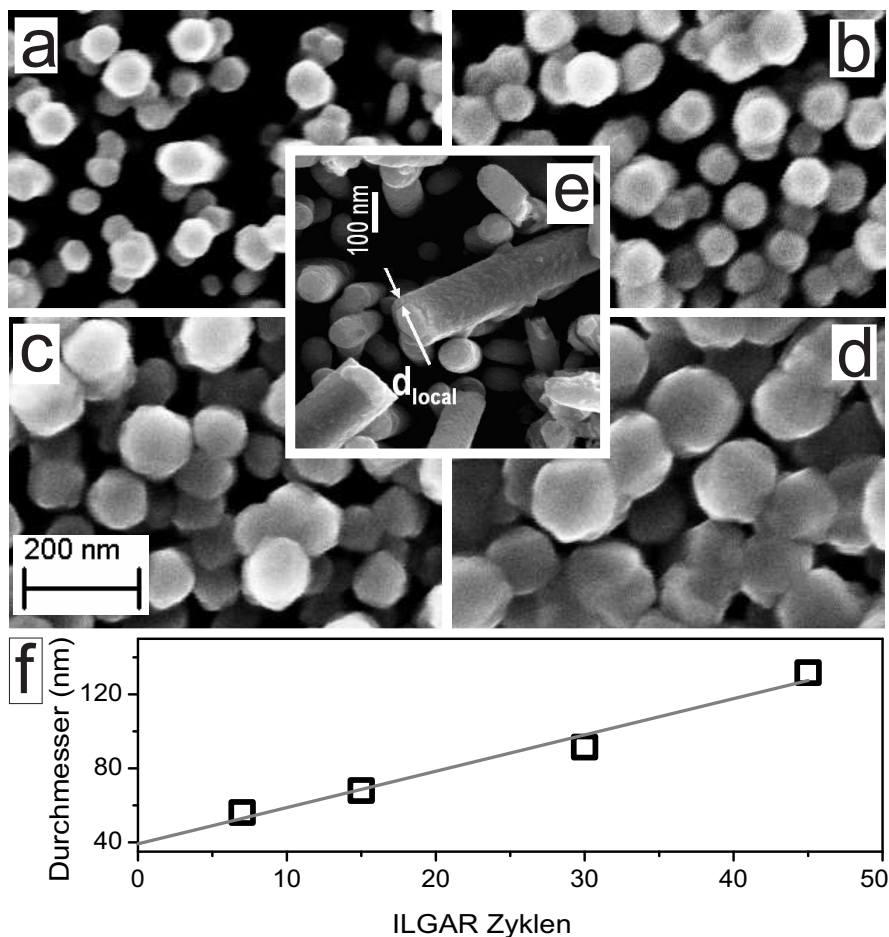


Abbildung 4.7.: REM-Aufnahmen der In_2S_3 -beschichteten ZnO-Nanostangen (a-d) bei verschiedenen Wiederholungen des Spray-Zyklus. In e ist ein Querschnitt der beschichteten Nanostange gezeigt und in f der aus den Bildern bestimmte mittlere Durchmesser der beschichteten Nanostangen aus a-d.

Argon, 5 % H_2S) für 14 s über die Nanostangen geströmt. Für Details zur Beschichtung der

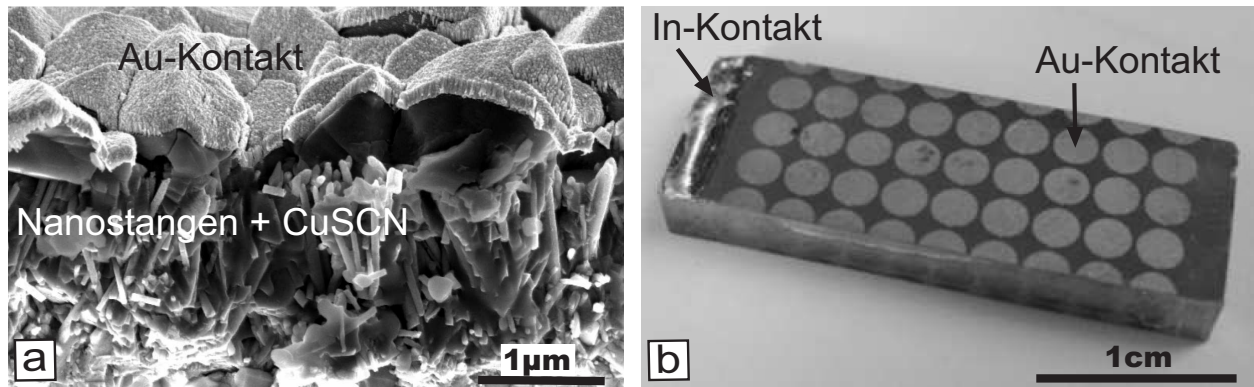


Abbildung 4.8.: a) REM-Aufnahme eines Querschnitts durch die aktiven Schichten der In_2S_3 -Solarzelle und b) Fotografie der kompletten In_2S_3 -Solarzelle.

ZnO-Nanostangen mit In_2S_3 durch den Sprüh-ILGAR-Prozess sei auf die Diplomarbeit von Kieven [101] verwiesen.

Aus den in Abb. 4.7 gezeigten REM-Aufnahmen lässt sich der mittlere Durchmesser der beschichteten ZnO-Nanostangen ermitteln. Aus der Abhängigkeit des Durchmessers von der Sprüh-ILGAR-Zykluszahl kann die In_2S_3 -Schichtdicke d_{local} berechnet werden. Die Schichtdicken für die in Abb. 4.7a-d gezeigten Nanostangen betragen 10, 15, 25 und 45 nm.

CuSCN-Beschichtung

Das Auffüllen der Freiräume zwischen den beschichteten ZnO-Nanostangen mit einem CuSCN-Löcherleiter wurde in abgewandelter Form nach der Vorschrift von Kumara et al. [102] durchgeführt. Für eine gute CuSCN-Bedeckung der ZnO-Nanostangen (vgl. Abb. 4.8a) ist die folgende Vorgehensweise sinnvoll. Zunächst wird eine 0.05-molare CuSCN-Lösung (CuSCN: Aldrich, 99 %) in Propylsulfid (Aldrich, 97 %) hergestellt. Diese Lösung wird in eine einseitig geöffnete Pipette gesaugt. Die Pipette wird so dicht über die 90°C heiße Probe (Oberflächentemperatur der Probe) positioniert, dass die Lösung die Probe gerade benetzt. Auf der Probe verdampft nun lokal das Lösungsmittel, während frische Lösung aus der Pipette langsam nachfließt. Die Pipette wird über die Probe gerastert, bis die gesamte Probe mit CuSCN bedeckt ist. Ein Glänzen der Probe zeigt die vollständige Bedeckung der ZnO-Nanostangen mit CuSCN an.

Komplette Solarzelle

Nach der Beschichtung mit CuSCN müssen die elektrischen Kontakte für eine komplette Solarzelle aufgebracht werden. Das FTO-Substrat wird durch einen Tropfen geschmolzenem Indium

kontaktiert, der auf einen von Nanostangen und deren Keimschicht freigekehlten Bereich aufgebracht wird (vgl. Abb. 4.8b). Auf der anderen Seite der Zelle wird ein Goldkontakt auf das CuSCN gedampft. Durch die verwendete Maske entstehen effektiv mehrere Solarzellen auf einem Glassubstrat.

5. Ladungsträgerdichte und -verteilung in der ZnO-Nanostangenelektrode

5.1. Impedanzmessungen

5.1.1. Analyse der Impedanzspektren

Bevor auf das Ersatzschaltbild zum Fitten der Impedanzspektren eingegangen wird, sollen zunächst die durchgeführten Impedanzmessungen und ihre Auswertung kurz diskutiert werden. Dazu wird zunächst die Stabilität der Messungen untersucht. In Abb. 5.1 sind die frequenzabhängigen Phasenverläufe der gemessenen Impedanzen aufgetragen. Auf die Auftragung des Impedanz-Modulus wurde hier verzichtet, da die Phasen sensitiver reagieren. Gezeigt sind die Phasen immer bei einer Messung mit 0 V Vorspannung, jedoch sind diese Messungen immer direkt im Anschluss an eine Messungen mit der angegebenen Vorspannung durchgeführt worden. In 5.1 ist deutlich zu beobachten, dass die Phasenverläufe der ungetemperten Proben insbesondere bei Potentialen in Sperrrichtung (negative Spannung) stark von denen ohne vorher angelegte Spannung abweichen. Die Phasenverläufe nähern sich längere Zeit nach dem Anlegen einer Vorspannung wieder dem ursprünglichen Phasenverlauf an, erreichen diesen jedoch nicht mehr vollständig. Getemperte ZnO-Nanostangen zeigen in Abb. 5.1 einen im wesentlichen von der vorher angelegten Vorspannung unabhängigen Phasenverlauf. In Abb. 5.1 sind dazu nur die Messkurven von luftgetemperte Proben gezeigt, doch gilt das auch für die Phasenverläufe der sauerstoff-, stickstoff- formiergasgetemperten Proben. Lediglich im niedrigen Frequenzbereich (< 10 Hz) zeigt sich eine leichte Abweichung mit den unterschiedlichen Vorspannungen der vorhergehenden Messung. Es ist sehr wahrscheinlich, dass sich bei den ungetemperten Proben in dieser Arbeit nicht näher bestimmte Oberflächenadsorbate auf den ZnO-Nanostangen befinden. Diese Adsorbate können zusätzliche elektrochemische Reaktionen mit dem Redoxelektrolyten eingehen, wodurch die Oberfläche unter Umständen gesäubert wird. In dieser Arbeit untersuchte Farbstoffsolarzellen mit ungetemperten ZnO-Nanostangenelektroden zeig-

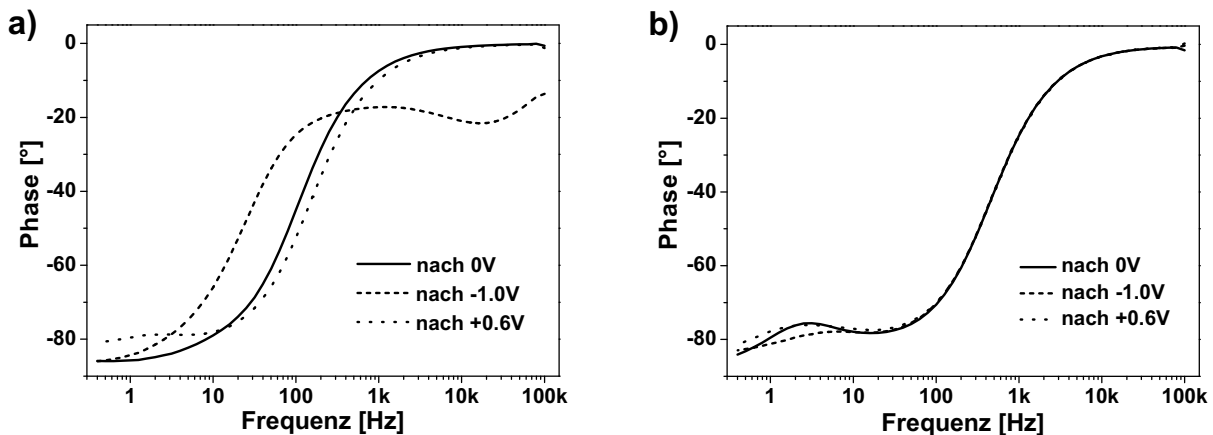


Abbildung 5.1.: Phasenverlauf aus Impedanzmessungen bei 0V Vorspannung a) bei unbehandelten und b) bei luftgetemperten (450°C, 1 Stunde) ZnO-Nanostangen. Vor der jeweiligen Messung wurden unterschiedliche Vorspannungen angelegt.

ten nach mehrmaligem Spannungsdurchlauf und insbesondere nach zusätzlicher Beleuchtung ein reversibles Impedanzverhalten. Generell wurden jedoch wegen des nicht reversiblen Verhaltens ungetempelter ZnO-Nanostangenelektroden im weiteren Verlauf dieser Arbeit bevorzugt getemperte Proben untersucht.

Der Ursprung des nicht reversiblen Verhaltens von getemperten ZnO-Nanostangen bei niedrigen Frequenzen ist nicht geklärt und wird in dieser Arbeit auch nicht weitergehend untersucht. Stattdessen wird der Fokus auf den reversiblen Bereich ab 10 Hz gelegt.

Die in Abb. 5.2 gezeigten Impedanzspektren wurden in einer Drei-Elektroden-Anordnung gemessen. Durch die Regelung auf das Potential der Referenzelektrode hat die Gegenelektrode keinen Einfluss auf die Messung und das Impedanzspektrum wird allein durch die Eigenschaften der Arbeitselektrode (ZnO-Nanostangenelektrode) bestimmt. Die so gemessenen Impedanzspektren lassen sich sehr gut durch den in Abb. 5.2 abgebildeten Ersatzschaltkreis modellieren. Das Ersatzschaltmodell besteht aus einem Serienwiderstand und einem parallelen RC-Glied. Physikalisch lässt sich der Serienwiderstand R_s als Summe aus Elektrolyt-, Bahn- und Kontaktwiderständen interpretieren, während der parallele Widerstand R_{ZnO} den Ladungstransfer über den Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt beschreibt. Ohne angelegte Spannung ist R_{ZnO} hochohmig ($> 10 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$), während er mit dem nicht blockierenden I^-/I_3^- -Elektrolyten bei Vorwärtsspannung auf wenige Ωcm^2 sinkt. Das kapazitive Element wird im Ersatzschaltbild durch ein konstantes Phasenelement repräsentiert (CPE), das im Prinzip einer Überlagerung unterschiedlicher RC-Zeitkonstanten entspricht (vgl. Abschnitt 5.1.2). Der Phasenexponent α liegt bei allen untersuchten ZnO-Nanostangenelektroden zwischen 0,85 und 0,95.

In Abb. 5.2 wird deutlich, dass das verwendete Ersatzschaltbild sowohl ohne als auch mit

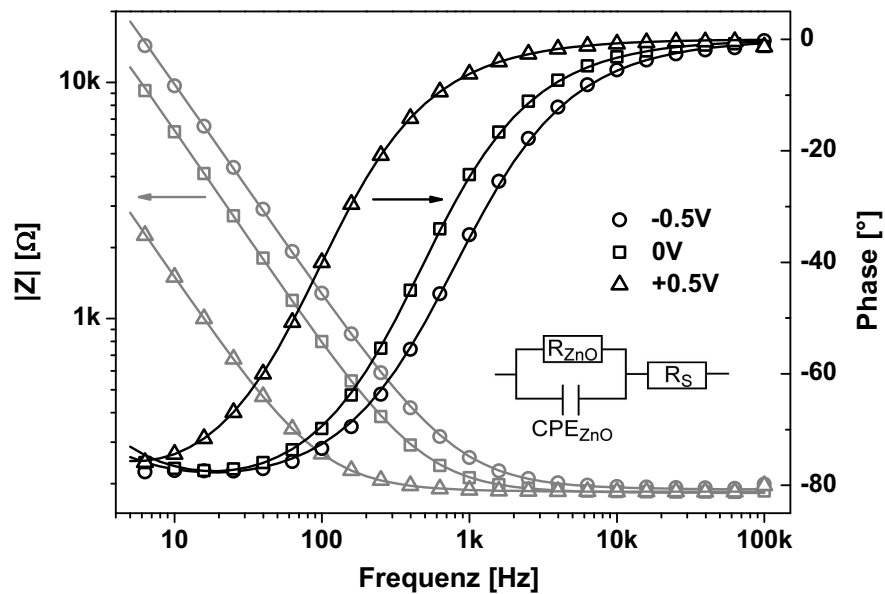


Abbildung 5.2.: Bode-Darstellung der gemessenen (Symbole) und mit dem abgebildeten Ersatzschaltbild gefitteten (Linien) Impedanzspektren einer luftgetemperten ZnO-Nanostangenelektrode im Kontakt mit einem blockierenden Elektrolyten aus tert-Butylammoniumperchlorat in Methoxypropionitril. Gemessen wurde bei unterschiedlichen Vorspannungen. Die Fitparameter sind in Tabelle B.1 in Anhang B angegeben.

angelegter Vorspannung gültig ist, so dass es über den gesamten gemessenen Bereich (bei den meisten Proben -1 V bis +0.6 V) angewendet werden kann. In Abb. 5.2 sind exemplarisch die Impedanzmessungen an luftgetemperten ZnO-Nanostangen in Kontakt mit einem blockierenden Elektrolyten gezeigt. Allerdings können die Impedanzspektren von stickstoff- oder formiergasgetemperten ZnO-Nanostangenelektroden ebenso gut mit dem beschriebenen Ersatzschaltkreis gefittet werden. Auch die Verwendung anderer als dem I^-/I_3^- -Elektrolyten schränkt die Gültigkeit des Modells nicht ein. Verwendet wurden unter anderem die Leitsalze Lithiumperchlorat und Tertbutylammoniumperchlorat gelöst in Propylencarbonat.

Die Eigenschaften der unsensibilisierten ZnO-Nanostangen sind alle mit dem soeben beschriebenen Messaufbau (mit Referenzelektrode) und dem dazugehörigen Fit-Modell untersucht worden.

Zusätzlich wurden auch komplette Farbstoffsolarzellen untersucht, um die für die Solarzelle relevanten Grenzflächen zu bestimmen. Insbesondere unterstützen diese Messungen die Interpretation der ns-zeitaufgelösten Photostrommessungen in Abschnitt 6.2 und leisten damit einen Beitrag zum Verständnis der Ladungsträgertrennung in den Farbstoffsolarzellen mit ZnO-Nanostangenelektroden. Die kompletten Zellen wurden in Zwei-Elektroden-Anordnung gemessen, so dass ein Einfluss der Gegenelektrode (platinisiertes FTO) auf das Signal nicht mehr aus-

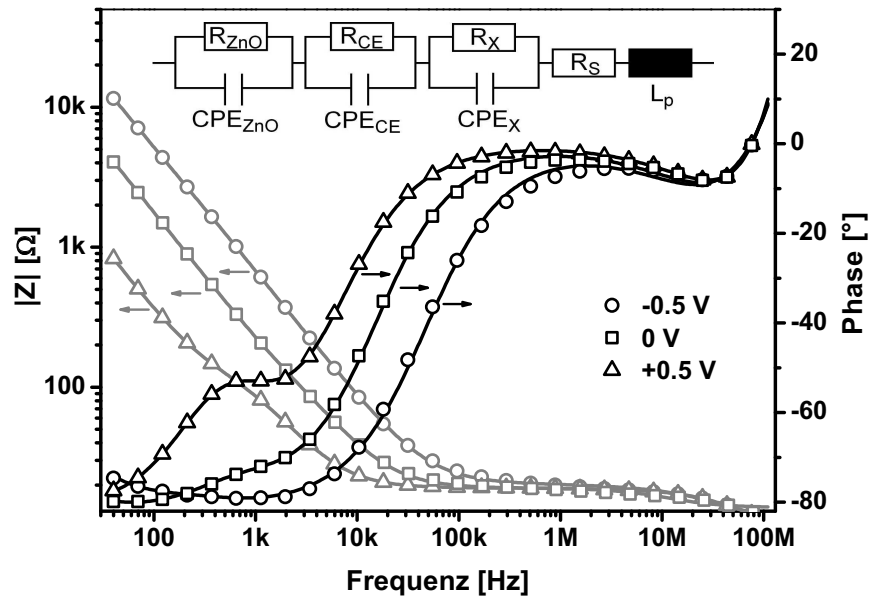


Abbildung 5.3.: Bode-Darstellung der gemessenen (Symbole) und mit dem abgebildeten Ersatzschaltbild gefitteten (Linien) Impedanzspektren einer Farbstoffsolarzelle mit luftgetemperten ZnO-Nanostangen und I^-/I_3^- -Redoxpaar in Acetonitril bei unterschiedlichen Vorspannungen. Die Fitparameter sind in Tabelle B.1 in Anhang B angegeben.

geschlossen werden kann. Die Impedanzspektren für die kompletten Solarzellen sind über einen Frequenzbereich von 40 Hz bis 110 MHz gemessen worden. Die gemessenen Impedanzspektren sind in Abb. 5.3 gezeigt, die Fits und der dazu benutzte Ersatzschaltkreis sind ebenfalls dargestellt. Die Impedanzspektren einer kompletten Solarzelle lassen sich nun nicht mehr durch einen einfachen RC-Kreis beschreiben, sondern es müssen weitere RC-Elemente hinzugefügt werden. R_s , R_{ZnO} und CPE_{ZnO} sind genauso zu interpretieren wie bei der oben beschriebenen Messung unsensibilisierter ZnO-Nanostangen. Da CPE_{CE} keine Abhängigkeit von der angelegten Vorspannung zeigt und der kapazitive Wert bei etwa $10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ liegt, handelt es sich sehr wahrscheinlich um die Helmholtzschicht an der platinieren Gegenelektrode und R_{CE} ist der dazugehörige Ladungstransferwiderstand. Mit dem in der Solarzelle benutzten I^-/I_3^- -Elektrolyten besitzt R_{CE} niederohmige Werte von wenigen Ωcm^2 . Nicht vollständig geklärt ist die Herkunft von CPE_x und R_x , die zum Fitten des Impedanzsignals bei den hohen Frequenzen (>1 MHz) notwendig sind. Beide besitzen vergleichsweise kleine Werte im Bereich von einigen hundert nF/cm^2 (CPE_x) bzw. wenigen Ωcm^2 (R_x) und könnten von der Grenzfläche zwischen den ZnO-Nanostangen und dem FTO-Substrat stammen. Die im Ersatzschaltbild dargestellte Induktivität L_p hat sehr wahrscheinlich keine physikalische Bedeutung für die Solarzelle, sondern ist vielmehr dem Hochfrequenzverhalten des Messaufbaus zuzuordnen.

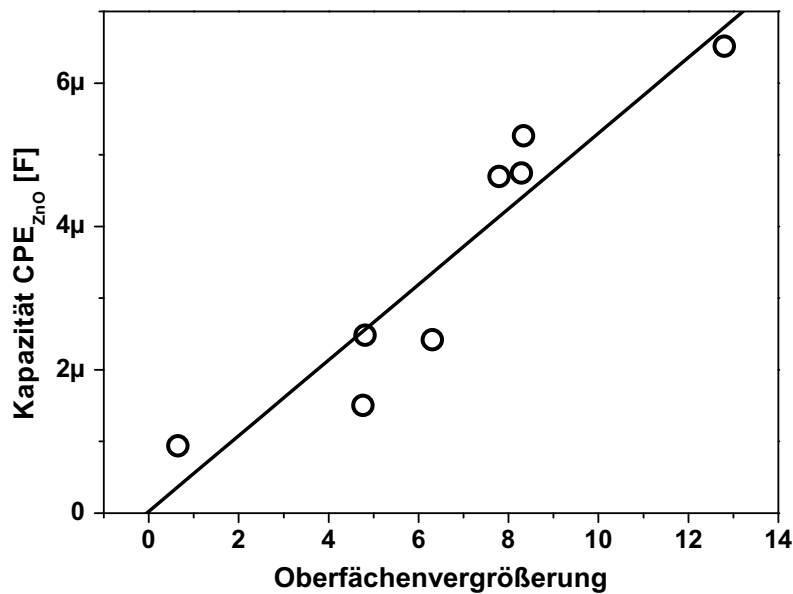


Abbildung 5.4.: Kapazität von ZnO-Nanostangenelektroden ohne externe Vorspannung in Abhängigkeit von der Oberflächenvergrößerung durch die Nanostangen.

5.1.2. Kapazität in den ZnO-Nanostangen

Das aus den Impedanzmessungen bestimmte konstante Phasenelement CPE_{ZnO} soll nun näher untersucht werden, indem die Geometrie der ZnO-Nanostangenelektrode variiert wird. Durch verschiedene Verweildauern der Substrate in der Wachstumslösung aus Abschnitt 4.1 wird im wesentlichen die Länge der ZnO-Nanostangen verändert und es lassen sich unterschiedliche Oberflächenvergrößerungen einstellen. CPE_{ZnO} wurde dann in Abhängigkeit von der Oberflächenvergrößerung bestimmt, wobei der Phasenfaktor α für alle Messungen etwa bei 0,9 liegt. In Abb. 5.4 ist ein linearer Zusammenhang zwischen CPE_{ZnO} und der Oberflächenvergrößerung zu erkennen, woraus sich schließen lässt, dass die Kapazität an der Oberfläche der ZnO-Nanostangen lokalisiert ist.

Bei der Farbstoffsolarzelle auf Basis von TiO_2 Kolloiden wurde ebenfalls eine Abhängigkeit von der Schichtdicke beobachtet [103]. Allerdings handelte es sich dabei um eine von der Ladungsträgerdiffusion abhängige Pseudo-Kapazität, deren Wert stark mit der Frequenz variiert [103]. CPE_{ZnO} ist im Gegensatz dazu eine statische Kapazität, die über den gemessenen Frequenzbereich nicht von der Frequenz abhängt. Einen zusätzlichen Beweis dafür, dass es sich bei der Kapazität der ZnO-Nanostangen um eine statische Kapazität handelt, liefern die transienten Photostrommessungen in Abschnitt 6.2, die den ladungstrennenden Charakter der Kapazität darlegen.

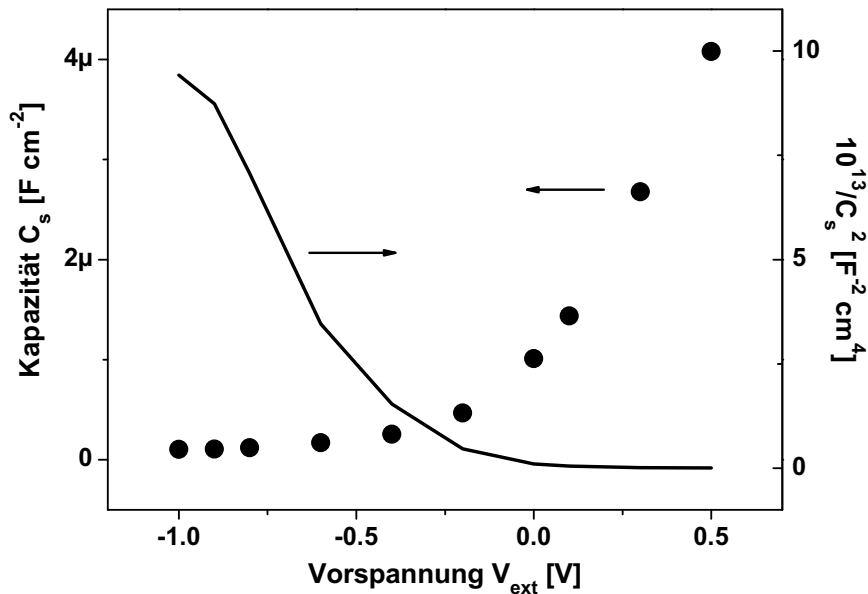


Abbildung 5.5.: Spannungabhängige Kapazität der ZnO-Nanostangen und ihr Mott-Schottky-Verhalten.

Bei den weiterführenden Untersuchungen der Kapazität ist es zweckmäßig die mittlere Kapazität \bar{C} anstatt des CPE zu verwenden, weil der kapazitive CPE-Wert stark vom Phasenfaktor α abhängig ist. Diese Abhängigkeit von α ist unvorteilhaft, wenn α stark variiert oder ein Vergleich mit Referenzkapazitäten aus der Literatur gemacht werden soll. Das CPE beschreibt eine Überlagerung verschiedener Zeitkonstanten, die aus den (z.B. wegen Dickenvariationen) unterschiedlichen Beiträgen der einzelnen ZnO-Nanostangen stammen. Daraus lässt sich nach Lasia [76] die mittlere Kapazität C ableiten, die sich normiert auf die planare Elektrodenfläche A wie folgt darstellt:

$$C = \frac{CPE_{ZnO}}{A} \cdot \left(\frac{R_s R_{ZnO}}{R_s + R_{ZnO}} \right)^{1-\alpha} \quad (5.1)$$

Dabei ist CPE_{ZnO} der kapazitive Wert des CPE und R_{ZnO} der dazu parallele Ladungstransferwiderstand. Die in Abb. 5.5 gezeigte spannungsabhängige Kapazität C_s ist die auf die innere Oberfläche der ZnO-Nanostangenelektrode normierte mittlere Kapazität C . Ein Blick auf den Wert der mittleren Kapazität bei 0V Vorspannung zeigt, dass die Kapazität C_s an der Oberfläche der ZnO-Nanostangen nur etwa $1 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ beträgt. Je nach Probe liegt der Wert sogar bei nur $500 \text{ nF}/\text{cm}^2$. Das ist um mehr als eine Größenordnung kleiner als die typischen Werte für eine Helmholtzkapazität ($>10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ [104]). Durch die zusätzliche starke Spannungsabhängigkeit lässt sich sicher ausschließen, dass es sich bei der mittleren Kapazität der Nanostangenelektrode um eine Helmholtzkapazität handelt. Bei den benutzten Leitsalz-

konzentrationen von 0,2 bis 0,5 mol/l ist auch kein Einfluss einer Diffusions-Doppelschicht im Elektrolyten nach dem Gouy-Chapman-Modell [75] zu erwarten. Die Kapazität muss ihren Ursprung demnach im ZnO haben. Die Annahme einer Raumladungszone scheint wahrscheinlich, weil eine Raumladungskapazität abhängig von der Weite der Raumladungszone und damit von der externen Vorspannung ist. Für eine planare Halbleiterelektrode mit homogener Dotierung verändert sich die oberflächennormierte Raumladungskapazität C_s mit der angelegten Spannung V_{ext} entsprechend folgender Beziehung [63]:

$$C_s = \sqrt{\frac{q \epsilon_0 \epsilon_r n_0}{2 (V_{b_0} - V_{ext})}} \quad (5.2)$$

Dabei sind q die Elementarladung, ϵ_0 und ϵ_r die Vakuum- und die relative Dielektrizitätskonstante. V_{b_0} ist die Gleichgewichts-Bandverbiegung im Halbleiter und n_0 seine Dunkelladungsträgerdichte. Eine Auftragung von $1/C_s^2$ über V_{ext} , die als Mott-Schottky-Auftragung bezeichnet wird [63], ergibt eine lineare Beziehung aus deren Steigung sich die Dunkelladungsträgerkonzentration n_0 bestimmen lässt. Das Mott-Schottky-Verhalten der ZnO-Nanostangenelektrode, dass in Abb. 5.5 dargestellt ist, zeigt diesen linearen Zusammenhang jedoch nicht. Allerdings handelt es sich bei der ZnO-Nanostangenelektrode auch nicht um eine planare, sondern eine Anordnung von radialsymmetrischen Strukturen, so dass es notwendig ist das kapazitive Verhalten für solche radialsymmetrischen Elemente genauer zu untersuchen. Im nachfolgenden Abschnitt wird dies durch Finite-Elemente-Modellierung und analytisch durch die Näherung einer vollständig verarmten Raumladungszone gemacht.

5.2. Modellierung radialsymmetrischer Raumladungskapazitäten

In diesem Abschnitt wird die radialsymmetrische Raumladungskapazität durch Lösen der Poisson-Gleichung untersucht. Dazu wird zunächst der Fall einer nach der Boltzmann-Statistik mit Ladungsträgern besetzten Raumladungszone betrachtet. Dieser Fall wird numerisch durch Finite-Elemente-Modellierung (FEM) berechnet. Das kapazitive Verhalten wird dann mit dem Näherungsfall für eine vollständig verarmte Raumladungszone verglichen. Das Modell dazu wurde von Mora-Sero et al. [105] für elektrochemisch abgeschiedene ZnO-Nanostangen hergeleitet. Die einzelnen ZnO-Nanostangen werden näherungsweise als zylinderförmig angenommen. Es ist daher praktikabel die Berechnungen in Zylinderkoordinaten mit dem Radius r , der Länge

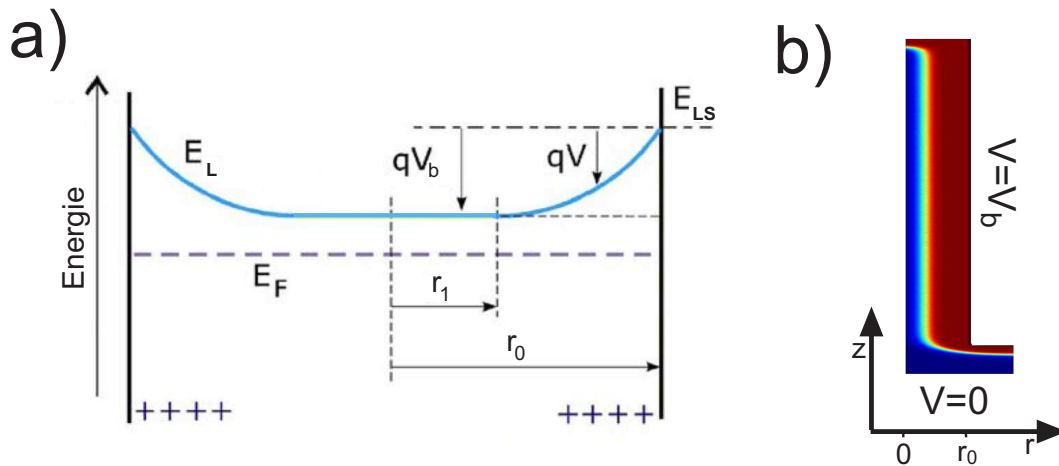


Abbildung 5.6.: a) Energie- und Ortsdiagramm des Längsschnitts einer Nanostange. b) Um $r=0$ radialsymmetrische Geometrie für die FEM-Simulation.

z und dem Winkel φ durchzuführen. In Abb. 5.6 ist ein schematischer Längsschnitt durch eine Nanostange gezeigt, in dem die entsprechenden Größen angegeben sind.

5.2.1. Finite-Elemente-Modellierung der Raumladungverteilung

Zunächst soll die Potentialverteilung $V(r, \varphi, z)$ in einer ZnO-Nanostange berechnet werden. Diese Potentialverteilung ergibt sich aus der Poissongleichung, die in Zylinderkoordinaten folgende Form besitzt:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial V(r, \varphi, z)}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 V(r, \varphi, z)}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2 V(r, \varphi, z)}{\partial z^2} = - \frac{q \cdot \rho(r, \varphi, z)}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (5.3)$$

Dabei ist q die Ladung, sowie ϵ_0 und ϵ_r die Vakuum- bzw. relative Dielektrizitätskonstante. Es wird hier mit $\epsilon_r=10$ gerechnet. Ladungen befinden sich nur in der Raumladungszone und dort folgen sie der Boltzmannstatistik in Abhängigkeit von der Dunkelladungsträgerdichte n_0 , so dass die Ladungsdichte $\rho(r, \varphi, z)$ sich schreiben lässt als:

$$\rho(r, \varphi, z) = n_0 \cdot \left[1 - \exp \left(- \frac{q V(r, \varphi, z)}{kT} \right) \right] \quad (5.4)$$

Gleichungen 5.3 und 5.4 werden für eine ZnO-Nanostange mittels FEM mit dem Programm *COMSOL Multiphysics* gelöst. Dazu wird die in Abb. 5.6b dargestellte Geometrie verwendet, die radialsymmetrisch um $r = 0$ ist. Das Potential an der Stangenoberfläche wurde in der Modellierung auf 1 V gesetzt und auf 0 V am Substrat. Diese Potentialdifferenz ist die Band-

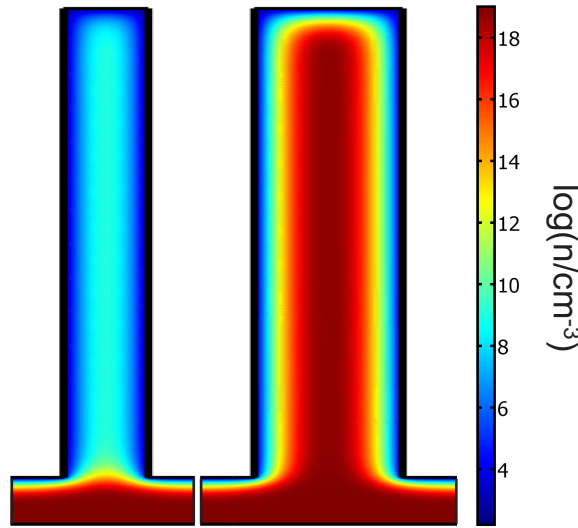


Abbildung 5.7.: FEM-Modellierung der Ladungsträgerverteilung in einer Nanostange mit 15 nm bzw. 25 nm Durchmesser.

verbiegung V_b , die in diesem Fall dem anzunehmenden Flachbandpotential eines Kontakts mit ZnO-Nanostangen und dem I^-/I_3^- -Redoxelektrolyt entspricht. Das Ergebnis dieser Simulation ist in Abb. 5.7 für zwei Nanostangen mit unterschiedlichem Durchmesser bei einer Dunkeladungsträgerdichte von 10^{19} cm^{-3} gezeigt. Der Radius der dicken Stange in Abb. 5.7 ist größer als die Weite der Raumladungszone, so dass sich eine vollständige Raumladungszone innerhalb der Nanostange ausbilden kann. Die dünne Stange hat hingegen einen kleineren Radius als die Weite der Raumladungszone, so dass die Nanostange an Ladungsträgern verarmt ist und der Potentialabfall erst am Substrat erfolgt. Das simulierte Verhalten der dünnen Nanostange entspricht dem Ergebnis der klassischen elektrostatischen Berechnung für einen dünnen zylinderförmigen Isolator [106]. Durch Verringerung der Dunkeladungsträgerdichte in der Nanostange vergrößert sich die Weite der Raumladungszone, so dass auch dickere Nanostangen vollständig verarmen.

Um nun die Kapazität zu ermitteln werden die oben beschriebenen Simulationen für verschiedene Bandverbiegungen V_b durchgeführt und die jeweilige gesamte im System gespeicherte Ladung $Q(V_b)$ berechnet durch:

$$Q(V_b) = \int_r \int_\varphi \int_z \rho(V_b, r, \varphi, z) dr d\varphi dz \quad (5.5)$$

Die Kapazität ergibt sich dann aus der Ableitung von Gleichung 5.5 nach der Bandverbiegung. Für eine Nanostange der Länge l und des Radius r_0 ergibt sich für die auf die Stangenoberfläche

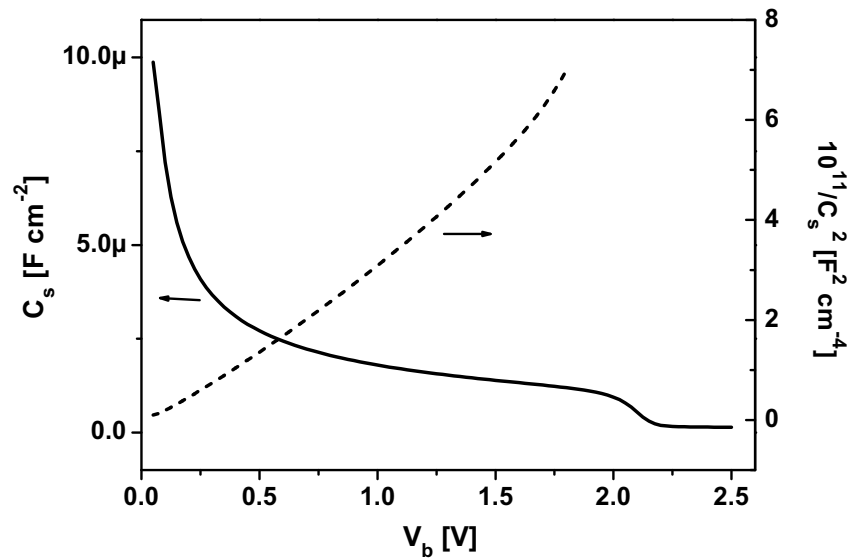


Abbildung 5.8.: Aus FEM-Simulationen berechnete Kapazität pro Flächeneinheit auf den ZnO-Nanostangen. Die Kapazität ist für $n_0 = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ in Abhängigkeit von der Bandverbiegung dargestellt.

normierte Kapazität C_s :

$$C_s = \frac{1}{2\pi r z} \frac{dQ(V_b)}{dV_b} \quad (5.6)$$

Die Lösung aus der FEM-Simulation für C_s ist in Abb. 5.8 dargestellt. Die Kapazität C_s nimmt mit zunehmender Bandverbiegung ab, da sich die Raumladungszone ausweitet. Die Mott-Schottky-Darstellung zeigt, dass die hier berechnete radialsymmetrische Raumladungskapazität leicht von dem Verhalten einer planaren Raumladungskapazität abweicht, bei der ein linearer Zusammenhang mit $1/C_s^2$ besteht. Bei $V_b \approx 2 \text{ V}$ erfolgt ein weiterer starker Abfall der Kapazität, der bei planaren Systemen nicht beobachtet wird. Dieser Abfall ist bedingt durch die vollständige Ladungsträgerverarmung in der Nanostange bei großer Bandverbiegung V_b , so dass sich in der Nanostange keine Raumladungszone mehr ausbilden kann. Stattdessen wird nur noch die Substratkapazität beobachtet, die wegen der geringeren Oberfläche vergleichsweise klein ist. Dieser Effekt konnte experimentell allerdings nicht nachgewiesen werden, weil bei so großen Spannungen die Kapazität nicht mehr klar aus den Impedanzspektren bestimmt werden konnte. Vermutlich setzen bei hohen Spannungen zusätzliche chemische Reaktionsprozesse ein, die die Impedanzspektren beeinflussen.

5.2.2. Analytische Modellierung mit Verarmungs-Näherung

Durch die Näherung einer vollständig an ladungsträgern verarmten Raumladungszone, vereinfacht sich Gleichung 5.3 zu

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial V(r, \varphi)}{\partial r} \right) = -\frac{q n_0}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (5.7)$$

Mora-Seró et al. [105] berechnen daraus den Potentialabfall über die Raumladungszone V_b für ein radialsymmetrisches System mit dem Radius r_0 und der Ausdehnung der Raumladungszone ($r_0 - r_1$).

$$V_b = -\frac{q \cdot n_0}{2\epsilon_0 \epsilon_r} \left(\frac{1}{2}(r_0^2 - r_1^2) + r_0^2 \ln \left(\frac{r_1}{r_0} \right) \right) \quad (5.8)$$

Ist die Raumladungskapazität C_s des radialsymmetrischen Systems bekannt, so kann die Ausdehnung der Raumladungszone berechnet werden [105]. Die Kapazität ist flächennormiert (hier ist die Oberflächenvergrößerung durch Nanostrukturierung zu berücksichtigen) und der innere Radius r_1 ergibt sich zu

$$r_1 = \left| \sqrt{\frac{r_0^3 C_s}{(r_0 C_s + 2\epsilon_0 \epsilon_r)}} \right| \quad (5.9)$$

Wird Gleichung 5.9 in Gleichung 5.8 eingesetzt, so lässt sich V_b in Abhängigkeit von C_s berechnen. Durch invertiertes Auftragen ergibt sich dann die übliche Darstellung von C_s über V_b . In Abb. 5.9 ist die mit der Verarmungs-Näherung berechnete Spannungsabhängigkeit von C_s mit dem realistischeren Verhalten verglichen, das durch die FEM simuliert wurde. Bei höherer Dunkelladungsträgerdichte ($n_0=10^{19} \text{ cm}^{-3}$) stimmt die Näherung sehr gut mit der FEM-Simulation überein. Bei geringeren Dunkelladungsträgerdichten ($n_0=10^{18} \text{ cm}^{-3}$) ist die Kapazität nach dem Verarmungs-Modell wesentlich kleiner als mit FEM simuliert. Bei ca. 0,8V, was in etwa dem Potentialabfall ohne extern angelegte Spannung am ZnO-I⁻/I₃⁻-Kontakt entspricht, beträgt der Unterschied etwa einen Faktor 2. Das bedeutet, dass bei niedrigeren Dunkelladungsträgerdichten (wobei 10^{18} cm^{-3} objektiv immer noch eine sehr hohe Konzentration ist) die Verarmungs-Näherung kein gutes Modell ist. Für das im nachfolgenden Abschnitt beschriebene Fitten der Kapazitätswerte bedeutet das, dass n_0 größer gefittet wird als es tatsächlich ist. Zusätzlich tritt bei geringer Dunkelladungsträgerdichte und hohen Rückwärtsspannungen eine vollständige Ladungsträgerverarmung der Nanostangen auf. In Abb. 5.9 ist dies an dem starken Kapazitätsabfall bei einer Bandverbiegung von etwa 2V (FEM-Simulation) zu erkennen. Ab diesem Spannungswert wird nur noch die Kapazität des Substrats beobachtet.

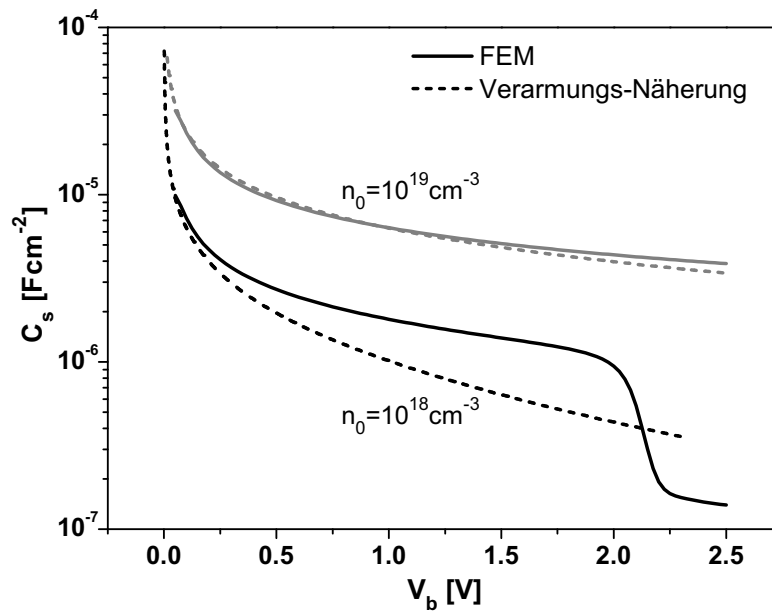


Abbildung 5.9.: Vergleich der Kapazität an der Oberfläche der Nanostangen simuliert mit FEM und der Verarmungs-Näherung.

5.3. Ladungsträgerdichte in ZnO-Nanostangen

Um die Dunkelladungsträgerdichte in ZnO-Nanostangen aus der Raumladungskapazität zu bestimmen, werden spannungsabhängige Impedanzspektren aufgenommen, aus denen dann CPE_{ZnO} bestimmt wird. Mit Hilfe von Gleichung 5.1 wird dann die mittlere Kapazität C bestimmt. Aus den REM-Aufnahmen von Querschnitten und Draufsichten wird die Oberflächenvergrößerung der Elektrode abgeschätzt. Dazu werden die Dicke, Länge und Flächendichte der ZnO-Nanostangen ausgemessen, gemittelt und auf die gesamte Elektrodenfläche extrapoliert. Mit Kenntnis der Oberfläche der ZnO-Nanostangen kann dann die mittlere Kapazität pro Flächeneinheit einer Nanostange C_s bestimmt werden.

Die Spannungsabhängigkeit von C_s kann nun mit Hilfe von den Gleichungen 5.8 und 5.9 gefittet werden. Es muss allerdings berücksichtigt werden, dass bei den Impedanzmessungen, aus denen die Kapazitäten bestimmt werden, nicht V_b , sondern die extern angelegte Vorspannung V_{ext} variiert wird. Zwischen V_{ext} und V_b besteht folgender Zusammenhang:

$$V_b = V_{ext} - V_0 \quad (5.10)$$

Wobei V_0 das Flachbandpotential korrigiert um den Potentialabfall über der Helmholtzschicht ist. Damit wird Gleichung 5.8 zu:

$$V_{ext} = -\frac{q \cdot n_0}{2\epsilon_0\epsilon_r} \left[\frac{1}{2}(r_0^2 - r_1^2) + r_0^2 \ln \left(\frac{r_1}{r_0} \right) \right] + V_0 \quad (5.11)$$

Wird für den Radius r_1 nun Gleichung 5.9 eingesetzt, so lässt sich aus Gleichung 5.11 die externe Spannung durch die Raumladungskapazität C_s berechnen, sofern die Dunkelladungsträgerdichte n_0 bekannt ist. Anders kann aber auch n_0 aus den Kapazitäts-Spannungs-Messungen bestimmt werden. Dazu werden die gemessenen spannungsabhängigen Kapazitätswerte nun umgekehrt aufgetragen, also V_{ext} über C_s . Durch Fitten dieser Messdaten mit den Gleichungen 5.11 und 5.9 lässt sich dann n_0 bestimmen. Die graphische Darstellung des Fits und der Messwerte erfolgt in dieser Arbeit dann aber wieder in der üblichen Auftragung (C über V_{ext}).

Generell ist die Bestimmung der Ladungsträgerdichte mit der hier beschriebenen Methode relativ ungenau. Probleme der Methode sind einerseits die Kapazitäten, die nicht direkt gemessen werden, sondern durch mehrere Fitprozesse ermittelt werden. Zudem ist auch die Bestimmung der inneren Oberfläche der Nanostangenelektrode fehleranfällig, da nur eine kleiner Bereich der Probe im REM-Bild untersucht und ausgewertet wird. Demzufolge ist bei der Bestimmung der Ladungsträgerdichte nur eine grobe Abschätzung der Größenordnung möglich. Es gibt jedoch nur wenige Methoden, um überhaupt die Ladungsträgerdichte in nanostrukturierten Elektroden messen zu können. Bekannt ist bisher nur die Terahertzspektroskopie [107], die allerdings genauso wie die Impedanzspektroskopie auf komplizierte Modelle zum Fitten des gemessenen Signals angewiesen ist und deshalb ähnlich präzise wie die Ladungsträgerbestimmung durch Impedanzspektroskopie ist.

Zur Bestimmung von n_0 bei in dieser Arbeit untersuchten, badabgeschiedenen ZnO-Nanostangen ist die Impedanzspektroskopie zur Ladungsträgerbestimmung allerdings nicht uneingeschränkt geeignet. Der Grund ist, dass anders als bei elektrochemischer Präparation die Kapazität an der Oberfläche der ZnO-Nanostangen C_s keine reine Raumladungskapazität ist und insbesondere unter starker Vorwärtsspannung andere Effekte dominieren (vgl. nachfolgender Abschnitt).

5.3.1. Einfluss der Nanostangen-Präparation

In Abb. 5.10 sind die spannungsabhängigen Kapazitätsverläufe von ZnO-Nanostangenelektroden gezeigt, die in einer basischen $(\text{ZnNO}_3)_2 + \text{NaOH}$ bzw. sauren $(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{CH}_3\text{COOH})$ Badlösung abgeschieden wurden. Als Referenz ist zusätzlich der Kapazitätsverlauf einer elek-

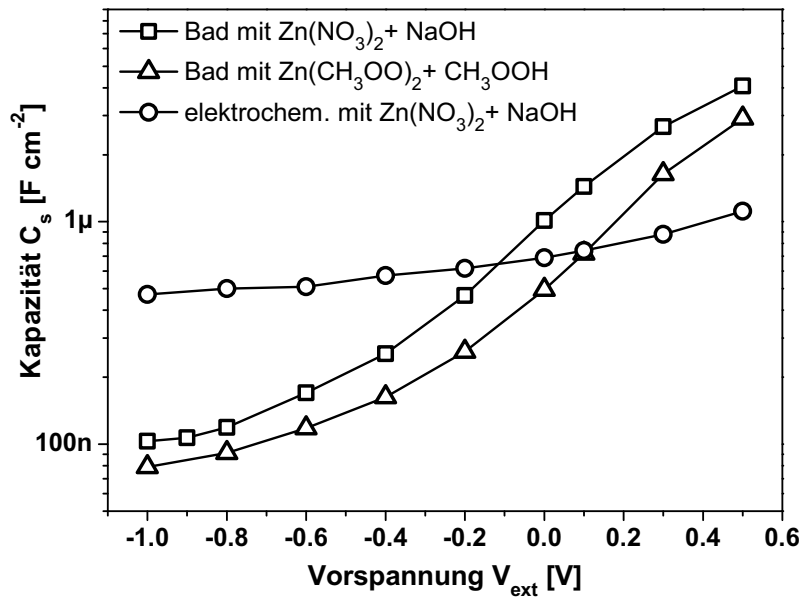


Abbildung 5.10.: Spannungsabhängige Kapazität verschieden präparierter, luftgetemperter (450°C, 1 Stunde) ZnO-Nanostangenelektroden. Die Kapazität ist bezogen auf die innere Oberfläche der Nanostangenelektrode.

trochemisch abgeschiedenen Probe gezeigt. Bei der elektrochemisch hergestellten Nanostangenelektrode ist die Spannungsabhängigkeit der Kapazität eher moderat. Über den gemessenen Spannungsbereich von -1V bis +0,5V ist in etwa eine Verdopplung der Kapazität zu beobachten. Die nach der oben beschriebenen Methode einer verarmten Raumladungsrandschicht gefitteten spannungsabhängigen Kapazitäten stimmen gut mit den gemessenen Werten überein und liefern sinnvolle Werte für die gefitteten Größen (n_0 ca. $10^{18} - 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ und V_0 ca. 1V). Bei den elektrochemisch hergestellten Nanostangenelektroden kann also klar von einer Raumladungskapazität an der Oberfläche der Nanostangen ausgegangen werden.

Das spannungsabhängige Verhalten der Kapazität von ZnO-Nanostangenelektroden aus der chemischen Badabscheidung unterscheidet sich jedoch deutlich von dem elektrochemischer Nanostangen. In Abb. 5.10 ist eine Änderung der Kapazität um etwa 1,5 Größenordnungen über den gemessenen Spannungsbereich zu erkennen. Der Spannungsverlauf ist also wesentlich steiler als bei elektrochemischen Nanostangen und deutet teilweise exponentiellen Charakter an. Der Fit nach dem Modell einer verarmten Raumladungszone passt nur, wenn V_0 sehr klein ist. Für luft- oder sauerstoffgetemperte Proben liegt das gefittete V_0 etwa zwischen 0,1 und 0,3 V. Bei Anlegen der Spannung V_0 sind die Bänder flach und deshalb ist V_0 das theoretische obere Limit für die zu erzielende Photospannung. Stationäre Strom-Spannungs-Messungen an kompletten

Solarzellen wie in Abb. 6.1 zeigen jedoch eine Photospannung von mehr als 0,6 V, so dass V_0 eher bei 0,8 - 1 V liegen dürfte. Damit sind die aus den Kapazitäts-Spannungs-Messungen bestimmten Werte für V_0 viel zu klein. Diese Diskrepanz lässt sich nicht auf die Ungenauigkeiten der Verarmungs-Näherung zurückführen, da nach Abb. 5.9 die Spannungsabhängigkeit der Kapazität mit dem realistischeren Modell eher noch flacher sein sollte.

Aus dem Vergleich der Kapazitätsmessungen und den Modellen muss geschlossen werden, dass bei den badabgeschiedenen ZnO-Nanostangen keine reine Raumladungskapazität vorliegt. Abb. 5.10 zeigt auch, dass dieser Spannungsverlauf der Kapazität unabhängig davon ist, ob die Nanostangen in einer sauren oder einer basischen Lösung hergestellt wurden.

5.3.2. Einfluss der Temperaturatmosphäre

Aus Abb. 5.11 wird deutlich, dass durch das Tempern in zunehmend reduzierenden Atmosphären die Kapazitätswerte bei Rückwärtsspannungen (negatives V_{ext}) zunehmen. Eine ähnliche Abhängigkeit vom Temperprozess ist auch an elektrochemisch präparierten Proben beobachtet worden [105] und wird auf die Änderung der Dunkelladungsträgerdichte n_0 und der damit veränderten Raumladungskapazität zurückgeführt. Die Änderung von n_0 wird bei elektrochemisch hergestellten ZnO-Nanostangen durch die Konzentrationsänderung von Sauerstoffleerstellen erklärt, die als Donator wirken [105]. Bei ZnO-Nanostangen aus der chemischen Badabscheidung ist ebenfalls eine Variation der als Akzeptor wirkenden Konzentration von interstitiellem Sauerstoff möglich, die sich in reduzierenden Atmosphären verringert [108].

Im Unterschied zu dem Verhalten der Kapazitäten bei Rückwärtsspannungen, zeigt sich bei starken Vorwärtsspannungen keine bzw. eine nur schwache Abhängigkeit von der Temperaturatmosphäre. Die Kapazitäten in Abb. 5.11 streben unter Vorwärtsspannung alle auf einen sehr ähnlichen Wert zu. Dieser Unterschied in der Reaktion der Kapazitäten auf die Temperaturatmosphäre zwischen vorwärts und rückwärts polarisierten Elektroden ist nicht vereinbar mit dem Modell der Raumladungskapazität und es ist auch sonst keine einzelne Kapazität bekannt, die dieses Verhalten modellieren könnte. Aus diesem Grund handelt es sich bei der aus den Impedanzspektren gefitteten Kapazität an der Nanostangenoberfläche offenbar um eine Überlagerung von zwei verschiedenen Kapazitäten. Beide Kapazitäten haben ein unterschiedliches Spannungsverhalten und dominieren damit die gemessene Kapazität in jeweils anderen Spannungsbereichen. Bei Rückwärtsspannungen dominiert das einer Raumladungskapazität entsprechende Verhalten, während bei Vorwärtsspannungen die zusätzliche Kapazität dominiert, die keine Abhängigkeit von der Temperaturatmosphäre besitzt.

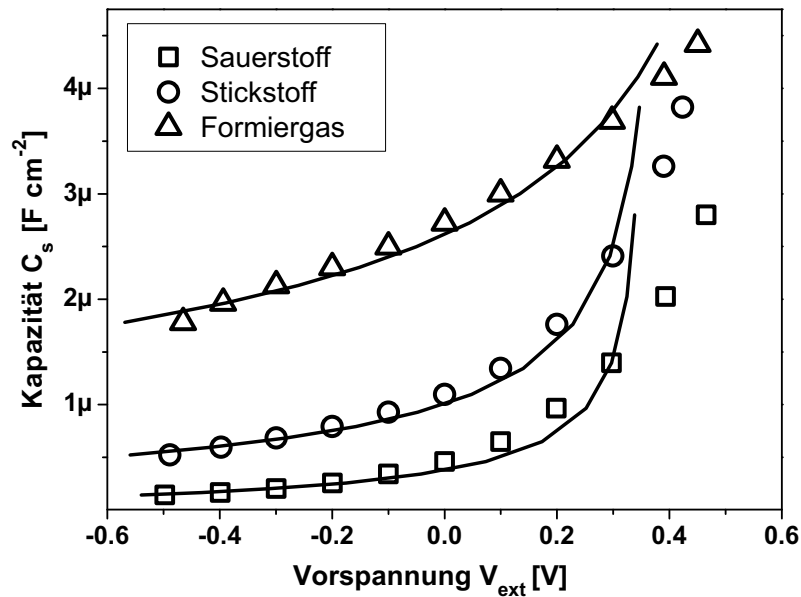


Abbildung 5.11.: Spannungsabhängige Kapazität pro Flächeneinheit auf den Nanostangen, die in verschiedenen Gasatmosphären getempert (450°C, 1h) wurden.

Da durch das Tempern in reduzierenden Atmosphären die Dunkelladungsträgerdichte in den ZnO-Nanostangen ansteigt, wird auch die Raumladungskapazität und damit ihr Einfluss auf die gesamte Kapazität größer. Die in Formiergas getemperte Probe wird fast schon über den gesamten Spannungsbereich von der Raumladungskapazität beeinflusst. Deshalb erreicht der Kapazitätswert über den gemessenen Spannungsbereich von -0,5 V bis +0,5 V Proben gerade mal eine Verdoppelung anstatt der Verzehnfachung, die bei sauerstoffgetemperten Proben zu beobachten ist. Auch die Fits an das Raumladungskapazitätsmodell passen bei den formiergasgetemperten Proben wesentlich besser (vgl. Abb. 5.11). In Tabelle 5.1 sind die an die spannungsabhängigen Kapazitäten aus Abb. 5.11 gefitteten Parameter angegeben. Während ein Fit bei sauerstoffgetemperten Proben nur unter der Annahme eines unglaublich niedrigen Wertes für V_0 möglich ist, lassen sich die spannungsabhängigen Kapazitäten formiergasgetemperteter Proben mit einem V_0 fitten, das größer als die Photospannung ist und damit physikalisch keinen klaren Widerspruch darstellt.

Weniger klar lässt sich die Herkunft der zweiten Kapazität identifizieren. Diese Kapazität dominiert bei geringer Dunkelladungsträgerdichte aufgrund der nur kleinen Raumladungskapazität. Deshalb werden die sauerstoffgetemperten Proben auch bei Rückwärtsspannungen von der zusätzlichen Kapazität beeinflusst, wie sich an dem starken Anstieg der Kapazität mit der Spannung in Abb. 5.10 erkennen lässt. Die Spannungsabhängigkeit in Abb. 5.10 deutet auf

Temperatmosphäre	n_0	V_0
Sauerstoff	$2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	0,35 V
Stickstoff	$1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	0,38 V
Formiergas	$8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	0,62 V

Tabelle 5.1.: Gefittete Werte für die Dunkelladungsträgerdichte und das um die Helmholtzschicht korrigierte Flachbandpotential in verschiedenen Gasatmosphären.

ein fast exponentielles Verhalten der zusätzlichen Kapazität hin. Dieses Verhalten entspräche dem einer Diffusionskapazität, wie sie Shockley an pn-Dioden [19] und Schwarzburg et al. bei TiO_2 -Nanokolloidelektroden beobachteten [103]. Allerdings ist eine solche Transportkapazität dynamisch von der Frequenz abhängig. Die über den weiten Frequenzbereich der Impedanzspektren gefittete Kapazität der ZnO-Nanostangen ist jedoch statisch und frequenzunabhängig, so dass es sich nicht um eine Diffusionskapazität handeln kann.

Von Bisquert et al. wurde ebenfalls für TiO_2 -Nanokolloidelektroden das Modell der chemischen Kapazität eingeführt [109], bei dem Ladungen in Trap-Zuständen eingefangen werden. Unter der Voraussetzung einer exponentiellen energetischen Verteilung von Trap-Zuständen hängt die chemische Kapazität exponentiell von der angelegten Spannung ab. Die Verteilung der Trap-Zustände in ZnO-Nanostangen wurde jedoch nicht eingehend untersucht, so dass die Interpretation als chemische Kapazität das Verhalten zwar erklären würde aber insgesamt eher spekulativ ist.

Die tatsächliche Herkunft der zusätzlichen Kapazität kann nicht abschließend geklärt werden, doch ist bekannt, dass sie eine in etwa exponentielle Spannungsabhängigkeit besitzt. Fits an die spannungsabhängige Kapazität unter Vorwärtsbedingungen bei sauerstoffgetemperten Proben an die Exponentialfunktion $A_0 \cdot e^{\gamma \Delta V}$ ergeben eine Faktor γ von etwa 3. Um nun die Dunkelladungsträgerdichte aus den spannungsabhängigen Kapazitäten nach dem Raumladungsmodell zu fiten, müsste zunächst die zusätzliche Kapazität subtrahiert werden. Allerdings sind die Werte der zusätzlichen Kapazität nicht bekannt, so dass es schwierig ist, eine um die zusätzliche Kapazität korrigierte Kapazität zu berechnen. Es bleibt also nur, die Dunkelladungsträgerdichte durch das Modell der Raumladungskapazität zu fiten und dann abzuschätzen, wie stark dieser Wert durch die zusätzliche Kapazität beeinflusst ist.

Bei ZnO-Nanostangen, die in Formiergas getempert wurden, ist dieser Einfluss der zusätzlichen Kapazität wie bereits gezeigt recht gering und die in Tabelle 5.1 angegebene Dunkelladungsträgerdichte ist im wesentlichen korrekt. Bei der sauerstoffgetemperten Probe ist hingegen der Einfluss der zusätzlichen Kapazität nicht vernachlässigbar. Die tatsächliche Dunkelladungs-

trägerdichte ist also niedriger als der gefittet Wert in Tabelle 5.1. In abgeschwächter Form gilt das auch für die stickstoffgetemperten ZnO-Nanostangen. Bei Temperexperimenten an elektrochemisch abgeschiedenen ZnO-Nanostangen nimmt die Ladungsträgerdichte durch den Temperprozess nicht um mehrere Größenordnungen ab. Zusammen mit dem Verhalten der Kapazitäten bei Rückwärtsspannungen kann also erwartet werden, dass die Ladungsträgerdichte bei badabgeschiedenen sauerstoffgetemperten ZnO-Nanostangen zwischen 10^{17} bis 10^{18} cm^{-3} liegt. Für die stickstoffgetemperten ZnO-Nanostangen liegt die Dunkelladungsträgerdichte dann ungefähr zwischen $5 \cdot 10^{18}$ und 10^{19} cm^{-3} .

5.4. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die elektrochemische Impedanzspektroskopie als eine der wenigen möglichen Methoden zur Untersuchung der elektrischen Eigenschaften von ZnO-Nanostangen verwendet. Dabei wurde beobachtet, dass sich eine spannungsabhängige Kapazität an der Oberfläche der ZnO-Nanostangen ausbildet. Mit Hilfe einer FEM-Simulation und einem analytischen Modell zu radialsymmetrischen Raumladungszonen konnte herausgearbeitet werden, dass sich die gemessene Kapazität teilweise als Raumladungskapazität beschreiben lässt. Die Raumladungskapazität kann in den ZnO-Nanostangen nur entstehen, weil die Dunkelladungsträgerdichte sehr hoch ist (je nach Temperbedingung $10^{18} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$), so dass die Weite der Raumladungszone kleiner als der halbe Stangendurchmesser ist. Die Untersuchungen zeigen allerdings auch, dass die Kapazitäten der hier untersuchten badabgeschiedenen ZnO-Nanostangen anders als die von elektrochemisch abgeschiedenen ZnO-Nanostangen [105] nicht durch eine reine Raumladungskapazität beschrieben werden können. Diese Beobachtung ist unabhängig von der Zusammensetzung der für die Präparation gewählten chemischen Bäder. Die Raumladungskapazität der ZnO-Nanostangen wird besonders unter Vorwärtsspannungen von einer zusätzlichen Kapazität überlagert, die vermutlich von Defektzuständen herrührt.

Unabhängig von der zusätzlichen Kapazität ist durch die Raumladungskapazität, die sich besonders bei hohen Dunkelladungsträgerdichten und unter Rückwärtsspannungen zeigt, jedoch klar, dass auch bei badabgeschiedenen ZnO-Nanostangen eine hohe Dunkelladungsträgerdichte vorliegt. Damit liegt ein prinzipieller Unterschied zu den in Farbstoffsolarzellen üblicherweise verwendeten TiO_2 -Nanokolloidelektroden vor, die nur eine geringe Ladungsträgerdichte besitzen und im Kontakt mit dem Elektrolyten vollständig an Ladungsträgern verarmt sind [1].

6. Farbstoffsolarzelle mit ZnO-Nanostangenelektrode

6.1. Stationäres Verhalten der Solarzelle

In Abb. 6.1 ist die Strom-Spannungs-Kennlinie einer kompletten Solarzelle mit ZnO-Nanostangenelektrode im Dunkeln und unter Beleuchtung mit ca. 100 mW cm^{-2} gezeigt. Die Effizienz der Solarzelle liegt bei nur 0,2 %. Die Lichtabsorption der Solarzelle beträgt etwa 20 %, so dass bei voller Lichtabsorption eine Effizienz von etwa 1 % erreicht werden kann. Neben dem Photostrom von nur $680 \mu\text{A cm}^{-2}$, sind auch die geringe Photospannung mit 570 mV und der Füllfaktor mit 0,52 für diesen geringen Wirkungsgrad verantwortlich. Die hier hergestellten Solarzellen besitzen vergleichbare Kennlinienparameter wie die in der Literatur beschriebenen Farbstoffsolarzellen mit ZnO-Nanostangenelektroden [15, 16, 110]. Law et al. [15] berichten allerdings wesentlich größere Photoströme als bei den hier untersuchten Zellen. Jedoch benutzen sie um mehr als das zehnfache längere ZnO-Nanostangen, so dass sich der höhere Photostrom im wesentlichen auf die bessere Lichtabsorption zurückführen lässt.

Die in Abb. 6.1 gezeigte externe Quanteneffizienz beträgt im Maximum 10 %, was bei etwa 20 % Lichtabsorption der Zelle auf eine interne Quanteneffizienz von etwa 50 % schließen lässt. Auch bei Law et al. [15], deren Zellen eine hohe Lichtabsorption besitzen, liegt die externe Quanteneffizienz bei nur 40 %.

Im Vergleich dazu sind die Eigenschaften von Farbstoffsolarzellen mit TiO_2 -Nanokolloidelektrode deutlich besser. Der höchste berichtete Wirkungsgrad liegt bei mehr als 11 % [11]. Allerdings handelt es sich dabei um eine sehr sorgfältig präparierte Solarzelle. Typische Laborsolarzellen haben Effizienzen von etwa 6 % [111], was dennoch deutlich größer als bei Zellen mit ZnO-Nanostangen ist. Wesentlich für die höheren Effizienzen ist die deutlich größere interne Quanteneffizienz von fast 100 % [23].

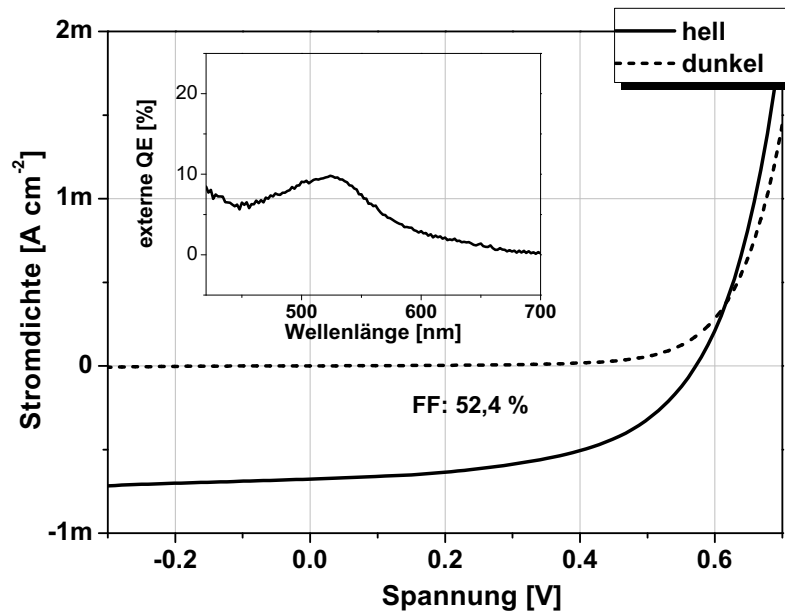


Abbildung 6.1.: Strom-Spannungskennlinie und externen Quanteneffizienz von farbstoffsensibilisierten ZnO-Nanostangen in einer kompletten Solarzelle. Die Beleuchtung entsprach etwa 100 mW cm^{-2} mit einer Halogenlampe.

Die bisher untersuchten Farbstoffsolarzellen mit ZnO-Nanostangenelektroden sind also in allen Solarzellenparametern schlechter als die auf TiO₂-Nanokolloidelektroden basierenden Zellen. Das überrascht jedoch, weil in den Nanostangen ein schnellerer Transport von Ladungsträgern und eine geringere Rekombination über die Grenzfläche erwartet wird [15, 17] als in den TiO₂-Nanokolloidelektroden.

In der Literatur finden sich Untersuchungen zur Transportzeit, die tatsächlich einen um etwa zwei Größenordnungen schnelleren Transport in ZnO-Nanostangen als in TiO₂-Nanokolloiden beschreiben [17, 18] bzw. abschätzen [15]. Allerdings gehen diese Autoren von einem vergleichbaren Transportprozess in den Nanostangen und Kolloiden aus. Sie betrachten die Nanostangen ebenso wie die Kolloide als komplett ladungsträgerverarmt. Jedoch zeigen sowohl die Untersuchungen in Kapitel 5 dieser Arbeit als auch die von Mora-Séro et al. [105], dass diese Annahme für ZnO-Nanostangen im Allgemeinen nicht zutrifft. Es ist deshalb zunächst Ziel dieses Kapitels, festzustellen, wie die Ladungen in Farbstoffsolarzellen mit ZnO-Nanostangenelektroden getrennt werden und welcher Transportprozess vorliegt.

Law et al. [15] nehmen an, dass eine Bandverbiegung in den ZnO-Nanostangen die Rekombinationsrate an der ZnO-Elektrolyt-Grenzfläche verringert. Deshalb soll in diesem Kapitel ebenfalls untersucht werden, inwieweit die Bandverbiegung die Rekombination mit den oxidierten Redoxionen beeinflusst und ob die Verwendung einer Nanostangenelektrode diesbezüglich einen Vorteil gegenüber einer Nanokolloidelektrode darstellt.

6.2. Ladungsträgertrennung

Bevor auf die Ladungsträgertrennung in Farbstoffsolarzellen mit ZnO-Nanostangenelektroden eingegangen wird, soll zu Vergleichszwecken zunächst das Modell für die bereits gut untersuchte Ladungstrennung bei Zellen mit TiO₂-Kolloidelektroden rekapituliert werden. Die Ladungstrennung an TiO₂-Kolloidelektroden gliedert sich in eine primäre und eine finale Ladungstrennung [2, 32]. Die primäre Ladungstrennung beschreibt die Injektion der angeregten Elektronen aus dem Farbstoff in das Leitungsband des TiO₂. Dort diffundieren die Elektronen zusammen mit einer Li⁺-Solvathülle zur TiO₂-Leitglas-Grenzfläche. An der Raumladungszone im Leitglas erfolgt schließlich die finale Ladungstrennung bei der die Elektronen von ihrer Solvathülle getrennt werden und sich die Photospannung aufbaut.

Der elektrische Ersatzschaltkreis in Abb. 6.2 fasst die beschriebene Funktionsweise in guter Näherung zusammen. Dabei erfolgt die Ladungstrennung, die zum Aufbau der Photospannung führt, über die Raumladungskapazität C der TiO₂-Leitglas-Grenzfläche. Der dort wirkende Generationsstrom $j_s(t)$ wird durch den Diffusionsstrom der Elektronen in der TiO₂-Nanokolloidschicht bestimmt. Damit ist der Photostrom der Solarzelle $j(t)$ eine Überlagerung des diffusionskontrollierten Generationsstroms mit dem RC-Verhalten der Solarzelle, das sich aus der Raumladungskapazität C und dem seriellen Gesamtwiderstand ergibt. Der serielle Gesamtwiderstand setzt sich dabei aus dem Innenwiderstand der Zelle R_s , dem Messwiderstand R_M und einem zusätzlich verschalteten externen Widerstand R_{ext} zusammen. Mathematisch lässt sich der Photostrom $j(t)$ durch eine Faltung des Generationsstroms $j_s(t)$ mit der RC-Antwort der Zelle beschreiben, die im Zeitbereich folgendes Ergebnis liefert [112]:

$$j(t) = \frac{1}{\tau_{RC}} \int_0^t \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau_{RC}}\right) j_s(t') dt' \quad (6.1)$$

Willig berücksichtigte bei seiner Herleitung zusätzlich den Strom $j_H(t)$ über die Helmholtzkapazität C_H . Die Raumladungskapazität C ist jedoch wesentlich kleiner als C_H und $j_H(t)$ wird mit dem Quotienten C/C_H gedämpft [112], weshalb er in erster Näherung vernachlässigt werden kann.

Zum Vergleich mit der Ladungstrennung an der TiO₂-Nanokolloidelektrode wurden in dieser Arbeit ms-zeitaufgelöste Photostrommessungen an kompletten Solarzellen mit ZnO-Nanostangen durchgeführt, die in Abb. 6.2 gezeigt sind. Das Einschaltverhalten verlangsamt sich zunehmend, je größer der externe Serienwiderstand R_{ext} wird. Das ist ein erster Hinweis darauf, dass das Einschaltverhalten im wesentlichen durch das RC-Verhalten der Solarzelle bestimmt wird.

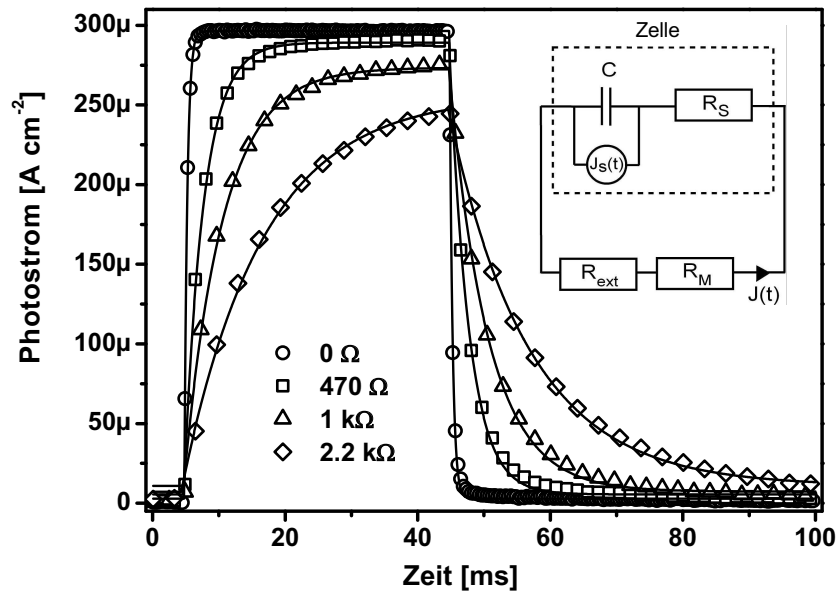


Abbildung 6.2.: Photostromtransienten einer Farbstoffsolarzelle mit ZnO-Nanostangenelektrode bei 40ms Rechteck-Lichtanregung mit 656nm. Der externe Widerstand R_{ext} wird variiert. Die Symbole sind die gemessenen Ströme und die Linien sind Fits an den abgebildeten Modellschaltkreis.

Dass sich die Photoströme gut durch das RC-Verhalten beschreiben lassen, zeigen auch die in Abb. 6.2 gezeigten Fits an den RC-Ersatzschaltkreis. Im verwendeten Fitmodell folgt der Generationsstrom direkt dem anregenden Rechteck-Lichtpuls, so dass bei Beleuchtung $j_s(t) = j_s$ und sonst $j_s(t) = 0$ gilt. Bei eingeschaltetem Licht geht Gleichung 6.1 deshalb über in:

$$j(t) = j_s \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{RC}}\right) \right] \quad (6.2)$$

Die Verzögerung der Photoströme im ms-Zeitbereich ist also auf das RC-Verhalten zurückzuführen und wird nicht durch einen Diffusionstrom beeinflusst. Aus den in Abb. 6.2 gezeigten Fits an Gleichung 6.2 wird die RC-Zeitkonstante τ_{RC} bestimmt. Die Zeitkonstante τ_{RC} gibt das RC-Verhalten der Zelle wieder und ergibt sich aus der Kapazität C und dem gesamten seriellen

ZnO-Nanostangen	C (pro Zellfläche)	C_s (pro innere Fläche)
1,5 μm, ungetempert	27,9 μF cm ⁻²	1,9 μF cm ⁻²
0.6 μm, ungetempert	9,9 μF cm ⁻²	1,7 μF cm ⁻²
1,5 μm, luftgetempert	6,7 μF cm ⁻²	0,5 μF cm ⁻²

Tabelle 6.1.: Ladungstrennende Kapazität gefittet aus transienten Photoströmen. Die innere Fläche entspricht der Zellfläche vergrößert durch einen typischen Oberflächenvergrößerungsfaktor von 10 pro μm Stangenlänge.

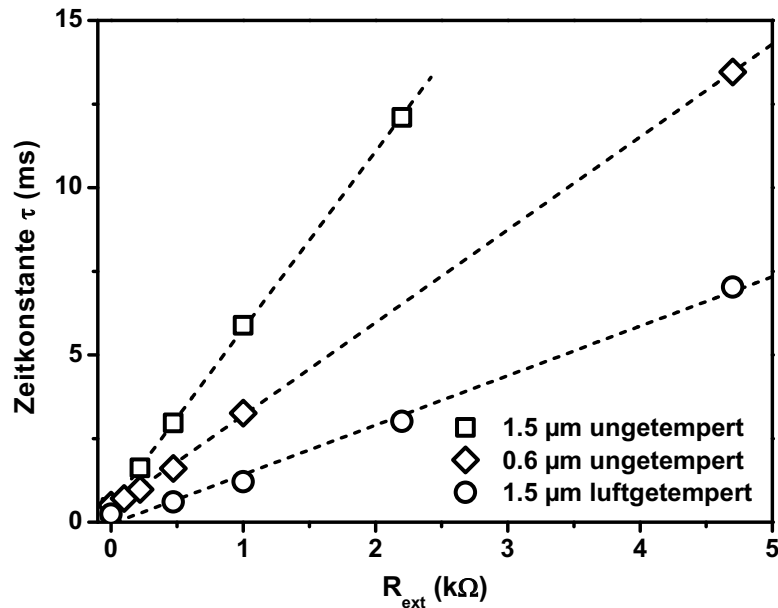


Abbildung 6.3.: Aus den Photostromtransienten von ZnO-Nanostangen-Farbstoffsolarzellen gefittete RC-Zeitkonstante τ_{RC} bei Variation des externen Widerstands R_{ext} . Die Nanostangenelektrode wurde in Länge und Temperbehandlung variiert. Die Linien sind Fits mit Gleichung 6.3.

Widerstand ($R_s + R_M + R_{ext}$), so dass gilt:

$$\tau_{RC} = C \cdot R_{ext} + C \cdot (R_M + R_s) \quad (6.3)$$

In Abb. 6.3 ist die RC-Zeitkonstante über dem externen Widerstand R_{ext} aufgetragen. Die Steigung entspricht nach Gleichung 6.3 der ladungstrennenden Kapazität. Die Kapazität für die ungetemperten ZnO-Nanostangen wurde nach mehreren Spannungs- und Beleuchtungszyklen bestimmt, so dass die in Kapitel 5 beobachtete Irreversibilität der elektrischen Signale an ungetemperten ZnO-Nanostangen keinen erkennbaren Einfluss mehr hatte. Tabelle 6.1 zeigt die aus Abb. 6.3 bestimmten ladungstrennenden Kapazitäten bezogen auf die Zellfläche (C) bzw. auf die innere Oberfläche der ZnO-Nanostangenelektrode (C_s). Tabelle 6.1 lässt eine lineare Beziehung der Kapazität C mit der Nanostangenlänge erkennen, während die auf die Oberflächenvergrößerung normierte Kapazität C_s von der Länge unabhängig ist. Die ladungstrennende Kapazität C ist also abhängig von der Oberflächenvergrößerung der ZnO-Nanostangen. Tabelle 6.1 zeigt weiter, dass durch Tempern der ZnO-Nanostangen in Luft vor der Farbstoffsensibilisierung die Kapazität C kleiner wird. Insgesamt führen die Kapazitätswerte, sowie die Abhängigkeit von der Oberflächenvergrößerung und dem Temperprozess, zu dem Schluss, dass die ladungstrennende Kapazität C identisch mit der Raumladungskapazität der ZnO-Nanostangen in Kapitel

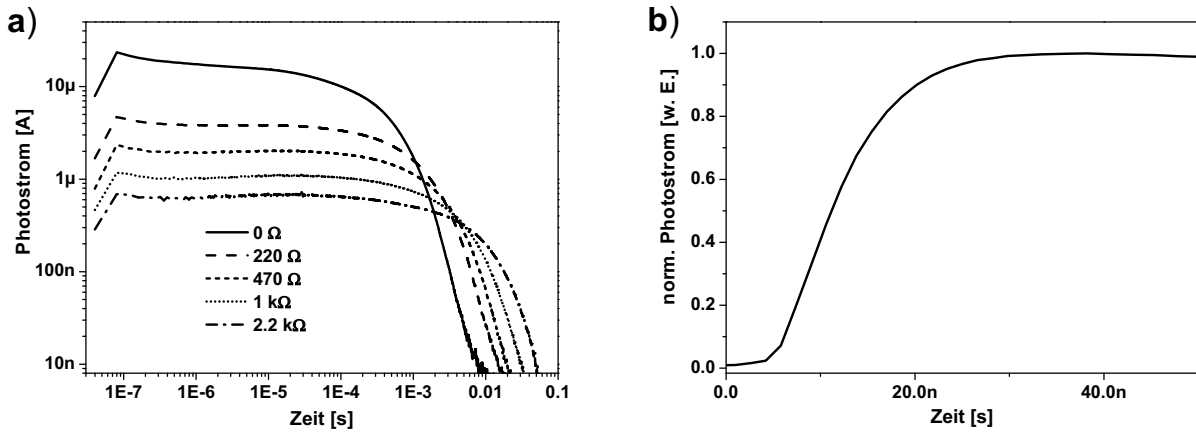


Abbildung 6.4.: a) Photostromtransienten durch ns-Laserpulsanregung an kompletten Solarzellen aus ZnO-Nanostangen bei Variation eines externen Widerstands. b) Einschaltverhalten des Photostroms mit $R_{ext} = 0$, nach Anregung mit einem 10 ns Laserpuls.

5 ist.

In Abb. 6.4a sind Photostromtransienten einer Farbstoffsolarzelle mit ZnO-Nanostangenelektrode gezeigt, die mit einem 10 ns dauernden Laserpuls erzeugt wurde. Damit lässt sich das Stromverhalten vom Nanosekunden- bis in den Millisekunden-Zeitbereich untersuchen. Es ist in Abb. 6.4a zu erkennen, dass die Transienten mit größerem R_{ext} langsamer abklingen. Gleichzeitig nimmt die Amplitude der Photoströme mit steigendem R_{ext} ab. Beide Effekte lassen sich, wie auch bei den Experimenten mit Millisekunden-Zeitaufösung, durch eine Erhöhung der RC-Zeitkonstanten τ_{RC} mit zunehmendem R_{ext} erklären, die laut Gleichung 6.1 sowohl das Abklingen verlangsamt als auch die Amplitude verringert. Vor allem zeigt Abb. 6.4a jedoch, dass der Photostrom nicht durch einen diffusiven Prozess verzögert wird, der sich durch einen zusätzlichen Peak bemerkbar machen würde [2]. Auch das schnelle Einschaltverhalten in Abb. 6.4b zeigt, dass die Aufladung der Kapazität instantan erfolgt und nicht durch Transportprozesse beeinträchtigt wird. Der ns-zeitaufgelöste Photostrom lässt sich also ebenfalls mit einem elektri-

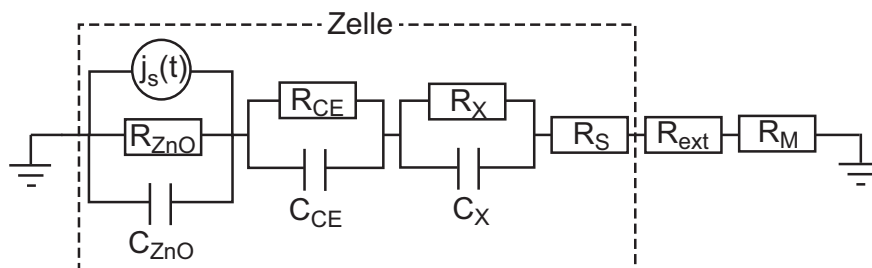


Abbildung 6.5.: Detaillierter Ersatzschaltkreis zur Beschreibung des transienten Photostroms.

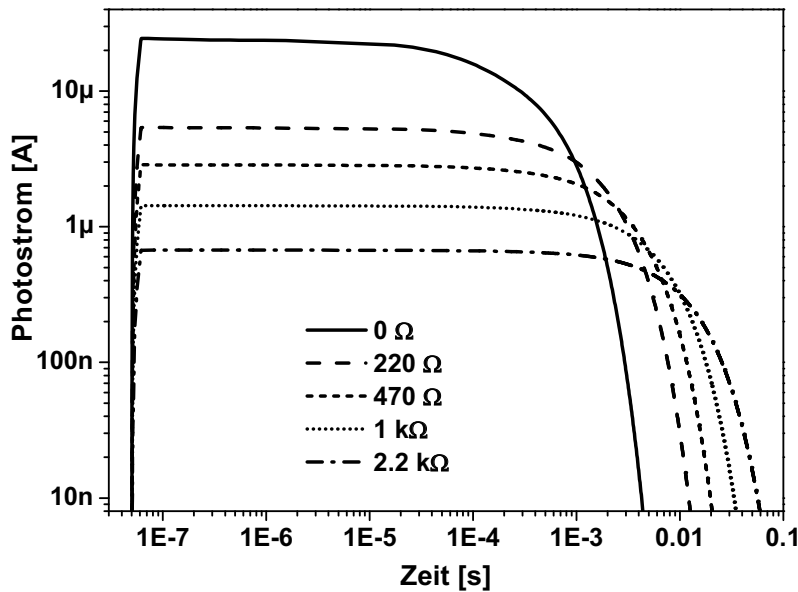


Abbildung 6.6.: SPICE-Simulation der Photostromtransienten mit ns-Strompuls am Ersatzschaltbild aus Abb. 6.5 mit Variation des externen Widerstands.

schen Ersatzschaltkreis beschreiben (vgl. Abb. 6.5). Im Unterschied zu den ms-zeitaufgelösten Photoströmen, macht sich im schnelleren Zeitverhalten zusätzlich die Kapazität der Gegenelektrode C_{CE} , sowie eine weitere Kapazität C_X , deren Ursprung nicht geklärt ist, bemerkbar. Der Ersatzschaltkreis stimmt also mit dem der Impedanzmessungen in Kapitel 5 überein.

Dass sich Photostrom und Impedanzverhalten tatsächlich mit dem identischen Ersatzschaltkreis beschreiben lassen, zeigt die *SPICE*-Simulation [113] des Photostroms in Abb. 6.6. Die Simulation wurde mit dem Programm *LTSpice* [114] und dem Ersatzschaltkreis in Abb. 6.5 durchgeführt, wobei die Stromquelle $j_s(t)$ einen 10 ns langen Strompuls liefert. Die Werte der RC-Elemente sind in Tabelle B.1 im Anhang B angegeben und stammen von der Impedanzmessung an der selben Probe. Das prinzipielle Verhalten der simulierten (Abb. 6.6) und gemessenen Photostromtransienten (Abb. 6.4a) stimmt überein. Da für die Simulation Kapazitäten verwendet wurden, während die kapazitiven Werte in Tabelle B.1 von konstanten Phasenelementen (CPE) stammen, gibt es im Detail Abweichungen der Simulationen von den gemessenen Photostromtransienten. Die Untersuchungen zeigen aber, dass die Stromantwort durch die RC-Elemente geprägt ist und die Ladungstrennung deshalb instantan über die Raumladungskapazität in den ZnO-Nanostangen erfolgt.

Das hier beschriebene zeitabhängige Verhalten der Photoströme bei Farbstoffsolarzellen mit einer ZnO-Nanostangenelektrode unterscheidet sich wesentlich von dem Verhalten bei Zellen

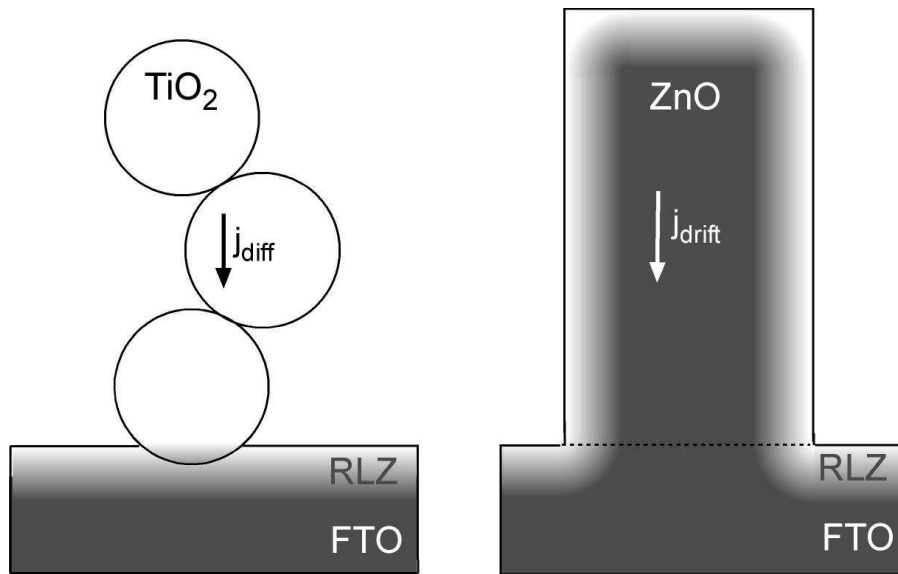


Abbildung 6.7.: Schematischer Ladungstransport in den ladungsträgerverarmten TiO₂-Nanokolloiden und in den ZnO-Nanostangen, in denen sich eine Raumladungszone (RLZ) ausbildet.

mit TiO₂-Nanokolloidelektrode. Weil die ladungstrennende Kapazität an der TiO₂-Nanokolloidelektrode nur an der planaren TiO₂-FTO-Grenzfläche lokalisiert ist, beträgt sie nur einige 100 nF/cm² bis wenige $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ [2] bezogen auf die Zellfläche. Bei dieser Kapazität liegt die RC-Zeitkonstante im sub-ms-Zeitbereich. Die Variation eines externen Widerstands hat deshalb kaum Einfluss auf das Millisekunden-Zeitverhalten. Demgegenüber baut sich die ladungstrennende Kapazität der ZnO-Nanostangenelektrode an der ZnO-Elektrolyt-Grenzfläche auf, so dass sie über die innere Elektrodenfläche aufgefaltet wird und mehrere $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ bis mehrere 10 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ groß ist. Deshalb lässt sich auch im Millisekunden-Zeitbereich ein dominierender Einfluss des RC-Verhaltens beobachten.

Wie einleitend bereits erwähnt, ist der zeitabhängige Photostrom bei TiO₂-Nanokolloidelektroden durch den diffusiven Strom durch das Nanokolloidnetzwerk bestimmt. Aus diesem Grund kann in ihren transienten Photoströmen unter bestimmten experimentellen Voraussetzungen ein zweiter Peak im Millisekunden-Zeitbereich beobachtet werden [2]. In Solarzellen mit ZnO-Nanostangenelektrode gibt es hingegen keinen diffusiven Transport. Die ladungstrennende Kapazität ist über die Nanostangenoberfläche ausgedehnt, so dass in die Nanostangen injizierte Ladungsträger instantan zum Aufbau der Photospannung beitragen. Der Transport in den Nanostangen ist ein Driftstrom. Schematisch ist der Ladungstransport in TiO₂-Nanokolloiden und ZnO-Nanostangen in Abb. 6.2 dargestellt.

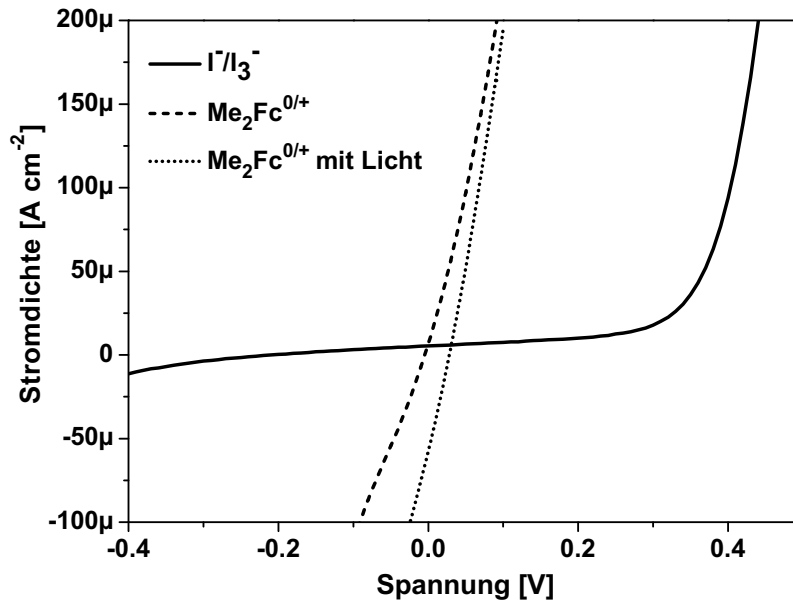


Abbildung 6.8.: Dunkel- und Hellkennlinie (ca. 100mW cm^{-2} mit einer Halogenlampe) farbstoffsensibilisierter ZnO-Nanostangen in Kontakt mit einem $\text{Me}_2\text{Fc}^{0/+}$ -Elektrolyt aus 100 mmol/l oxidierten und 10 mmol/l reduzierter Spezies. Zum Vergleich ist die Dunkelkennlinie von farbstoffsensibilisierten ZnO-Nanostangen im Kontakt mit einem I^-/I_3^- -Elektrolyt gezeigt.

6.3. Ladungsträgerrekombination

In der Literatur wird häufig davon ausgegangen, dass die Rekombinationseigenschaften von Elektroden mit ZnO-Nanostangen aufgrund der Bandverbiegung vorteilhaft gegenüber denen von TiO_2 -Nanokolloidelektroden sind [15, 17]. Eine detaillierte Untersuchung dazu fehlt jedoch bisher. In diesem Abschnitt soll deshalb das Rekombinationsverhalten von ZnO-Nanostangenelektroden untersucht werden.

Bei Verwendung eines I^-/I_3^- -Elektrolyten wird die Rekombination mit den oxidierten Redoxionen durch die langsame Reduktionskinetik des Redoxpaars bestimmt [115]. Unterschiede in den Rekombinationseigenschaften der Elektroden sind mit diesem Elektrolyten also kaum festzustellen. Deshalb wird in dieser Arbeit ein Redoxpaar verwendet, das eine schnelle Reduktionskinetik besitzt. Als Alternative mit schneller Reduktionskinetik [96] bietet sich das $\text{Me}_2\text{Fc}^{0/+}$ -Redoxpaar an, dessen Redoxpotential dem des I^-/I_3^- sehr ähnlich ist (etwa 0,2 V gegen die Standard-Kalomel-Elektrode), so dass auch eine ausreichende Regeneration des oxidierten Farbstoffs erfolgen kann.

Informationen über das Rekombinationsverhalten lassen sich typischerweise aus der Dunkel-

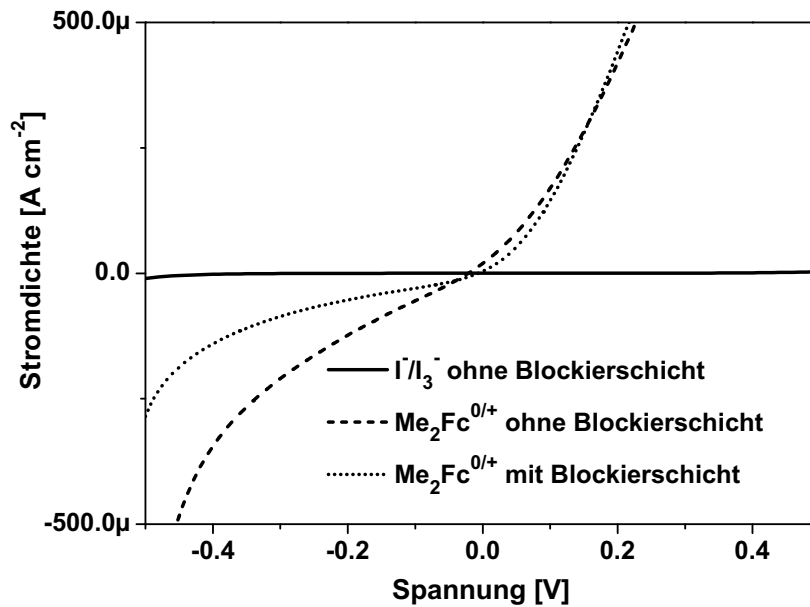


Abbildung 6.9.: Strom-Spannungs-Kennlinien von FTO-Leitglas mit und ohne ZnO Blockierschicht im $\text{Me}_2\text{Fc}^{0/+}$ -Elektrolyt. Zum Vergleich ist das FTO ohne Blockierschicht im I^-/I_3^- -Elektrolyt gezeigt.

kennlinie gewinnen. In Abb. 6.8 ist deshalb die Strom-Spannungs-Kennlinie für farbstoffsensibilisierte ZnO-Nanostangen im $\text{Me}_2\text{Fc}^{0/+}$ -Elektrolyt gezeigt und zum Vergleich ist auch die Dunkelkennlinie mit dem I^-/I_3^- -Redoxpaar dargestellt. Die Dunkelströme mit dem $\text{Me}_2\text{Fc}^{0/+}$ -Redoxpaar sind um Größenordnungen höher als mit I^-/I_3^- -Elektrolyt. Es kann jedoch nicht klar unterschieden werden ob die starke Erhöhung des Dunkelstroms von den Reaktionen an der ZnO-Elektrolyt-Grenzfläche stammt oder ob ein zusätzlicher Rekombinationspfad zwischen dem elektrischen Kontakt (FTO) und den oxidierten Redoxionen besteht. Gregg et al. haben Strom-Spannungs-Kennlinien an einer TiO_2 -Nanokolloidelektrode mit einem schnell zu reduzierenden Ferrocen-Redoxpaar aufgenommen und festgestellt, dass der Rekombinationspfad über das FTO-Substrat dominant ist [26]. In dem Fall kann über den eigentlich interessanten Rekombinationsprozess an der TiO_2 - bzw. ZnO-Elektrolyt-Grenzfläche keine Aussage getroffen werden.

Gregg et al. konnten die Rekombination über das FTO-Substrat mittels einer TiO_2 -Blockierschicht weitestgehend unterdrücken. In dieser Arbeit wurde deshalb eine 100 nm dicke gesputterte ZnO-Blockierschicht verwendet, die jedoch das gleichrichtende Verhalten des Kontaktes kaum verbessert (vgl. Abb. 6.9). Die Blockierschicht mit Spray-Pyrolyse- statt mit Sputtertechnik aufzutragen, führte ebenfalls zu keiner Verbesserung.

Um bei den Rekombinationsuntersuchungen den Pfad über das FTO-Substrat auszuschließen, wird in dieser Arbeit stattdessen die zeitaufgelöste Mikrowellenphotoleitfähigkeit (TRMC) be-

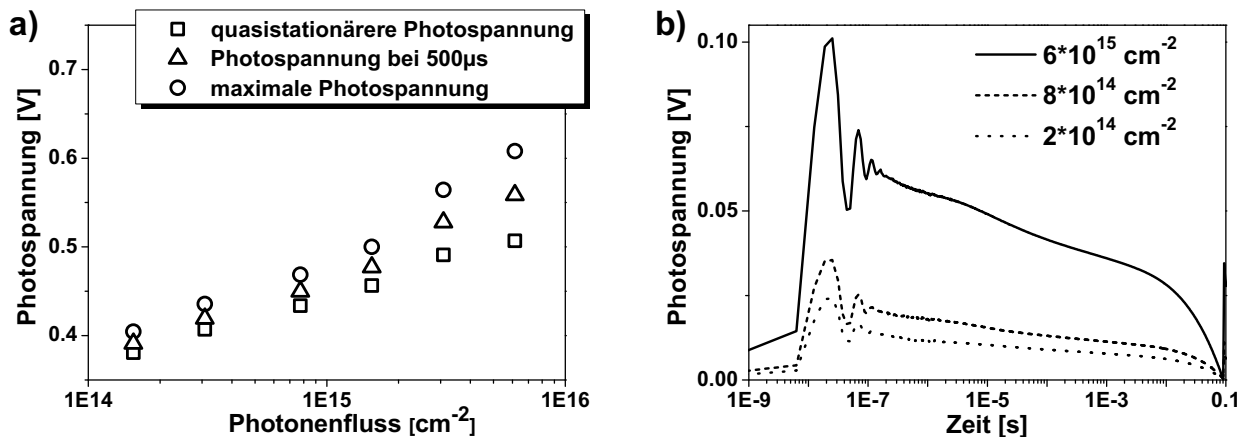


Abbildung 6.10.: a) Photospannungstransienten einer farbstoffsensibilisierten ZnO-Nanostangen-Elektrode mit I^-/I_3^- -Elektrolyt bei verschiedenen Photonenflüssen (die Schwingung unterhalb einer μs ist ein Störsignal des Lasers). Durch die 10 Hz Repetitionsrate wird die Zelle quasistationär aufgeladen. In a) ist die resultierende Photospannung und in b) ihr zeitaufgelöster Verlauf gezeigt.

nutzt. Für die TRMC-Messung werden keine elektrischen Kontakte benötigt, so dass auf das leitfähige Substrat verzichtet werden kann. Somit ist die TRMC-Messung eine geeignete Methode, um explizit nur die interessanten Rekombinationsprozesse zwischen Metalloxid (ZnO bzw. TiO_2) und Farbstoff bzw. Metalloxid und Redoxelektrolyt zu untersuchen.

6.3.1. Voruntersuchungen zur verwendeten Messmethode (TRMC)

Das gemessene TRMC-Signal ist nach Gleichung 3.7 in Kapitel 3 eine Superposition der Mikrowellenphotoleitfähigkeiten aller Schichten im untersuchten System. Allerdings ist die TRMC-Messung an den Metalloxid-Farbstoff-Elektrolyt-Systemen im wesentlichen auf Änderungen der Überschussladungsträgerdichte im Metalloxid sensitiv, während Veränderungen im Elektrolyten nur sehr schwach detektiert werden. Der Grund dafür sind die großen Unterschiede in den Beweglichkeiten der Ladungsträger. Während die Beweglichkeit der Redoxionen in der Größenordnung von $10^{-4} - 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [97] liegt, besitzen die Elektronen in den ZnO-Nanostangen Beweglichkeiten von $1 - 10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [15, 116], so dass das TRMC-Signal aus den ZnO-Nanostangen dominant ist und die anderen Anteile vernachlässigt werden können. Unter der Voraussetzung konstanter Beweglichkeiten bildet das gemessene TRMC-Signal direkt die zeitabhängige Überschussladungsträgerdichte in den ZnO-Nanostangen ab und anhand der Änderung der Überschussladungsträgerdichte lassen sich Rückschlüsse auf die vorliegenden Rekombinationsprozesse ziehen.

Neben dem einleitend beschriebenen Vorteil der TRMC-Messmethode, nämlich, dass der Rekombinationspfad mit dem leitfähigen Substrat nicht auftritt, gibt es bei den Messungen den Nachteil sehr hoher Anregungsdichten. Photonenflüsse von $8 \cdot 10^{14} - 8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ sind notwendig, um bei der geringen Detektionssensivität des verwendeten Aufbaus ein akzeptables Signal-Rausch-Verhältnis zu gewährleisten. Diese Anregungsdichten führen bei der Pulswiederholfrequenz des Lasers von 10 Hz zu einer Aufladung der Proben, die im folgenden als quasistationäre Photospannung V_{Photo} bezeichnet wird. Wesentliches Problem der quasistationären Photospannung ist, dass sie abhängig von den Rekombinationsraten des untersuchten Systems ist. Je nach verwendeter Elektrode und Elektrolyt werden sich also andere quasistationäre Photospannungen einstellen. Deshalb wäre eine in-situ Bestimmung von V_{Photo} während der TRMC-Experimente sinnvoll. Das ist jedoch nicht möglich, weil dazu elektrische Kontakte benötigt würden, auf die aus oben beschriebenen Gründen verzichtet wird.

Ein Anhaltspunkt für die sich einstellende quasistationäre Photospannung kann aber aus zeitaufgelösten Photospannungsmessungen gewonnen werden, die an kompletten Solarzellen mit gleicher Wellenlänge, Pulslänge, Wiederholrate und vergleichbaren Intensitäten wie bei der TRMC-Messung durchgeführt werden. Die zeitaufgelösten Photospannungsmessungen wurden wegen der erwarteten erhöhten Rekombination am FTO-Substrat nicht mit dem $\text{Me}_2\text{Fc}^{0/+}$ -Elektrolyt durchgeführt. Cameron und Peter [117] haben gezeigt, dass unter starken Vorwärtsspannungen die Rekombination mit Elektronen aus dem FTO-Substrat sogar bei Verwendung des I^-/I_3^- -Elektrolyts eine Rolle spielen kann. Allerdings sind diese Rekombinationsraten kleiner als bei dem schnell zu reduzierenden $\text{Me}_2\text{Fc}^{0/+}$ -Redoxpaar und die verwendete 100 nm dicke gesputterte ZnO-Blockierschicht sorgt zumindest teilweise für eine zusätzliche Verringerung der Rekombinationsrate. Die in Abb. 6.10a dargestellten quasistationären Photospannungen sollten also nur sehr schwach von der Rekombination mit dem FTO-Substrat beeinflusst werden und deshalb den quasistationären Photospannungen der TRMC-Experimente relativ gut entsprechen, sofern auch dort ein I^-/I_3^- -Elektrolyt verwendet wird.

In Abb. 6.10a ist die sich einstellende intensitätsabhängige Photospannung zu verschiedenen Zeiten vor bzw. nach dem Einsetzen eines neuen Pulses dargestellt. Die Aufladung, die vor dem Einsetzen des nächsten Pulses besteht ist die quasistationäre Photospannung V_{Photo} . Aus Abb. 6.10a lässt sich erkennen, dass V_{Photo} sich logarithmisch zum Photonenfluss I verhält:

$$V_{Photo} = \gamma \ln \left(\frac{I}{I_0} \right) \quad (6.4)$$

I_0 ist dabei ein Referenz-Photonenfluss und γ eine Konstante. Aus Abb. 6.10a ergeben sich für γ etwa 34 mV mit dem I^-/I_3^- -Elektrolyt. Dieser Wert weicht also leicht von den 25 mV (kT/q)

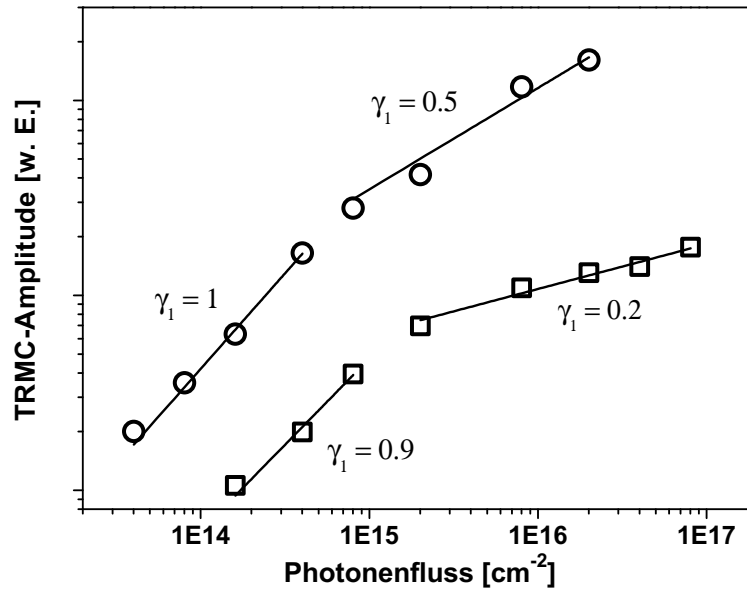


Abbildung 6.11.: Abhängigkeit der TRMC-Amplitude von der Anregungsdichte für farbstoffsensibilisierte, sauerstoffgetemperte ZnO-Nanostangen aus AcOH-Lösung. Die Kreise sind Messungen an Luft und die Quadrate in Kontakt mit einem Elektrolyt aus 0.2 mol/l LiClO₄ in Propylencarbonat.

ab, die bei stationärer Beleuchtung erwartet werden [20]. Im Unterschied zu stationären Experimenten ist bei den Pulsexperimenten allerdings das Verhältnis von Pulsdauer und Rekombinationsrate wesentlich für die quasistationäre Photospannung verantwortlich. Eine im Vergleich zu kT/q erhöhte oder erniedrigte Intensitätsabhängigkeit ist deshalb durchaus möglich. Die durch den nächsten Puls zusätzlich erzeugten Ladungen, verursachen eine zeitabhängige Photospannung, die in Abb. 6.10b als Transient bei verschiedenen Anregungsdichten dargestellt ist.

Abb. 6.11 zeigt die Intensitätsabhängigkeit der TRMC-Amplitude für farbstoffsensibilisierte sauerstoffgetemperte ZnO-Nanostangen ohne Elektrolytkontakt, sowie mit Elektrolyt aus LiClO₄-Leitsalz in Propylencarbonat. Die Amplituden A_{TRMC} sind an den Photonfluss Φ_{Phot} mit einem Potenzgesetz gefittet worden, bei dem m eine Konstante ist und γ_1 der Exponentalfaktor, der in Abb. 6.11 für verschiedene Bereiche angegeben ist.

$$A_{TRMC} = m \cdot \Phi_{Phot}^{\gamma_1} \quad (6.5)$$

Bei Photonflüssen unterhalb von etwa 10^{15} cm^{-2} ist γ_1 etwa 1, die TRMC-Amplitude verhält sich also nahezu linear mit der Anregungsdichte. Bei größeren Anregungsdichten besteht diese Linearität jedoch nicht mehr.

Aus dem Zusammenhang von TRMC-Amplitude und Anregungsdichte kann auf die Rekombinationsprozesse geschlossen werden, die unterhalb der Zeitauflösung des Experiments stattfinden.

Ist der Zusammenhang linear, wie in Abb. 6.11 bei Photonenflüssen kleiner als 10^{15} cm^{-2} , bedeutet das, dass auch der Rekombinationsprozess linear zur Anregungsdichte ist. Es handelt sich also um einen monomolekularen Rekombinationsprozess. Ist der Zusammenhang von TRMC-Signal und Anregungsdichte hingegen sub-linear, wie in Abb. 6.11 bei Photonenflüssen größer als 10^{15} cm^{-2} , dann liegt ein Rekombinationsprozess höherer Ordnung vor. Im Fall farbstoffsensibilisierter Metalloxide handelt es sich dabei um einen bimolekularen Prozess, der durch die Konzentration der Überschussladungsträger und der oxidierten Farbstoffe bestimmt ist, da keine weiteren Spezies vorhanden sind, die den Rekombinationsprozess beeinflussen könnten. Bei einem bimolekularen Rekombinationsprozess ist $\gamma_1 = 0,5$.

Neben dem Rekombinationsprozess höherer Ordnung kann das sub-lineare Verhalten in Abb. 6.11 aber auch durch ein Ausbleichen des Grundzustandes vom Farbstoff stammen. Dadurch verringert sich die Konzentration der zur Lichtabsorption bereiten Farbstoffmoleküle, so dass weniger Licht absorbiert wird. Dieser Effekt ist von Laserpulsexperimenten mit hoher Anregungsdichte bekannt [118] und er führt zu einer Sättigung des TRMC-Signals. Aus Abb. 6.11 kann nicht eindeutig geklärt werden, ob ein Rekombinationsprozess höherer Ordnung vorliegt oder ob der Grundzustand des Farbstoffs ausbleicht. Da im System mit Elektrolyt γ_1 jedoch kleiner als 0,5 ist, kann der Rekombinationsprozess höherer Ordnung das Verhalten in Abb. 6.11 alleine nicht erklären. Ein Ausbleichen des Grundzustands wird also zumindest zusätzlich vorliegen.

In Abb. 6.11 ist weiterhin zu beobachten, dass die Amplitude des Systems mit Elektrolyt auch im linearen Bereich deutlich kleiner ist als ohne Elektrolyt. Dabei handelt es sich um eine zusätzliche Mikrowellenabsorption durch den Elektrolyten, wodurch die Amplitude des reflektierten Mikrowellensignals abnimmt.

6.3.2. Rekombination am idealen farbstoffsensibilisierten Metalloxid-Elektrolyt-Kontakt

Das untersuchte System besteht aus farbstoffsensibilisierten ZnO-Nanostangen im Kontakt mit einem Redoxelektrolyt. Überschussladungsträger im ZnO werden durch die Anregung des Farbstoffes und der nachfolgenden Ladungstrennung erzeugt. Die Ladungstrennung erfolgt dabei instantan, wie in Abschnitt 6.2 gezeigt werden konnte. Da die Zeitauflösung der in den folgenden Abschnitten diskutierten TRMC-Signale 10 ns beträgt, lässt sich aus ihrem zeitlichen Verlauf nicht auf die Ladungsträgertrennung schließen. Stattdessen ist das zeitabhängige TRMC-Signal proportional zum zeitlichen Verlauf der Überschussladungsträgerdichte $\Delta n(t)$, woraus Rück-

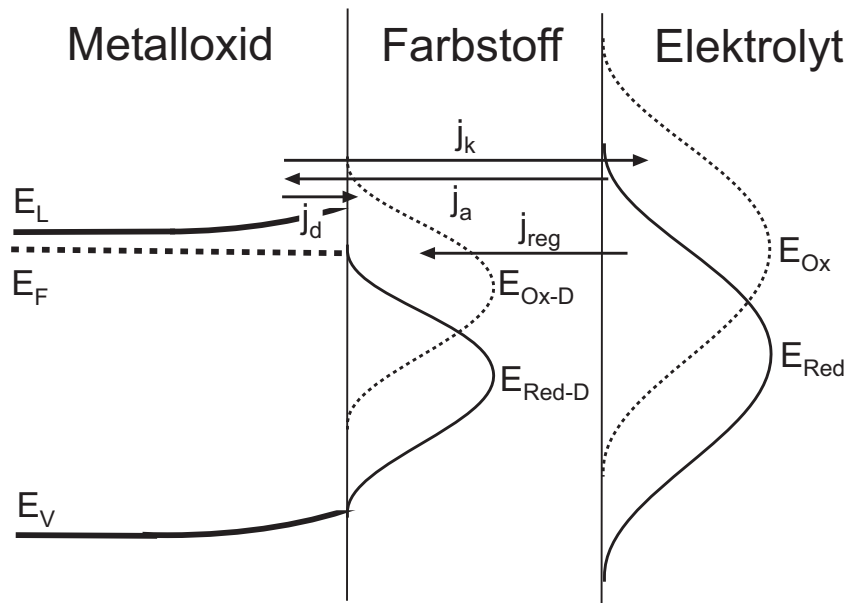


Abbildung 6.12.: Schematische Darstellung der Ströme am Metalloxyd-Farbstoff-Elektrolyt-Kontakt unter Beleuchtung.

schlüsse auf die Rekombination gezogen werden können. Dazu ist es notwendig, den Einfluss der Rekombinationsprozesse auf $\Delta n(t)$ zu verstehen. Aus diesem Grund soll im vorliegenden Abschnitt die zeitliche Abhängigkeit von $\Delta n(t)$ hergeleitet werden, die sich aus den möglichen Rekombinationsprozessen ergibt.

Die beiden zu erwartenden Rekombinationspfade der Elektronen sind die Rekombination mit den oxidierten Redoxionen sowie die Rekombination mit den nach der Lichtanregung oxidierten Farbstoffmolekülen. Unter Beleuchtung treten am farbstoffsensibilisierten Metalloxyd-Elektrolyt-Kontakt also die in Abb. 6.3.2 dargestellten Ströme auf. Der Rekombinationsprozess mit den Redoxionen wird durch den kathodischen Strom j_k und den anodischen Strom j_a beschrieben (vgl. Abschnitt 2.3.2). Der Strom j_d beschreibt die Rekombination mit den oxidierten Farbstoffen. Der resultierende Rekombinationsstrom j ergibt sich damit zu:

$$j = j_k + j_a + j_d \quad (6.6)$$

Der Strom j_d hängt von der Konzentration des oxidierten Farbstoffes ab, die durch einen Regenerationsprozess mit den reduzierten Redoxionen zusätzlich verringert wird. Dieser Prozess wird durch den Regenerationsstrom j_{reg} beschrieben. Allerdings hat j_{reg} keinen direkten Einfluss auf $\Delta n(t)$, so dass sein Einfluss in Gleichung 6.6 nur indirekt über den Strom j_d eingeht. Sofern

es sich nicht um einen idealen Metalloxid-Elektrolyt-Kontakt handelt, müssen auch zusätzliche Ströme über Oberflächenzustände berücksichtigt werden. Für die Untersuchung der Rekombinationsprozesse wird jedoch zunächst das ideale Modell angenommen.

Weil der Rekombinationsstrom j proportional zur zeitlichen Änderung der Überschussladungsträgerdichte ist, lässt sich aus seiner Zeitabhängigkeit $j(t)$ der zeitliche Verlauf der Überschussladungsträgerdichte $\Delta n(t)$ ableiten. Allerdings verkompliziert sich die Modellbildung dadurch, dass die Änderung von $\Delta n(t)$ gleichzeitig von zwei Rekombinationsprozessen abhängt, nämlich von dem mit den Redoxionen und von dem mit dem Farbstoff. Die Messdaten in den nachfolgenden Abschnitten zeigen jedoch, dass bei ZnO-Nanostangenelektroden die Zeitkonstanten der Farbstoffrekombination und der Rekombination mit dem Redoxpaar um mehrere Größenordnungen auseinander liegen. Die Rekombinationsprozesse mit dem Farbstoff bzw. mit den Redoxionen können deshalb unabhängig voneinander beschrieben werden.

Nachfolgend wird zunächst der Verlauf von $\Delta n(t)$ für den Fall einer kleinen Störung durch einen Lichtpuls beschrieben, bei der sich stationär keine Photospannung aufbaut. Anschließend wird dann auf den Fall hoher Pulsanregungsdichten und der damit verbundenen quasistationären Photospannung eingegangen, der bei den TRMC-Messungen real vorliegt und in Abschnitt 6.3.1 diskutiert wurde.

Rekombination mit oxidierten Redoxionen bei kleinen Anregungsdichten

Bei einem Metalloxid-Elektrolyt-Kontakt im Gleichgewicht (vgl. Abb. 6.13) ist der resultierende Rekombinationsstrom j Null.

$$j = j_{k_0} + j_{a_0} = 0 \quad (6.7)$$

Daraus folgt, dass der kathodische j_{k_0} und anodische Strom j_{a_0} sich gerade gegenseitig kompensieren. Nach Gleichung 2.15 gilt damit:

$$j_{k_0} = -j_{a_0} = q k_e c_{Ox} n_{s_0} \quad (6.8)$$

Dabei ist c_{Ox} die Konzentration der oxidierten Redoxionen, k_e eine Ratenkonstante, q die Elementarladung und n_{s_0} die Elektronenkonzentration an der Metalloxid-Elektrolyt-Grenzfläche im Gleichgewicht. Diese ist abhängig von der Dunkelladungsträgerdichte n_0 und der Gleichgewichts-Bandverbiegung V_{b_0} im Metalloxidvolumen:

$$n_{s_0} = n_0 \exp\left(-\frac{qV_{b_0}}{kT}\right) \quad (6.9)$$

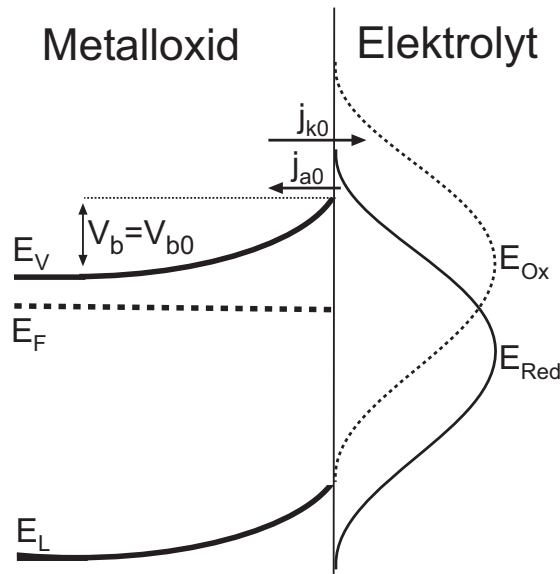


Abbildung 6.13.: Schematische Darstellung der Ströme am Metalloxyd-Elektrolyt-Kontakt im Gleichgewicht.

Dabei ist k die Boltzmannkonstante und T die Temperatur.

Das Gleichgewicht wird nun durch Lichtanregung gestört und da es sich laut Voraussetzung um eine kleine Störung handelt, ist $\Delta n \ll n_0$. Während n_0 durch die Lichtanregung also nahezu unverändert bleibt, erhöht sich die Konzentration der Grenzflächenladungsträger n_s durch die Aufladung des Metalloxyds um ΔV entscheidend. Die Grenzflächenkonzentration nach Lichtanregung beträgt also [119]:

$$n_s = n_{s0} \exp\left(\frac{q\Delta V}{kT}\right) \quad (6.10)$$

Die Aufladung ΔV beeinflusst nach Gleichung 2.15 in Abschnitt 2.3.2 nur den kathodischen Strom j_k , während der anodische unverändert bleibt. Der nun fließende effektive Gesamtstrom j ist deshalb:

$$j = j_k + j_{a0} = j_k - j_{k0} = q k_e c_{Ox} n_{s0} \left[\exp\left(\frac{q\Delta V}{kT}\right) - 1 \right] \quad (6.11)$$

Der Rekombinationsstrom j folgt also der klassischen Tafelgleichung [75]. Bei kleiner Störung lässt sich der Exponentialterm in Gleichung 6.11 in erster Näherung taylorentwickeln, so dass sich für den Rekombinationsstrom j ergibt:

$$j = q k_e c_{Ox} n_{s0} \frac{q\Delta V}{kT} \quad (6.12)$$

Um nun die für die Interpretation der TRMC-Messungen wichtige Relation des Rekombinationsstroms zur Überschussladungsträgerdichte im Metalloxidvolumen Δn herzustellen, wird die Aufladung ΔV über die Kondensatorgleichung in Beziehung zu Δn gesetzt:

$$\Delta V = \frac{q \cdot \Delta n \cdot d_{eff}}{C} \quad (6.13)$$

Die Kapazität C ist hierbei bezogen auf die geometrische Fläche, die beleuchtet wurde. Aus der Kondensatorgleichung ergibt sich, wieviel Ladungsträger pro beleuchteter Fläche vorhanden sind. Es wird also eine Flächenladungsträgerdichte beschrieben. Die TRMC-Signale sind jedoch proportional zur Volumenladungsträgerdichte. Deshalb ist Δn eine Volumenladungsträgerdichte, die in Gleichung 6.13 durch Multiplikation mit der effektiven Schichtdicke d_{eff} auf eine Flächenladungsträgerdichte umgerechnet werden muss. Die effektive Schichtdicke d_{eff} entspricht bei der ZnO-Nanostangen-Schicht ihrer Länge, multipliziert mit dem relativen Anteil der Substratfläche, die mit Nanostangen bedeckt ist. Aus den REM-Aufnahmen in Abb. 4.1 folgt, dass die effektive Schichtdicke bei den ZnO-Nanostangenelektroden etwa $5 \cdot 10^{-5}$ cm beträgt.

Weil die zeitliche Änderung der Überschussladungsträgerdichte $\Delta n(t)$ proportional zum Rekombinationsstrom j ist, gilt vorzeichenrichtig auch:

$$\frac{d\Delta n(t)}{dt} = -\frac{j}{q} \quad (6.14)$$

Aus den Gleichungen 6.12 bis 6.14 folgt dann die Differentialgleichung für den zeitlichen Verlauf der Überschussladungsträgerdichte $\Delta n(t)$:

$$\frac{d\Delta n(t)}{dt} = -\frac{q^2 k_e c_{Ox} d_{eff} n_{s0}}{kT \cdot C} \Delta n(t) \quad (6.15)$$

Unter der Randbedingung $\Delta n(0) = \Delta n_0$ und mit Gleichung 6.9 ergibt sich folgende Lösung:

$$\Delta n(t) = \Delta n_0 \exp \left[-\frac{q^2 k_e c_{Ox} d_{eff} n_0 \exp \left(-\frac{q}{kT} V_{b0} \right)}{kT \cdot C} \cdot t \right] \quad (6.16)$$

Rekombination mit oxidierten Redoxionen bei hohen Anregungsdichten

Bei den TRMC-Experimenten in dieser Arbeit wurden hohe Anregungsdichten verwendet. In Abschnitt 6.3.1 wurde bereits diskutiert, dass sich dadurch die Proben aufladen und sich eine quasistationäre Photospannung V_{Photo} einstellt. Für die höchsten bei der TRMC-Messung be-

nutzten Photonenflüsse ($8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) kann V_{Photo} aus Abb. 6.10 zu etwa 600 mV extrapoliert werden. Bei dieser Photospannung beträgt die aus Abb. 5.11 abgeschätzte Kapazität C etwa $5 \cdot 10^{-5} \text{ F/cm}^2$, bei einer etwa 10-fachen Oberflächenvergrößerung durch die Nanostangen. Mit $d_{eff} \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$ ergibt sich dann aus Gleichung 6.13 eine Dichte von injizierten Ladungsträgern von etwa 10^{18} cm^{-3} . Damit ist die Dichte der injizierten Ladungsträger in etwa so groß wie die Dunkelladungsträgerdichte n_0 bei sauerstoffgetemperten ZnO-Nanostangen. Streng genommen stellt sich deshalb eine quasistationäre Dunkelladungsträgerdichte \tilde{n}_0 ein. Der Unterschied von \tilde{n}_0 und n_0 entspricht jedoch maximal einer Verdopplung, so dass in guter Näherung weiterhin $\tilde{n}_0 \approx n_0$ angenommen werden kann.

Einen wesentlich stärkeren Einfluss auf die für die Rekombinationsströme entscheidende Grenzflächendichte der Elektronen n_s hat, wie bei kleinen Anregungsdichten, die Spannungserhöhung. Die gesamte Photospannung besteht dabei aus einem quasistationären Term V_{Photo} und einem zeitabhängigen Term ΔV (vgl. Abb. 6.10). Gleichungen 6.9 und 6.10 gehen deshalb über in:

$$n_s = n_0 \exp \left[-\frac{q}{kT} (V_{b_0} - V_{Photo} - \Delta V) \right] \quad (6.17)$$

Analog zu der Aufteilung der Photospannung in einen quasistationären und einen zeitabhängigen Teil, wird im Folgenden auch die Überschussladungsträgerdichte Δn als der Unterschied der Ladungsträgerdichte zur quasistationären Gleichgewichtsladungsträgerdichte bezeichnet. Sofern ΔV klein ist, ergibt sich dann aus den Gleichungen 6.16 und 6.17 der zeitliche Verlauf der Überschussladungsträgerdichte $\Delta n(t)$ in den ZnO-Nanostangen:

$$\Delta n(t) = \Delta n_0 \exp \left[-\frac{q^2 k_e c_{Ox} d_{eff} n_0 \exp \left(-\frac{q}{kT} (V_{b_0} - V_{Photo}) \right)}{kT \cdot C} \cdot t \right] \quad (6.18)$$

Die Bedingung, dass ΔV klein ist, ist für die meisten hier durchgeführten Messungen erfüllt, weil die Rekombination mit den oxidierten Redoxionen erst signifikant wird, wenn bereits ein Großteil der Ladungsträger mit den Farbstoffen rekombiniert ist. Das für die Redoxionenrekombination relevante ΔV entspricht dem Spannungsunterschied zur quasistationären Photospannung, der etwa $500 \mu\text{s}$ nach der Pulsanregung noch besteht. Das sind nach Abb. 6.10 wenige mV bis wenige 10 mV. Das bedeutet, dass die Redoxionenrekombination auch bei den hohen Anregungsdichten gut durch die Kleinsignalnäherung beschrieben werden kann. Wichtig ist jedoch, die sich einstellende quasistationäre Photospannung zusätzlich zu berücksichtigen.

Rekombination mit oxidiertem Farbstoff bei hohen Anregungsdichten

Bei der Rekombination der Überschussladungsträger mit dem oxidierten Farbstoff ist sowohl $\Delta n(t)$ als auch die Konzentration der oxidierten Farbstoffe $c_d(t)$ zeitabhängig. Die quasistationäre Aufladung spielt auch bei der Farbstoffrekombination eine wesentliche Rolle, weil sie die Ladungsträgerdichte an der Metalloxid-Farbstoff-Grenzfläche wesentlich beeinflusst. Für die Änderung der Überschussladungsträgerdichte gilt dann analog zu Gleichung 6.15:

$$\frac{d\Delta n(t)}{dt} = -k_d n_0 \exp\left(-\frac{q}{kT}(V_{b_0} - V_{Photo})\right) \exp\left(\frac{q^2 d_{eff} \Delta n(t)}{kT \cdot C}\right) c_d(t) \quad (6.19)$$

Hierbei ist k_d eine Ratenkonstante für die Rekombination mit dem oxidierten Farbstoff. Die Herleitung von Gleichung 6.19 erfolgt analog zur Herleitung der Differentialgleichung für die Redoxionenrekombination. Bei der Farbstoffrekombination tritt jedoch kein anodischer Gegenstrom auf. Weil die Farbstoffrekombination direkt nach bzw. bereits während der Pulsanregung auftritt (vgl. nachfolgenden Abschnitt), ist ΔV wesentlich größer als für die Rekombination mit den Redoxionen. Aus Abb. 6.10b folgt, dass ΔV direkt nach der Pulsanregung einige 10 mV bis 100 mV besitzt. Deshalb ist die Näherung des Exponentialterms in Gleichung 6.19 durch die Taylorentwicklung für die Farbstoffrekombination nicht gültig.

Wie bereits erwähnt und in Abb. 6.3.2 dargestellt, konkurriert die Farbstoffrekombination mit der Regeneration des Farbstoffs durch die reduzierten Redoxionen, die in der Konzentration c_{Red} vorliegen. Die Konzentrationsänderung des oxidierten Farbstoffs $c_d(t)$ lässt sich deshalb durch diese beiden gekoppelten Prozesse beschreiben:

$$\frac{dc_d(t)}{dt} = \frac{d\Delta n(t)}{dt} - k_{reg} c_{Red} c_d(t) \quad (6.20)$$

Zur Lösung des Gleichungssystem aus den Gleichungen 6.19 und 6.20 gilt die Anfangsbedingung $\Delta n(0) = c_d(0)$, weil initial genau gleich viele Überschusselektronen im ZnO erzeugt, wie Farbstoffmoleküle oxidiert werden. Mögliche Rekombinationsprozesse unterhalb der experimentellen Zeitaufösung sind nur jene zwischen Überschussladungsträgern und oxidiertem Farbstoff, so dass Δn und c_d gleichstark abnehmen und die Anfangsbedingung auch innerhalb der Zeitaufösung erfüllt ist. Wegen der starken Kopplung des Rekombinations- und Regenerationsprozesses und der auftretenden Nichtlinearitäten lässt sich die Lösung des Differentialgleichungssystem allerdings nur numerisch ermitteln.

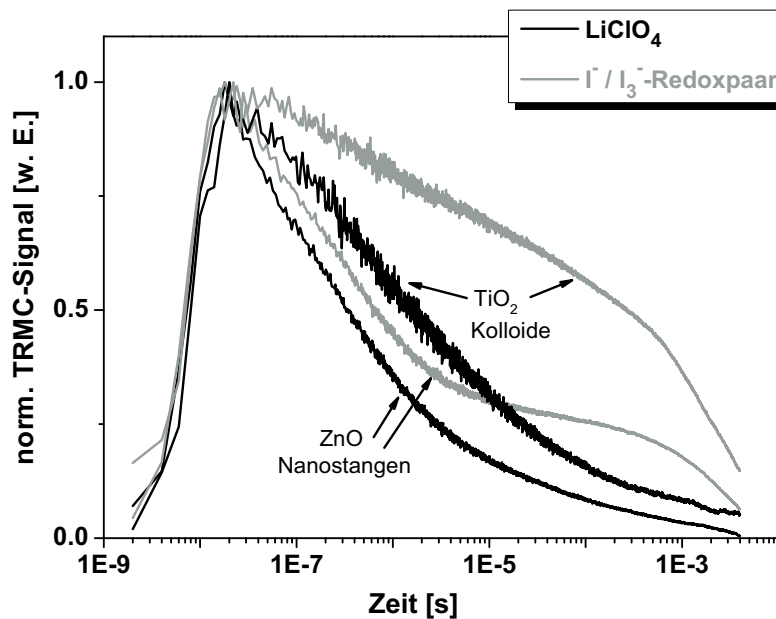


Abbildung 6.14.: Normalisiertes TRMC-Signal von farbstoffsensibilisierten ZnO-Nanostangen bzw. TiO₂-Nanokolloiden im Elektrolyten mit und ohne Redoxpaar. Der Photonenfluss ist $8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$.

6.3.3. Regeneration und Rückrekombination mit angeregtem Farbstoff

In Abb. 6.14 ist das Abklingen des TRMC-Signals an farbstoffsensibilisierten ZnO-Nanostangen und an TiO₂-Nanokolloiden gezeigt. Beide Metalloxydstrukturen wurden sowohl in Elektrolyten mit I⁻/I₃⁻-Redoxpaar als auch nur mit Leitsalz untersucht.

Betrachten wir zunächst das Abklingen des TRMC-Signals an den Proben ohne Gegenwart eines Redoxpaars. Hier können die oxidierten Farbstoffmoleküle nicht durch ein Redoxpaar regeneriert werden, gleichzeitig ist aber auch keine Rekombination mit den Redoxionen möglich. Der einzige Rekombinationsprozess ist deshalb die Rückreaktion der Überschussladungsträger aus den ZnO-Nanostangen mit den oxidierten Farbstoffmolekülen.

Das in Abb. 6.14 dargestellte Abklingen des TRMC-Signals ist nicht mono- oder biexponentiell. Deshalb wird die Halbwertszeit $t_{1/2}$, bei der das TRMC-Signal nur noch 50 % seiner Anfangsamplitude besitzt, als Vergleichsgröße für das Abklingverhalten eingeführt. Aus Abb. 6.14 lässt sich erkennen, dass die Halbwertszeit für die Rekombination mit dem oxidierten Farbstoff mit einer TiO₂-Nanokolloidelektrode wenige μs beträgt. Das ist vergleichbar mit den Ergebnissen aus Messungen an farbstoffsensibilisierten TiO₂-Nanokolloiden, die von Montanari et al. [120] mit transientser Absorption bei einer Vorwärtsspannung von 400 mV durchgeführt wurden. Diese Vorwärtsspannung ist also etwa so groß, wie die quasistationäre Photospannung in den TRMC-Experimenten (vgl. Abschnitt 6.3.1). Abb. 6.14 zeigt weiter, dass bei ZnO-Nanostangen

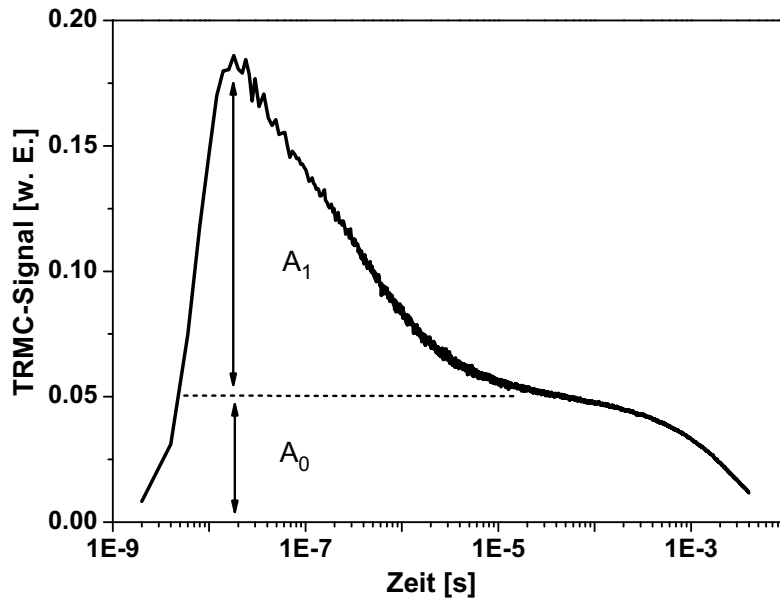


Abbildung 6.15.: Generelles Abklingverhalten des TRMC-Signals an farbstoffsensibilisierten ZnO-Nanostangen in Kontakt mit einem Redoxelektrolyt. Der Betrag der Signalverringerng durch den schnellen Prozess ist A_1 und die durch den langsamen ist A_0 .

ohne Redoxpaar die Halbwertszeit des TRMC-Abklingens etwa eine Größenordnung kleiner als mit TiO_2 -Nanokolloiden ist, was auf eine höhere Rekombinationsrate hindeutet.

Im Vergleich zu den Untersuchungen ohne Redoxpaar ändert sich das Abklingverhalten deutlich bei Anwesenheit des I^-/I_3^- -Redoxpaars. In Abb. 6.14 verlängert sich die Halbwertszeit mit Redoxpaar bei den TiO_2 -Nanokolloidelektroden auf etwa eine Millisekunde im Unterschied zu nur wenigen Mikrosekunden ohne Redoxpaar. Verantwortlich für diese um fast drei Größenordnungen langsamere Rekombinationsrate ist die schnelle Reduktion der Farbstoffmoleküle durch das Redoxpaar. Aus der Literatur ist die Zeit für die Regeneration (also für die Reduktion) des Farbstoffes mit 10 ns angegeben [1], so dass innerhalb der experimentellen Zeitaufösung von 10 ns nur bereits regenerierte Farbstoffmoleküle vorliegen. Ein Rekombinationsprozess mit den oxidierten Farbstoffmolekülen an TiO_2 -Nanokolloidelektroden kann mit den TRMC-Messungen also nicht beobachtet werden.

Im Gegensatz zum Abklingverhalten der Ladungsträger an TiO_2 -Nanokolloiden zeigt das TRMC-Signal bei ZnO-Nanostangen mit I^-/I_3^- -Redoxpaar in Abb. 6.14 zwei deutlich unterschiedliche Zeitkonstanten. Das Abklingverhalten lässt sich in einen ersten schnellen Abfall im μs -Zeitbereich mit der Amplitude A_1 und einen zweiten Abfall im ms-Zeitbereich der Amplitude A_0 separieren. Schematisch ist das in Abb. 6.15 dargestellt. Dieses Abklingverhalten kann prin-

ziell zwei voneinander verschiedene mögliche Ursachen haben. Die erste Möglichkeit ist, dass das erste Abklingen wie im Fall ohne Redoxpaar von der Rekombination mit dem oxidierten Farbstoff stammt und der zweite Abfall durch Rekombination mit den oxidierten Redoxionen entsteht. Die zweite Möglichkeit ist eine mehrstufige Rekombination mit den oxidierten I_3^- -Redoxionen. Das heißt, die Rekombination mit den Redoxionen ist initial schnell, wird dann aber durch Verarmung der oxidierten Ionen an der ZnO-Elektrolyt-Grenzfläche limitiert, so dass die kleine Zeitkonstante durch den Nachlieferungsprozess der Ionen bestimmt ist.

Diese zweite Möglichkeit ist schon deshalb unwahrscheinlich, weil nicht zu erwarten ist, dass die Reduktionskinetik der I_3^- -Ionen im Kontakt mit ZnO-Nanostangen um Größenordnungen schneller ist als im Kontakt mit den TiO_2 -Nanokolloiden. Auch die Diffusion von I_3^- -Ionen sollte in der Nanostangenstruktur eher schneller als in der Kolloidstruktur sein, so dass eine Transportlimitierung ebenfalls unwahrscheinlich ist.

Endgültig ausschließen lässt sich die Möglichkeit der Ionenverarmung dann durch die Intensitätsabhängigkeit des TRMC-Abklingens, die in Abb. 6.16 dargestellt ist. Für die Verarmung der Redoxionen wird in erster Näherung die gleiche Anzahl von Überschusselektronen aus dem ZnO rekombinieren müssen. Das bedeutet, dass der relative Anteil der rekombinierenden Überschussladungsträger mit höherer injizierter Überschussladungsträgerdichte geringer werden sollte. In dem Fall müsste auch der erste Abfall des TRMC-Signals weniger stark ausgeprägt sein, wenn die Lichtintensität erhöht wird. Die Amplitude A_1 in Abb. 6.15 sollte also mit höheren Anregungsdichten kleiner werden. In Abb. 6.16 ist jedoch genau das Gegenteil zu beobachten, nämlich dass A_1 mit höheren Anregungsdichten zunimmt. Eine Verarmung der Redoxionen kann folglich nicht die Ursache für die zwei stark verschiedenen Zeitkonstanten im Abklingprozess der Ladungsträger in der ZnO-Nanostangenelektrode sein.

Es bleibt also die erste Möglichkeit, nämlich dass die schnelle Zeitkonstante dem Rekombinationsprozess der Elektronen mit dem oxidierten Farbstoff und die langsame dem mit den Redoxionen zugeordnet wird. In dem Fall rekombinieren die Überschussladungsträger in den ZnO-Nanostangen zunächst mit dem Farbstoff, der jedoch zusätzlich durch die reduzierten Redoxionen regeneriert wird. Nach einigen Mikrosekunden sind alle oxidierten Farbstoffmoleküle regeneriert, so dass die Farbstoffrekombination aus Mangel an Rekombinationspartnern zum Eerliegen kommt.

Das Verhalten der Farbstoffrekombination wird also durch den Rekombinations- und den Regenerationsprozess bestimmt. Die Konkurrenz zwischen diesen beiden Prozessen wurde bereits in Abschnitt 6.3.2 diskutiert und durch das Differentialgleichungssystem mit den Gleichungen

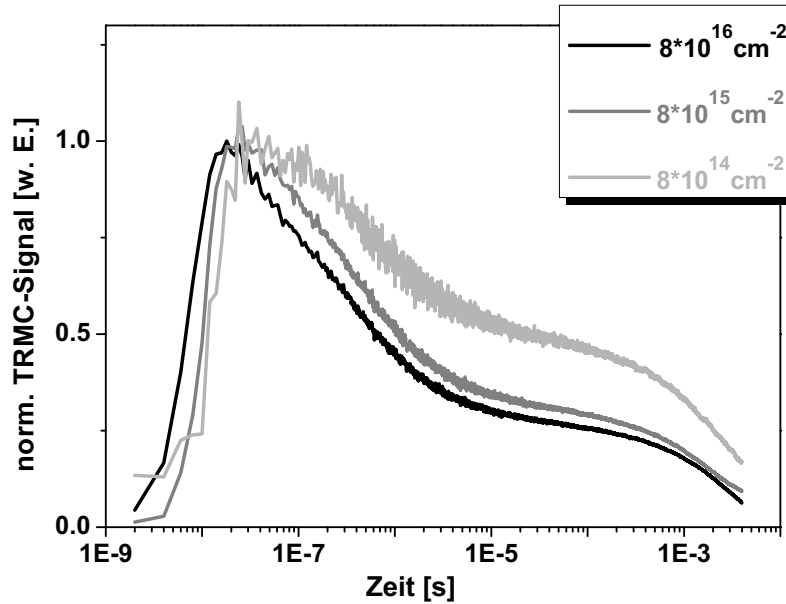


Abbildung 6.16.: Normalisiertes TRMC-Signal von farbstoffsensibilisierten ZnO-Nanostangen mit I^-/I_3^- -Elektrolyt bei Variation des Photonenflusses.

$\Delta n(0)$	V_{Photo}	C
$2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	400 mV	$20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$
$8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	460 mV	$27 \mu\text{F}/\text{cm}^2$
$2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	520 mV	$45 \mu\text{F}/\text{cm}^2$

Tabelle 6.2.: Intensitätsabhängige Parameter für die Simulation der zeitabhängigen Überschussladungsträgerkonzentration $\Delta n(t)$ in Abb. 6.17.

6.19 und 6.20 ausgedrückt. In Abb. 6.17 ist die numerisch berechnete Lösung dieses Differentialgleichungssystems dargestellt. Die Rechnungen wurden mit dem Mathematikprogramm *Mathematica* [121] durchgeführt. Für die Rechnung wurde eine Gleichgewichtsbandverbiegung V_{b_0} von 0,8 V angenommen und die weiteren Parameter sind in Tabelle 6.2 und Abb. 6.17 angegeben. Die quasistationären Photospannungen V_{Photo} in Tabelle 6.2 wurden für Photonendichten von $1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ und $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ aus Abb. 6.10a extrapoliert. Die Kapazitäten C wurden aus Abb. 5.11 in Abschnitt 5.3 abgeschätzt und auf die beleuchtete Zellfläche umgerechnet. Die initiale Überschussladungsträgerdichte wurde aus der Peakhöhe ΔV in Anlehnung an Abb. 6.10b nach Gleichung 6.13 berechnet. Die in der Simulation verwendeten Ratenkonstanten der Rekombination (k_d) und der Regeneration (k_{reg}) wurden frei gewählt. Die Simulation stellt daher keine exakte Nachbildung des realen Abklingverhalten dar, sondern kann lediglich das prinzipielle Verhalten der Farbstoffrekombination und -regeneration erklären. Das Ergebnis

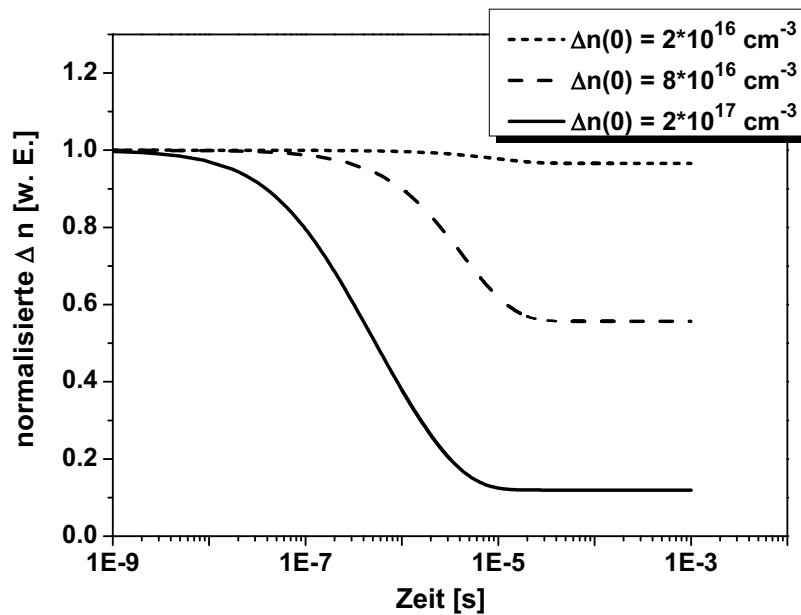


Abbildung 6.17.: Simulierte normalisierte zeitabhängige Überschussladungsträgerkonzentration $\Delta n(t)$ im Metalloxid bei Variation der Anregungsdichte $\Delta n(0)$. Simulationsparameter: $V_{b_0} = 800 \text{ mV}$, $k_e = 5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$, $k_d = 10^{-6} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$, $c_{Red} = 1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $c_d(0) = \Delta n(0)$. Siehe Tabelle 6.2 für V_{Photo} und C .

der Simulationsrechnungen in Abb. 6.17 zeigt, dass mit zunehmender initialer Überschussladungsträgerdichte die Amplitude A_1 größer wird. Dieses Intensitätsverhalten stimmt mit den experimentellen Ergebnissen in Abb. 6.16 überein. Da zusätzlich auch die Zeitkonstante des ersten Abklingens in Abb. 6.14 mit Redoxpaar ähnlich der Zeitkonstante der Farbstoffrekombination ohne Redoxpaar ist, kann das erste Abklingen sehr wahrscheinlich der Rekombination mit den oxidierten Farbstoffmolekülen zugeordnet werden.

Der Grund für die erhöhte Farbstoffrekombination mit ZnO-Nanostangen liegt zum einen an der etwa 10 mal größeren Rekombinationsrate mit dem Farbstoff als bei TiO_2 -Nanokolloiden (vgl. Abb. 6.14, ohne Redoxpaar). Auf der anderen Seite zeigt Abb. 6.14 auch, dass die Regeneration durch das Redoxpaar bei ZnO-Nanostangen im μs -Zeitbereich erfolgt und damit 1-2 Größenordnungen langsamer als bei TiO_2 -Nanokolloiden ist.

Die Verwendung eines $\text{Me}_2\text{Fc}^{0/+}$ -Redoxpaares mit einer farbstoffsensibilisierten ZnO-Nanostangenelektrode zeigt in Abb. 6.18 prinzipiell ein ähnliches Rekombinationsverhalten. Die Rekombination kann wie mit einem I^-/I_3^- -Redoxpaar in eine schnelle Farbstoffrekombination und eine langsame Rekombination mit den Redoxionen unterteilt werden. Auch die Zeitbereiche der Rekombinationsprozesse sind für die beiden verschiedenen Redoxpaare ähnlich. Allerdings zeigt das $\text{Me}_2\text{Fc}^{0/+}$ -Redoxpaar in Abb. 6.18 eine wesentlich geringere Farbstoffrekombination der

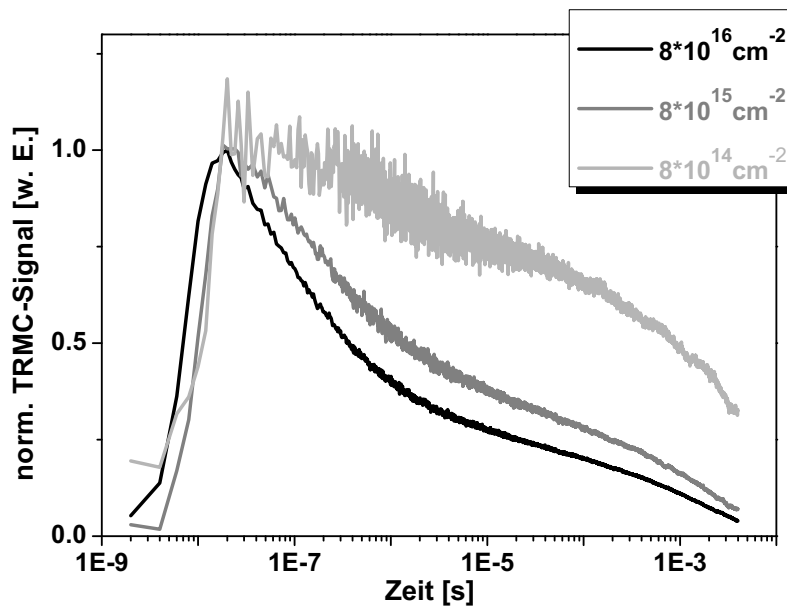


Abbildung 6.18.: Normalisiertes TRMC-Signal von farbstoffsensibilisierten ZnO-Nanostangen mit $\text{Me}_2\text{Fc}^{+/0}$ -Elektrolyt bei Variation des Photonenflusses.

Überschussladungsträger als das I^-/I_3^- -Redoxpaar in Abb. 6.16, sofern geringe Anregungsdichten verwendet werden. Hingegen ist der Rekombinationsprozess mit den Redoxionen geringfügig schneller. Auf den Rekombinationsprozess mit den Redoxionen wird im nächsten Abschnitt ausführlich eingegangen.

6.3.4. Rekombination mit dem $\text{Me}_2\text{Fc}^{0/+}$ -Redoxpaar

Im vorhergehenden Abschnitt wurde gezeigt, dass der schnelle Abfall des TRMC-Signals von der Rekombination mit dem oxidierten Farbstoff stammt und der langsamere Abfall dem Rekombinationsprozess mit den oxidierten Redoxionen zugeordnet werden kann. In diesem Abschnitt soll nun die Rekombination mit den oxidierten Redoxionen näher untersucht werden. Damit die Rekombination dabei nicht durch die Kinetik des Redoxsystems limitiert ist (wie beim I^-/I_3^- -Redoxsystem [115]), wurde für diese Untersuchungen ein Dimethylferrocen/Dimethylferrocenium-Redoxpaar ($\text{Me}_2\text{Fc}^{0/+}$) gewählt, das für einen schnellen Ladungsaustausch bekannt ist [96]. Außerdem ist dessen Redoxpotential mit 215 mV dem des I^-/I_3^- -Redoxsystems sehr ähnlich, so dass eine Farbstoffregeneration möglich ist. Das $\text{Me}_2\text{Fc}^{0/+}$ -Redoxpaar wurde in Propylencarbonat gelöst, in dem es über den Messzeitraum stabil ist.

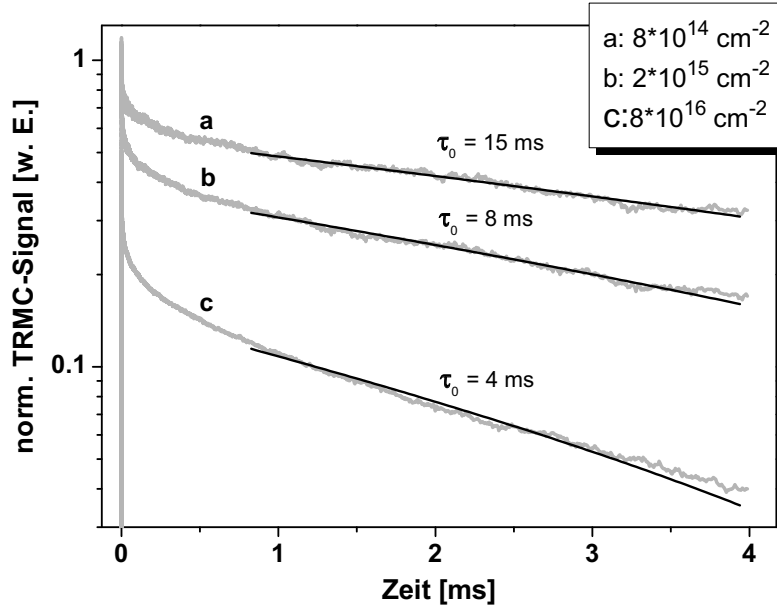


Abbildung 6.19.: TRMC-Signal von farbstoffsensibilisierten, sauerstoffgetemperten ZnO-Nanostangen aus AcOH-Lösung bei verschiedenen Photonendichten (in $\text{Me}_2\text{Fc}^{0/+}$ -Elektrolyt, $c_{\text{Ox}}=c_{\text{Red}}=10$ mmol/l). Die schwarzen Linien im ms-Zeitbereich sind die Fits nach Gleichung 6.21 an die TRMC-Messwerte.

Bestimmung der Rekombinations-Zeitkonstante

Abb. 6.18 zeigt, dass der zweite Abfall ebenso wie beim I^-/I_3^- -Redoxpaar auch beim $\text{Me}_2\text{Fc}^{0/+}$ -Redoxpaar im ms-Zeitbereich liegt. In diesem Zeitbereich wird das Abklingen der Probe allerdings durch den Hochpassfilter des TRMC-Messaufbaus überlagert. Die Zeitkonstante des Hochpassfilters ist aber bekannt ($\tau_{\text{RC}} = 13.5$ ms) und das gemessene Signal kann an folgende Funktion gefittet werden (siehe Anhang A), so dass sich daraus die Zeitkonstante τ_0 des rekombinationsbedingten Abklingens bestimmen lässt.

$$f(t) = A_0 \cdot \frac{-\tau_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{RC}}}\right) + \tau_{\text{RC}} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right)}{\tau_{\text{RC}} - \tau_0} \quad (6.21)$$

In Gleichung 6.21 wird angenommen, dass sich das Abklingen durch den Rekombinationsprozess mit der Exponentialfunktion $A_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_0}}$ beschreiben lässt. Dies entspricht der Herleitung für das Rekombinationsverhalten von Überschussladungsträgern des ZnO mit oxidierten Redoxionen in Abschnitt 6.3.2. Ein Koeffizientenvergleich mit Gleichung 6.18 liefert für τ_0 folgende Beziehung zu den Parametern des Metalloxid-Elektrolyt-Kontakts:

$$\tau_0 = \frac{kT \cdot C}{q^2 k_e c_{\text{Ox}} d_{\text{eff}} n_0 \exp\left(-\frac{q}{kT} (V_{\text{b0}} - V_{\text{Photo}})\right)} \quad (6.22)$$

In Abb. 6.19 sind Fits von Gleichung 6.21 an das ms-Abklingen der TRMC-Signale gezeigt, aus denen hervorgeht, dass sich das Abklingverhalten gut durch Gleichung 6.21 beschreiben lässt. Deshalb wird Gleichung 6.21 nachfolgend für die Bestimmung von τ_0 aus dem TRMC-Abklingverhalten verwendet.

Bei hohen Anregungsdichten ($8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) weicht der Fit in Abb. 6.19 von den experimentellen Werten ab. Der Grund dafür ist, dass die Beschreibung des Abklingens von Überschussladungsträgern durch die Exponentialfunktion $A_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_0}}$ nur für kleine Störungen gilt (vgl. Abschnitt 6.3.2). Bei einer in Abb. 6.19 gezeigten Anregungsdichte von $8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ist die Störung bereits so groß, dass die Näherung durch das exponentielle Abklingverhalten nicht mehr erfüllt ist.

Intensitätsabhängigkeit der Zeitkonstanten

In Abschnitt 6.3.1 wurde gezeigt, dass die Erhöhung des Photonenflusses die quasistationäre Photospannung V_{Photo} erhöht. Nach Gleichung 6.22 verursacht die Spannungserhöhung eine Verringerung der Zeitkonstante, weil der Exponentialterm im Nenner von Gleichung 6.22 wächst. Prinzipiell hängt jedoch auch die Kapazität in Gleichung 6.22 von V_{Photo} ab. Im Fall einer reinen Raumladungskapazität verhält sich die Kapazität C zur quasistationären Photospannung V_{Photo} entsprechend Gleichung 5.2, was im wesentlichen einer Wurzelbeziehung entspricht. Der Anstieg der Raumladungskapazität mit V_{Photo} ist damit im Vergleich zum exponentiellen Anstieg des Nenners in Gleichung 6.22 vernachlässigbar klein. Die Ergebnisse in Abschnitt 5.3 zeigen jedoch, dass C keine reine Raumladungskapazität ist, sondern in Vorwärtsrichtung ebenfalls exponentiell mit der Spannung ansteigt. Der Exponentialfaktor von C ist allerdings um eine Größenordnung kleiner als q/kT (vgl. Abschnitt 5.3.2), so dass die Kapazitätzunahme wesentlich kleiner als die Zunahme des Nenners in Gleichung 6.22 ist und in guter Näherung ebenfalls vernachlässigt werden darf.

Werden alle spannungsunabhängigen Größen aus Gleichung 6.22 in einer Konstanten κ zusammengefasst, dann ergibt sich für τ_0 :

$$\tau_0 = \kappa \cdot \exp\left(\frac{q}{kT} V_{Photo}\right) \quad (6.23)$$

Die Intensitätsabhängigkeit der quasistationären Photospannung wird in Abschnitt 6.3.1 durch Gleichung 6.4 ausgedrückt. Damit ergibt sich dann:

$$\tau_0 = \kappa \cdot \exp\left[\frac{q}{kT} \gamma \ln\left(\frac{I}{I_0}\right)\right] \quad (6.24)$$

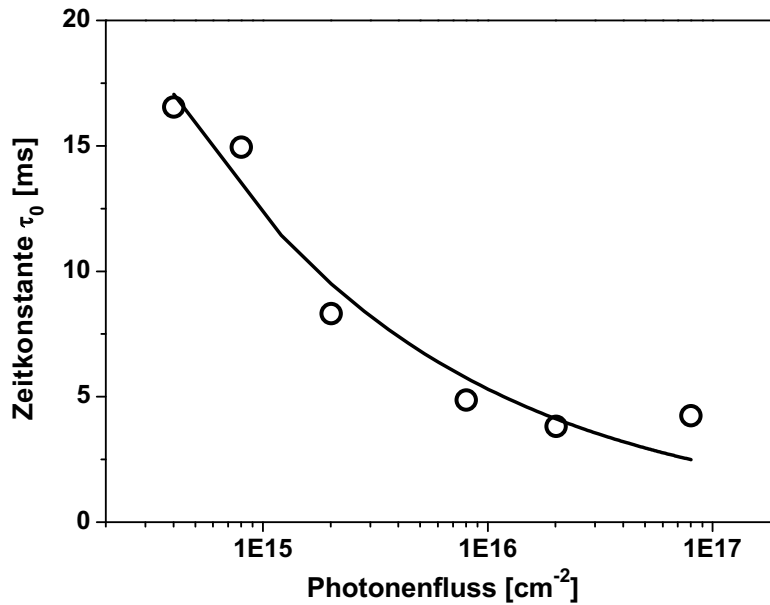


Abbildung 6.20.: Abhängigkeit der Zeitkonstanten von der Anregungsdichte an farbstoffsensibilisierten ZnO-Nanostangen (aus AcOH-Lösung) in Kontakt mit dem Me₂Fc0/+/-Redoxelektrolyten (10 mmol/l). Die Kreise sind die Messwerte und die durchgezogene Linie ein Fit nach Gleichung 6.24.

Abb. 6.20 zeigt, dass die aus den TRMC-Messungen bestimmte Zeitkonstante τ_0 mit zunehmender Anregungsdichte abnimmt und damit also die Rekombinationsrate mit den oxidierten Redoxionen steigt. In Abb. 6.20 ist zusätzlich ein Fit der experimentell bestimmten intensitätsabhängigen Zeitkonstante an Gleichung 6.24 dargestellt. Aus dem Fit in Abb. 6.20 ergibt sich γ zu etwa 10 mV. Im Hinblick auf die Diskussion in Abschnitt 6.3.1 ist das für γ ein durchaus realistischer Wert. Die Intensitätsabhängigkeit der Zeitkonstanten unterstützt damit das in Abschnitt 6.3.2 entwickelte Modell zur Beschreibung der Rekombination von Überschussladungsträgern aus ZnO-Nanostangen mit oxidierten Redoxionen.

Einfluss der Redoxionenkonzentration und des Redoxpotentials auf die Zeitkonstante

Die Konzentrationen der oxidierten und reduzierten Redoxionen können einen Einfluss auf die Rekombinationsrate haben. Durch die Variation der Redoxionenkonzentration wird c_{Ox} in Gleichung 6.22 verändert. Gleichzeitig wird durch eine Änderung von c_{Ox} aber auch das Redoxpotential variiert, was sich wiederum auf die Bandverbiegung auswirkt. Mit Hilfe der Nernst-Gleichung (Gleichung 2.8) ergibt sich für die Bandverbiegung V_b :

$$V_b = V_{b_0} + \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{c_{Ox}}{c_{Red}} \right) - V_{Photo} \quad (6.25)$$

$c(\text{Me}_2\text{Fc}^+)$	$c(\text{Me}_2\text{Fc}^0)$	Redoxpotential
1 mmol/l	10 mmol/l	156 mV
10 mmol/l	10 mmol/l	215 mV
10 mmol/l	100 mmol/l	156 mV
100 mmol/l	10 mmol/l	274 mV
100 mmol/l	100 mmol/l	215 mV

Tabelle 6.3.: Zusammensetzung der verwendeten Redoxelektrolyten und deren Redoxpotential gegen die Standard-Kalomel-Elektrode. Die $\text{Me}_2\text{Fc}^{0/+}$ -Ionen sind in Propylencarbonat mit 0.2 M LiClO_4 gelöst.

Wobei V_{b_0} die Gleichgewichtsbandverbiegung des Metalloxid-Elektrolyt-Kontakts bei gleicher Konzentration der oxidierten (c_{Ox}) und reduzierten (c_{Red}) Redoxionen sowie $V_{Photo} = 0$ V ist. Werden alle konzentrationsunabhängigen Parameter aus Gleichung 6.22 in einer Konstanten κ_1 zusammengefasst, ergibt sich für die Zeitkonstante τ_0 mit Gleichung 6.25:

$$\tau_0 = \frac{\kappa_1}{c_{Ox}} \cdot \exp \left[- \ln \left(\frac{c_{Ox}}{c_{Red}} \right) \right] = \kappa_1 \cdot c_{Red} \quad (6.26)$$

Da sich c_{Ox} in Gleichung 6.26 rauskürzt, hat eine Änderung von c_{Ox} bei einem idealen Metalloxid-Elektrolyt-Kontakt keinen Einfluss auf die Zeitkonstante. Anschaulich ist der Grund dafür, dass eine Erhöhung der Konzentration der oxidierten Redoxionen immer auch eine Erhöhung des Redoxpotentials bewirkt, die wiederum eine höhere Bandverbiegung verursacht. Konzentrationserhöhung und zusätzliche Bandverbiegung kompensieren sich gerade gegenseitig, so dass die Rekombinationsrate unverändert bleibt. Anders verhält es sich im Fall, für den das Redoxpotential durch gleichzeitige Erhöhung der reduzierten Redoxionen festgehalten wird. Dann sollte die Rekombinationsrate um den Faktor der Konzentrationserhöhung zunehmen.

Die experimentell verwendeten Elektrolyte und ihr Redoxpotential sind in Tabelle 6.3 angegeben. Abb. 6.21 zeigt, dass die Zeitkonstante bei den Elektrolytem mit einem Redoxpotential von 215 mV nur auf etwa die Hälfte zurückgeht wenn die Ionenkonzentration verzehnfacht wird. Das ist wesentlich geringer, als nach Gleichung 6.26 zu erwarten wäre. In Abb. 6.21 sind ebenfalls Variationen des Redoxpotentials bei konstantem c_{Ox} abgebildet. Die Redoxpotentiale wurden durch eine Veränderung von c_{Red} um den Faktor 10 eingestellt. Nach Gleichung 6.26 sollte sich die Zeitkonstante auch dabei um das 10-fache ändern. Die Messdaten zeigen aber lediglich Änderungen im Bereich von einigen 10 %.

Die Messdaten in Abb. 6.21 deuten auf ein Fermi-Level-Pinning an der Oberfläche der ZnO-Nanostangen hin. Beim Fermi-Level-Pinning stellt sich die Bandverbiegung im Metalloxid durch die Besetzung von Oberflächenzuständen ein [122]. Die Bandverbiegung ist deshalb unabhängig

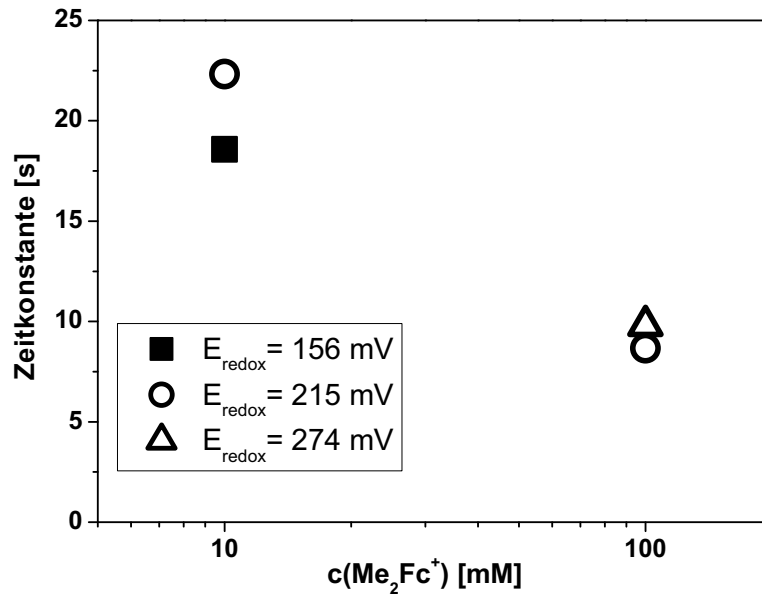


Abbildung 6.21.: ms-Zeitkonstante des TRMC-Abklingens bei Variation von c_{Ox} und festem Redoxpotential oder Variation des Redoxpotentials bei festem c_{Ox} .

vom Redoxpotential des Elektrolyten. Neben dem Fermi-Level-Pinning kann allerdings auch eine Erhöhung der quasistationären Photospannung V_{Photo} (vgl. Abschnitt 6.3.1) der Grund für die nur geringe Änderung der Zeitkonstanten bei einer Variation des Redoxpotentials sein. Bei niedrigerem Redoxpotential nimmt die Höhe der Barriere V_b ab. Wegen der daraus folgenden erhöhten Rekombinationsrate wird sich ein geringeres V_{Photo} einstellen. Nach Gleichung 6.22 verringert dies τ_0 und damit die Rekombinationsrate. Erhöhte Rekombination und dadurch bedingtes Absinken von V_{Photo} konkurrieren miteinander, so dass die Änderung der Rekombinationszeitkonstanten τ_0 deutlich schwächer sein kann als es die Änderung des Redoxpotentials erwarten ließe.

Ein zusätzliches Experiment unterstützt allerdings die Annahme, dass bei dem Kontakt aus ZnO-Nanostangen und Elektrolyt tatsächlich Fermi-Level-Pinning vorliegt. In Abb. 6.22 ist das Verhalten von τ_0 bei konstantem c_{Red} und variiertem c_{Ox} gezeigt. Nach Gleichung 6.26 sollte sich die Rekombinationszeitkonstante τ_0 in diesem Fall nicht verändern, so dass auch V_{Photo} unverändert bliebe. Abb. 6.22 zeigt nun aber, dass τ_0 mit ansteigendem c_{Ox} um etwa den selben Faktor sinkt wie bei den Messungen mit festem Redoxpotential in Abb. 6.21. Das bedeutet, dass die Veränderung des Redoxpotentials keinen Einfluss auf die Rekombinationsrate hat. Es liegt also Fermi-Level-Pinning vor.

Das Fermi-Level-Pinning bewirkt eine Unabhängigkeit der Bandverbiegung des Metalloxids

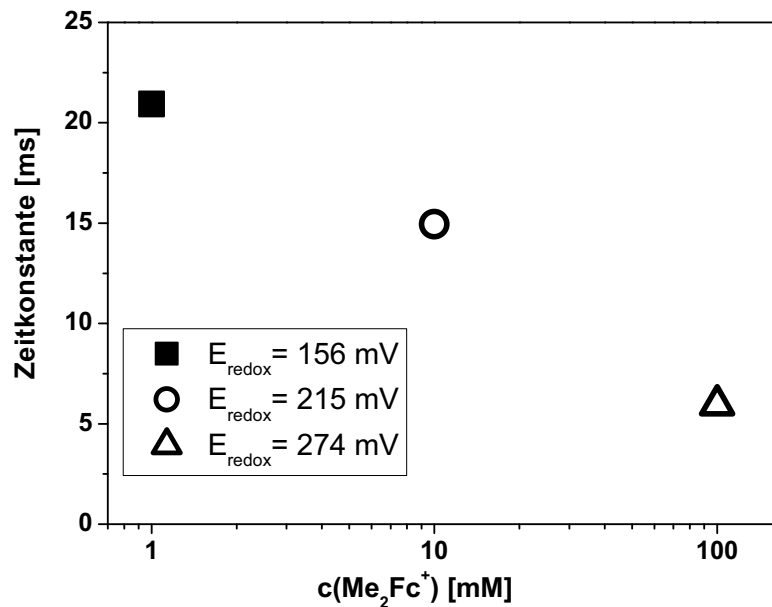


Abbildung 6.22.: ms-Zeitkonstante des TRMC-Abklingens bei Änderung der Me_2Fc^+ -Konzentration und konstanter (10mM) Me_2Fc^0 -Konzentration.

vom Energieniveau seines Kontaktmaterials [122], weil sich die Bandverbiegung des Metalloids durch den Ladungsaustausch mit seiner eigenen Oberfläche einstellt. Wird hingegen eine externe Spannung angelegt, dann ist weiterhin ein gleichrichtendes Verhalten zu beobachten [123]. Die Bandverbiegung im Metalloxid ändert sich also auch bei Fermi-Level-Pinning, da die externe Spannung im wesentlichen über die hochohmige Raumladungszone abfällt. Das bedeutet, dass die Bandverbiegung von der Photospannung beeinflusst wird und deshalb die Spannungsabhängigkeit der Rekombinationsrate auftritt, die im vorhergehenden Abschnitt beschrieben wurde. Für die hier durchgeführten Rekombinationsmessungen heißt das, dass die in Abschnitt 6.3.2 hergeleitete Beziehung für die Rekombination auch bei Fermi-Level-Pinning eine gute Beschreibung ist. Allerdings verläuft der Strompfad nun über die Oberflächenzustände, so dass sich eine veränderte Ratenkonstante einstellt (vgl. Gleichung 2.19 in Abschnitt 2.3.2).

Einfluss der Atmosphäre auf die Zeitkonstante

In Abschnitt 5.3.2 wurde gezeigt, dass durch das Tempern der ZnO-Nanostangen in unterschiedlichen Atmosphären ihre Dunkelladungsträgerdichte n_0 verändert wird. Der Einfluss von n_0 auf die Zeitkonstante τ_0 wird untersucht, indem alle von n_0 unabhängigen Parameter aus Gleichung 6.22 in einer Konstanten κ_2 zusammengefasst werden. Für die Zeitkonstante τ_0 ergibt

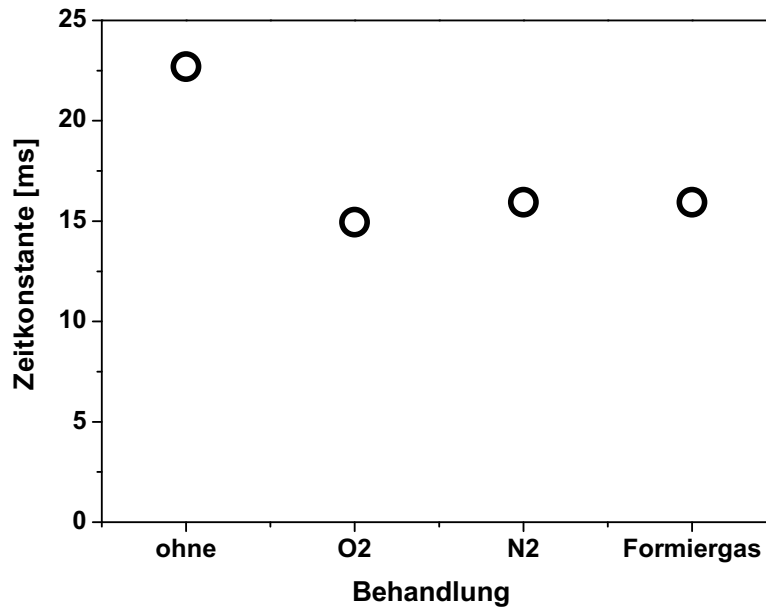


Abbildung 6.23.: Abhängigkeit der ms-Zeitkonstante des TRMC-Abklings von der Nachbehandlung der ZnO-Nanostangen (in $\text{Me}_2\text{Fc}^{0/+}$ -Elektrolyt, $c_{\text{Ox}}=c_{\text{Red}}=10$ mmol/l). Sie wurden in O_2 -, N_2 -, Formiergas-Atmosphäre bei 450°C für eine Stunde bzw. gar nicht getempert. Photonenfluss: $8 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$.

sich dann:

$$\tau_0 = \kappa_2 \cdot \frac{C}{n_0 \exp\left(\frac{q}{kT} V_{b_0}\right)} \quad (6.27)$$

Der Nenner in Gleichung 6.27 wird wegen der Gleichungen 6.8 und 6.9 durch den anodischen Dunkelstrom j_{a_0} bestimmt. Der Strom j_{a_0} ist allerdings nicht nur spannungsunabhängig, sondern wird nach Gleichung 2.17 auch nicht von der Dunkelladungsträgerdichte n_0 beeinflusst. Der Nenner in Gleichung 6.27 ist also konstant bei variierendem n_0 , weil die Erhöhung von n_0 durch die sich gleichzeitig einstellende höhere Gleichgewichtsbandverbiegung V_{b_0} kompensiert wird.

Mit höherem n_0 erhöht sich aber auch die Kapazität C und anders als bei der Intensitätsabhängigkeit von τ_0 wird die Kapazitätsänderung nun nicht durch eine wesentlich stärkere Änderungen im Nenner von Gleichung 6.22 überlagert. Sofern es sich bei der Kapazität C um eine Raumladungskapazität handelt, steigt sie entsprechend Gleichung 5.2 mit der Wurzel der Dunkelladungsträgerdichte n_0 an. [73]: Damit verhält sich auch die Zeitkonstante der Rekombination proportional zur Wurzel der Dunkelladungsträgerdichte.

Die TRMC-Untersuchungen an den badabgeschiedenen ZnO-Nanostangen zeigen in Abb. 6.23 allerdings keine Abhängigkeit von der Temperatmosphäre, ergo von der Dotierung. Lediglich die ungetemperte Probe besitzt eine etwa 30 % höhere Zeitkonstante, was wahrscheinlich auf die in

Kapitel 5 schon vermuteten Oberflächenadsorbate zurückzuführen ist, die zusätzliche elektrochemische Reaktionen hervorrufen. Die Zeitkonstanten der getemperten ZnO-Nanostangen sind unabhängig von der Temperatmosphäre, obwohl die Dunkelladungsträgerdichte von sauerstoff- und formiergasgetemperten ZnO-Nanostangen um fast zwei Größenordnungen (vgl. Abschnitt 5.3.2) variiert. Nach Gleichung 6.27 sollten sich also auch die Rekombinationszeitkonstanten deutlich unterscheiden. Dass die Zeitkonstanten dennoch unverändert bleiben, deutet erneut darauf hin, dass die Kapazität C keine reine Raumladungskapazität ist. Stattdessen wurde bereits in Kapitel 5 beobachtet, dass unter Vorwärtsspannungen, die bei den TRMC-Experimenten in Form der quasistationären Photospannung herrschen, eine zur Raumladungskapazität zusätzliche Kapazität dominant wird. Wenngleich deren Ursprung bisher noch nicht vollständig geklärt ist, belegen die Messungen in Abb. 5.11 jedoch eine nur geringe Abhängigkeit dieser Kapazität von der Dunkelladungsträgerdichte. Nach Gleichung 6.27 bedeutet das, dass sich auch die Zeitkonstanten τ_0 nicht mit der Dunkelladungsträgerdichte ändern.

6.3.5. Vergleich der Rekombination von ZnO-Nanostangen mit TiO₂- und ZnO-Nanokolloiden

In diesem Abschnitt sollen die Rekombinationsprozesse unterschiedlicher Metalloxide und Strukturen miteinander verglichen werden, die typischerweise in Farbstoffsolarzellen eingesetzt werden. Dazu wurde das TRMC-Abklingverhalten an ZnO-Nanostangen, ZnO-Nanokolloiden und TiO₂-Nanokolloiden mit unterschiedlichen Elektrolyten aufgenommen. Das ist in Abb. 6.24 dargestellt. Die verwendeten Elektrolyte waren 0,2 mol/l LiClO₄ gelöst in Propylencarbonat ohne Redoxpaar, mit I⁻/I₃⁻-Redoxpaar und mit Me₂Fc^{0/+}-Redoxpaar mit verschiedenen Konzentrationen der oxidierten Redoxionen.

Bei einem Vergleich der unterschiedlichen Elektrodenstrukturen muss kurz der Einfluss der Anregungsdichte auf die Konzentration der injizierten Ladungsträger betrachtet werden. Wegen der höheren Oberflächenvergrößerung ist die Absorption bei Kolloidelektroden um etwa einen Faktor 10 größer als bei Nanostangen [16]. Berücksichtigt man noch, dass die Kolloide wegen der dichteren Packung mehr Volumen einnehmen, so wird bei gleicher Lichtintensität die Überschussladungsträgerdichte in den Kolloiden etwa fünf Mal so groß sein wie in den Nanostangen. Zunächst soll das Rekombinationsverhalten an TiO₂-Nanokolloiden betrachtet werden. Die TRMC-Signale mit I⁻/I₃⁻- bzw. ohne Redoxpaar sind bereits in Abb. 6.14 gezeigt worden und dienen hier lediglich als Referenz für die langsame Rekombination mit den oxidierten Redoxio-

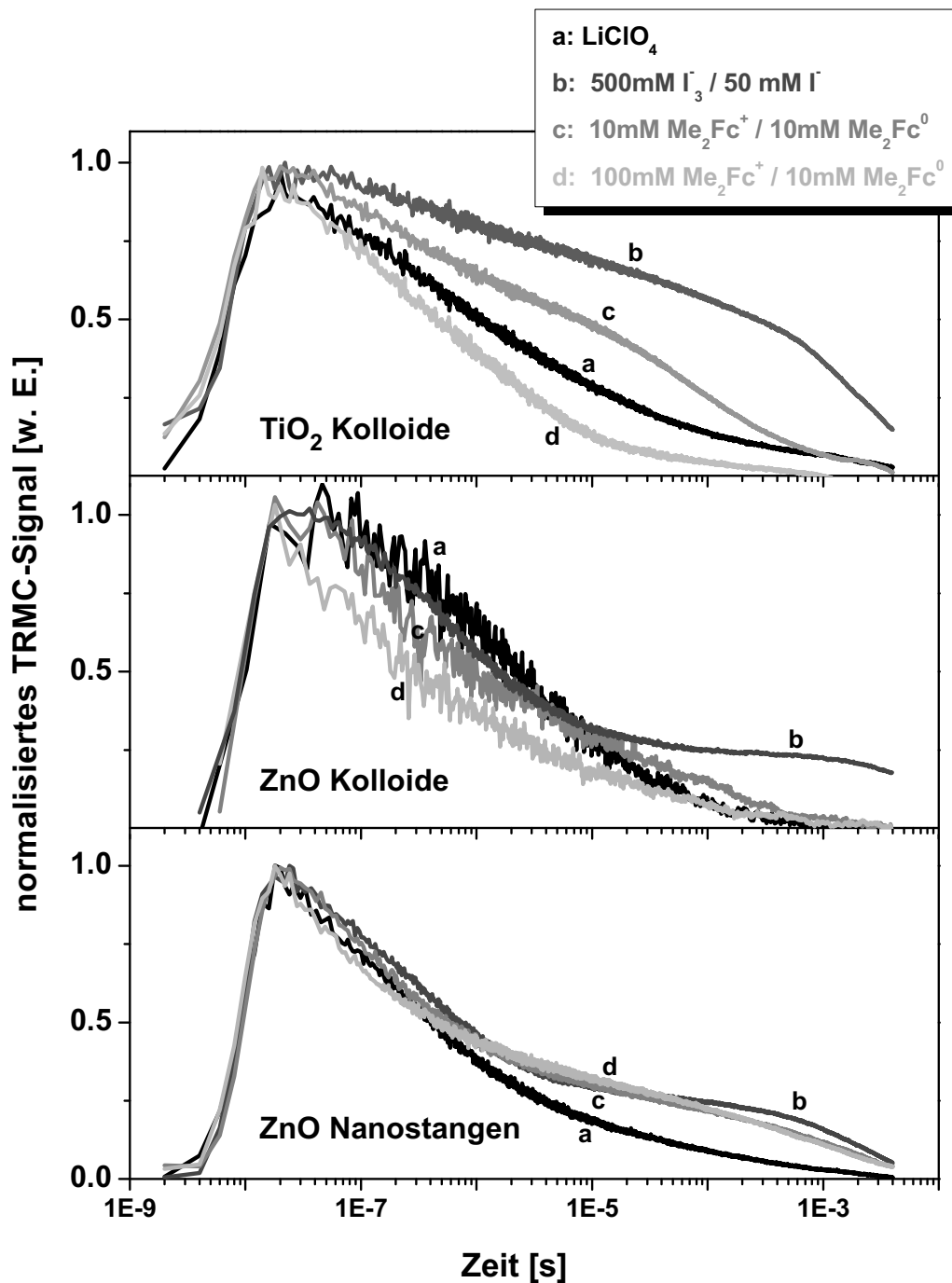


Abbildung 6.24.: Einfluss des Redoxelektrolyten auf das TRMC-Abklingverhalten an verschiedenen farbstoffsensibilisierten Metalloxidschichten. Die Anregungsdichten waren $8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (TiO_2 -Nanokolloide), $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (ZnO -Nanostangen) und $4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (ZnO -Nanokolloide).

Redoxpaar	$t_{1/2}$	$t_{1/2}$	$t_{1/2}$
	TiO ₂ (Kolloide)	ZnO (Kolloide)	ZnO (Stangen)
ohne	$2 \cdot 10^{-6}$ s	$2 \cdot 10^{-6}$ s	$5 \cdot 10^{-7}$ s
50 mM I ⁻ / 500 mM I ₃ ⁻	$3 \cdot 10^{-4}$ s	$2 \cdot 10^{-6}$ s	$9 \cdot 10^{-7}$ s
10 mM Me ₂ Fc ⁰ / 10 mM Me ₂ Fc ⁺	$9 \cdot 10^{-6}$ s	$9 \cdot 10^{-7}$ s	$6 \cdot 10^{-7}$ s
10 mM Me ₂ Fc ⁰ / 100 mM Me ₂ Fc ⁺	$8 \cdot 10^{-7}$ s	$3 \cdot 10^{-7}$ s	$4 \cdot 10^{-7}$ s

Tabelle 6.4.: Halbwertszeiten des TRMC-Signals farbstoffsensibilisierter Metalloxidschichten in Kontakt mit verschiedenen Redoxpaaren. Die Redoxpaare sind gelöst in einem Elektrolyt aus 0.2 M LiClO₄ in Propylencarbonat.

nen bzw. der ausschließlichen Farbstoffrekombination. Da das Abklingverhalten sich für keines der untersuchten Systeme durch einen einfachen mono- oder biexponentiellen Abfall beschreiben lässt, werden auch hier die Halbwertszeiten $t_{1/2}$ verglichen, die in Tabelle 6.4 zusammengefasst sind. Die Halbwertszeit für die Rekombination mit dem oxidierten Farbstoff (ohne Redoxpaar) liegt im Bereich weniger Mikrosekunden, während die Rekombination der TiO₂-Elektronen mit dem langsam zu reduzierenden I⁻/I₃⁻-Redoxpaar eine Halbwertszeit von mehreren 100 μ s besitzt. Eine erhöhte Rekombinationsrate mit den oxidierten Redoxionen ist mit einem Me₂Fc^{0/+}-Redoxpaar zu erwarten, das eine schnelle Reduktionsreaktion besitzt [96]. Tatsächlich ist die Halbwertszeit mit 10 mmol/l oxidiertem Me₂Fc⁺ mehr als eine Größenordnung niedriger als mit dem I⁻/I₃⁻-Redoxpaar. Eine Erhöhung der Me₂Fc⁺-Konzentration auf 100 mmol/l verringert die Halbwertszeit um eine weitere Größenordnung in den sub-Mikrosekunden-Zeitbereich. Mit 100 mmol/l Me₂Fc⁺-Konzentration ist die Rekombination mit dem Redoxpaar also schneller als die Farbstoffrekombination.

Bei den Experimenten in Abb. 6.24 wurde nur die Konzentration der oxidierten Redoxionen variiert und die der reduzierten Ionen konstant gelassen. In Analogie zur Diskussion in Abschnitt 6.3.4 bedeutet das, dass auch bei den TiO₂-Nanokolloidelektroden Fermi-Level-Pinning vorliegt. Dies ist in der Literatur bereits bekannt [124, 125]

Weiterhin lässt sich in Abb. 6.24 an TiO₂-Nanokolloidelektroden beobachten, dass das TRMC-Signal ohne Redoxionen, also bei reiner Farbstoffrekombination, innerhalb der Messzeit nicht vollständig auf null zurückgeht. Dies kann auf tief liegende Traps in den TiO₂-Nanokolloiden zurückgeführt werden, aus denen die injizierten Elektronen nur sehr langsam rekombinieren. Gleiches gilt auch für das langsame TRMC-Abklingen, das der schnellen Rekombination mit dem Me₂Fc^{0/+}-Redoxpaar nachfolgt.

Bei ZnO-Nanokolloiden mit dem I⁻/I₃⁻-Redoxpaar sind im Unterschied zu den Messungen an TiO₂-Kolloiden zwei deutlich voneinander getrennte Zeitbereiche im TRMC-Signal zu beobach-

ten. Wie in der Diskussion zu den ZnO-Nanostangen in den vorhergehenden Abschnitten wird das TRMC-Abklingen im μs -Zeitbereich auch bei ZnO-Nanokolloiden der Rekombination mit dem oxidierten Farbstoff zugeordnet, während das langsame Abklingen im ms-Zeitbereich von der Rekombination mit den oxidierten Redoxionen stammt. Ganz anders ist jedoch der TRMC-Signalverlauf bei ZnO-Nanokolloiden mit dem $\text{Me}_2\text{Fc}^{0/+}$ -Redoxpaar, bei dem nicht mehr zwei, sondern nur noch ein Abfall zu erkennen ist. Die Rekombinationsprozess mit dem Farbstoff scheint sich mit dem der Redoxionen zeitlich zu überlagern, so dass die Rekombination mit den oxidierten Redoxionen eine ähnliche oder kleinere Zeitkonstante hat als die Farbstoffrekombination. Die Halbwertzeiten in Tabelle 6.4 bei ZnO-Nanokolloiden mit $\text{Me}_2\text{Fc}^{0/+}$ -Redoxpaar sind kleiner als ohne das Redoxpaar und nehmen mit zunehmender Konzentration der oxidierten Redoxionen c_{Ox} ab. Weil auch hier die Konzentration der reduzierten Redoxionen unverändert blieb, deutet das wieder auf ein Fermi-Level-Pinning hin. Anders als bei den TiO_2 -Nanokolloiden erhöht sich die Rekombination jedoch nicht um den Faktor der Erhöhung von c_{Ox} . Allerdings wird das Abklingen durch die Farbstoffrekombination überlagert, so dass das TRMC-Signal nicht allein durch eine Änderung von c_{Ox} beeinflusst wird.

Die Rekombinationsprozesse an ZnO-Nanostangen sind in den beiden vorhergehenden Abschnitten bereits ausführlich diskutiert worden. Im Unterschied zum Abklingverhalten an ZnO-Nanokolloiden sind bei den ZnO-Nanostangen unabhängig vom Redoxpaar zwei Abklingbereiche mit deutlich verschiedenen Zeitkonstanten zu erkennen. Der erste schnelle Abfall des TRMC-Signals ist auf die Rekombination mit dem Farbstoff zurückzuführen. Die in Tabelle 6.4 gezeigten Halbwertzeiten resultieren daher von der Farbstoffrekombination und sind deshalb relativ unabhängig vom gewählten Redoxsystem. Der Farbstoff wird dann im μs -Zeitbereich regeneriert, so dass das TRMC-Signal in den nachfolgenden Zeitbereichen langsamer abfällt. Im ms-Zeitbereich dominiert die Rekombination mit den oxidierten Redoxionen das TRMC-Abklingverhalten, also um etwa drei Größenordnungen später als bei den Kolloiden. Die Anregungsdichten für ZnO-Nanokolloide und Nanostangen wurden so gewählt, dass in beiden Metalloxiden in etwa die gleiche Ladungsträgerdichte injiziert wurde. Dennoch ist, aufgrund der etwa 10-fach größeren Oberfläche der Nanokolloide, ihre Rekombinationsrate größer. Der Unterschied der in den TRMC-Messungen beobachteten Rekombinationsraten von Kolloiden und Nanostangen ist jedoch zu groß als dass er sich allein durch den Unterschied der Oberflächen erklären ließe. Es muss also ein zusätzlicher Prozess für die unterschiedlichen Rekombinationsraten verantwortlich sein.

Eine höhere quasistationäre Photospannung bei ZnO-Nanokolloiden als bei ZnO-Nanostangen

ist unwahrscheinlich, weil entsprechend Abb. 6.24 die Ladungsträger aus den Nanokolloiden schneller rekombinieren und deshalb weniger Ladungsträger die Probe aufladen. Möglich ist allerdings, dass die Kolloide tiefe Traps besitzen, die aufgeladen werden. Das könnte eine höhere Aufladung bei den Nanokolloiden verursachen, obwohl das TRMC-Abklingen schneller als bei den ZnO-Nanostangen ist. Das TRMC-Signal der ZnO-Nanokolloide deutet anders als bei den TiO₂-Kolloiden jedoch nicht auf ein Trapping-Verhalten hin. Es kann deshalb zwar nicht völlig ausgeschlossen werden, dass die höhere Rekombinationsrate bei den ZnO-Nanokolloiden von einer höheren quasistationären Photospannung stammt, doch gibt es in diesen Messungen keine Anzeichen dafür.

Eine höhere quasistationäre Photospannung ist offenbar nicht die Ursache für die größeren Rekombinationsraten bei den Nanokolloiden im Vergleich zu den ZnO-Nanostangen. Das bedeutet, dass bei gleicher Photospannung die Rekombinationsrate von Überschusselektronen im Metalloxid mit den Me₂Fc⁺-Redoxionen bei ZnO-Nanostangenelektroden um 2-3 Größenordnungen geringer ist als bei den Nanokolloidelektroden. Im nachfolgenden Abschnitt wird gezeigt, dass dies nicht nur für die dynamischen Messungen gilt, sondern auch bei stationärem Betrieb der Solarzelle.

6.3.6. Bedeutung der dynamischen Messungen für das stationäre Verhalten der Solarzelle

Die dynamisch bestimmten Zeitkonstanten τ_0 der Rekombination mit den Redoxionen beschreiben den Rekombinationsstrom über die Metalloxid-Elektrolyt-Grenzfläche. Dieser Strom setzt sich aus einem faradayschen Strom und einem Verschiebungsstrom zusammen, so dass er von dem RC-Verhalten dieser Grenzfläche abhängt. In den hier durchgeführten dynamischen Messungen werden diese beiden Stromanteile gemessen, während das stationäre Verhalten allein durch den faradayschen Strom bestimmt wird. Der faradaysche Strom über die Grenzfläche wird durch den zur Kapazität C parallelen Ladungstransferwiderstand R_{ZnO} beschrieben (vgl. Abb. 6.5), der sich aus den dynamischen Messungen bestimmen lässt [126]:

$$\tau_0 = C \cdot R_{ZnO} \quad (6.28)$$

Aus dem Vergleich von Gleichung 6.28 mit Gleichung 6.27 folgt, dass R_{ZnO} unabhängig von der Kapazität C ist. Damit hätte eine Erhöhung der Kapazität, durch z.B. höhere Dunkelladungsträgerdichten im Fall einer Raumladungskapazität, zwar einen Einfluss auf die dynamische

Zeitkonstante (vgl. Gleichung 6.27), aber nicht auf die Rekombination in der Solarzelle unter stationären Bedingungen.

Um die stationären Rekombinationseigenschaften der ZnO-Nanostangenelektrode und der Nanokolloidelektroden miteinander zu vergleichen, muss also zunächst diskutiert werden, wie groß die Kapazitäten C in den verschiedenen Systemen sind.

Bei den ladungsträgerverarmten Nanokolloiden kann sich keine Raumladungskapazität ausbilden. Stattdessen wird eine chemische Kapazität [109] beobachtet, die ihren Ursprung in der Besetzung von Oberflächen- und Trap-Zuständen hat. Diese chemische Kapazität bestimmt den dynamischen Ladungstransfer, wie er in Gleichung 6.28 beschrieben ist [126]. Die chemische Kapazität nimmt bei TiO₂-Nanokolloiden Werte zwischen 50-100 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ [127, 128, 129] und bei ZnO-Nanokolloiden von etwa 20 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ [130] unter 0,5 V Vorwärtsspannung an. Damit sind die Kapazitätswerte der Nanokolloidelektrode in der gleichen Größenordnung wie die der ZnO-Nanostangenelektrode (vgl. Abschnitt 5.3.2).

Das bedeutet, dass die dynamisch bestimmten Unterschiede in der Rekombinationsrate sich auch in dem stationären Ladungstransferwiderstand R_{ZnO} widerspiegeln. Also ist bei ZnO-Nanostangen in Kontakt mit einem schnell reduzierenden Me₂Fc^{0/+}-Redoxpaar sowohl die dynamische Rekombinationszeitkonstante τ_0 als auch der stationäre Ladungstransferwiderstand R_{ZnO} um knapp drei Größenordnungen höher als bei ZnO-Nanokolloiden. Das gilt analog für den Ladungstransferwiderstand der TiO₂-Nanokolloidelektrode. In einer Solarzelle ist der Ladungstransferwiderstand für die Rekombination der Überschussladungsträger mit den Redoxionen also wesentlich höher, wenn ZnO-Nanostangen anstelle von Nanokolloiden als Elektrode verwendet werden. Das gilt jedoch nur, wenn die Rekombination nicht ohnehin durch andere Prozesse wie z.B. die langsame Reduktionskinetik eines I⁻/I₃⁻-Redoxpaars limitiert werden. In dem Fall ist die Rekombinationszeitkonstante unabhängig von der Elektrode im ms-Zeitbereich, so dass auch der Ladungstransferwiderstand unabhängig von der gewählten Elektrode ist.

Die Untersuchungen zeigen, dass die ZnO-Nanostangenelektrode vorteilhaft gegenüber einer Nanokolloidelektrode im Hinblick auf die Rekombination mit den Redoxionen ist. Das bedeutet, dass der Grund für die schlechte Solarzellencharakteristik (vgl. Abschnitt 6.1) nicht mit der Redoxionenrekombination zusammenhängt. Stattdessen wird in den TRMC-Messungen eine im Vergleich zu den TiO₂-Nanokolloiden hohe Farbstoffrekombination bei den ZnO-Nanostrukturen beobachtet. Durch diese sinkt das TRMC-Signal und damit die Überschussladungsträgerdichte innerhalb der ersten Mikrosekunden je nach Anregungsdichte auf etwa 50 % der Amplitude ab. Bei TiO₂-Nanokolloiden sinkt die Amplitude hingegen erst im Bereich von Millisekunden auf 50 % ab.

Eine Vergleichende Untersuchung von Farbstoffsolarzellen mit ZnO- und TiO₂-Nanokolloiden

von Quintana et al. [131] zeigt ebenfalls schlechtere Eigenschaften mit der ZnO-Elektrode, die sie mit einer schlechteren Elektroneninjektion ins ZnO und einer ineffizienten Farbstoffregeneration erklären. Untersuchungen an ZnO-Nanokolloiden und Nanostangen zeigen allerdings eine schnelle (sub-ps bzw. wenige ps) Ladungsträgerinjektion vom Farbstoff ins ZnO [15, 118], so dass die Injektion nicht der limitierende Prozess sein kann. Die TRMC-Messungen im vorliegenden Kapitel zeigen erstmals direkt, dass die Rekombination mit dem oxidierten Farbstoff bei ZnO-Nanostangen mindestens eine Größenordnung schneller und die Farbstoffregeneration um 1-2 Größenordnungen langsamer als bei TiO₂-Nanokolloiden ist. Das heißt, dass die schlechteren Solarzellenparameter bei Solarzellen mit ZnO-Nanostrukturen von einer erhöhten Farbstoffregeneration bzw. einer schlechteren Farbstoffregeneration in der Solarzelle stammen. Die Hintergründe für diese Prozesse bedürfen weiterführender Untersuchung. Möglich ist, dass die chemische Stabilität des ZnO einen Einfluss auf die Rekombination und Regeneration des Farbstoffs hat. Durch besonders vorsichtige Farbstoffsensibilisierung gelang es Keis et al. [37], Solarzellen mit einem Wirkungsgrad von 5 % (bei 10 % AM 1,5) zu erzielen. Die externen Quanteneffizienzen dieser Zellen lagen jedoch auch nur bei gut 50 %.

6.3.7. Rekombination mit CuSCN-Löcherleiter

Abb. 6.25 zeigt das Abklingen der TRMC-Signale an farbstoffsensibilisierten ZnO-Nanostangen in Kontakt mit einem CuSCN-Löcherleiter. Im Unterschied zu den Abklingkurven mit Redoxionen ist keine Aufspaltung in zwei Abklingbereiche zu beobachten. Das bedeutet, dass entweder die Regeneration schlechter als mit den Redoxpaaren ist oder die Rekombination mit dem Löcherleiter das Abklingensignal dominiert. Insbesondere bei der stickstoffgetemperten Probe ist das Abklingen mit Löcherleiter schneller als ohne diesen. Demnach ist dort die Rekombination mit dem Löcherleiter schneller als ohne Löcherleiter, so dass der Rekombinationspfad über den Löcherleiter dominant ist und keine Aussage über die Regeneration getroffen werden kann.

Eine Erhöhung der Rekombinationsrate an den stickstoffgetemperten ZnO-Nanostangen im Vergleich zu den sauerstoffgetemperten könnte prinzipiell durch zusätzliche Tunnelprozesse bedingt sein, da wegen der höheren Dunkelladungsträgerdichte (vgl. Abschnitt 5.3.2) die Raumladungsbreite abnimmt. Dann müsste aber das Abklingen der formiergasgetemperten Probe noch schneller sein, was nicht eintritt. Der Einfluss der verschiedenen Temperbedingungen auf das Abklingverhalten ist also nicht plausibel.

Möglicherweise ist der Unterschied des TRMC-Abklingens einfach bedingt durch eine inhomogene CuSCN-Präparation, so dass die Bedeckung der Nanostangen mit CuSCN nicht bei jeder

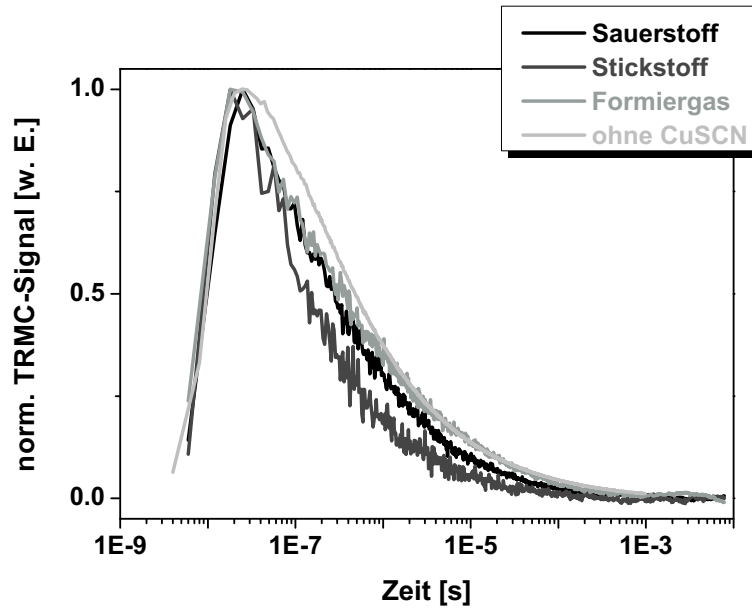


Abbildung 6.25.: TRMC-Abklingen an farbstoffsensibilisierten ZnO-Nanostangen aus AcOH-Lösung in Kontakt mit einem CuSCN-Löcherleiter. Die Nanostangen sind vor der Sensibilisierung in unterschiedlichen Atmosphären getempert worden. Zum Vergleich ist auch das Abklingen ohne CuSCN-Kontakt gezeigt.

Probe gleich gut ist. In dieser Arbeit wurden jedoch zu wenig Messdaten zur Rekombination mit dem Löcherleiter aufgenommen um solche statistischen Schwankungen auszuschließen.

6.4. Zusammenfassung

Zeitaufgelöste Photostrommessungen zeigen, dass die Ladungstrennung und der Aufbau der Photospannung bei der ZnO-Nanostangenelektrode über die Raumladungszone in den Nanostangen erfolgt. Im Unterschied zur TiO₂-Nanokolloidelektrode findet bei den ZnO-Nanostangen kein diffusiver Transportprozess durch eine ladungsträgerverarmte Elektrode im ms-Zeitbereich statt. Deshalb erfolgt die vollständige Ladungstrennung zum Aufbau der Photospannung bei der Nanostangenelektrode instantan und der weitere elektrische Transport der Ladungsträger ist ein Driftstrom durch die hochdotierte und dadurch niederohmige nanostrukturierte Metalloxidelektrode.

Zur Messung der Rekombination zwischen Überschusselektronen in den ZnO-Nanostangen und oxidiertem Farbstoff bzw. oxidierten Redoxionen wurde die zeitaufgelöste Mikrowellenphotoleitfähigkeit (TRMC) verwendet. Der Vorteil dieser Methode liegt in der Messung elektrischer Größen ohne dass elektrische Kontakte benötigt werden. Es existiert deshalb kein Rekombinationspfad über den leitfähigen Kontakt und deshalb wird nur die Rekombination an der

interessanten Metalloxid-Elektrolyt-Grenzfläche gemessen. Für die Interpretation der TRMC-Messungen wurde in dieser Arbeit ein TRMC-Abklingmodell basierend auf der Bandverbiegung im Metalloxid hergeleitet.

Die TRMC-Untersuchungen an farbstoffsensibilisierten ZnO-Nanostangen mit I^-/I_3^- -Elektrolyt zeigen, dass ein wesentlicher Teil der Überschussladungsträger mit dem oxidierten Farbstoff recombiniert. Die Zeitkonstante dieses Rekombinationsprozesses liegt im μs -Zeitbereich. Die in dieser Arbeit experimentell nachgewiesene starke Farbstoffrekombination ist von den TiO_2 -Nanokolloidelektroden nicht bekannt und wurde auch an ZnO-Nanostrukturen bisher lediglich vermutet [131]. Die Gründe für die erhöhte Farbstoffrekombination bei ZnO-Nanostangen sind ein um mindestens eine Größenordnung schnellerer Ladungsträgertransfer vom ZnO zum oxidierten Farbstoff sowie eine schlechtere Regeneration der oxidierten Farbstoffe durch die Redoxionen als bei den TiO_2 -Nanokolloiden. Die Farbstoffregeneration erfolgt im μs -Zeitbereich und ist damit 1-2 Größenordnungen langsamer als bei TiO_2 -Nanokolloiden.

Die Rekombinationsrate mit den oxidierten Redoxionen ist bei ZnO-Nanostangen etwa drei Größenordnungen langsamer als die Farbstoffrekombination. Die Zeitkonstante für diesen Rekombinationsprozess liegt im also ms-Zeitbereich und das sowohl für ein Redoxpaar mit langsamer Redoxkinetik (I^-/I_3^-) als insbesondere auch mit einem Redoxpaar bei dem die Redoxreaktion schnell abläuft ($Me_2Fc^{0/+}$). Die Rekombinationsrate ist also nicht durch die Redoxkinetik limitiert, sondern durch die Eigenschaften der ZnO-Nanostangen. Bei ZnO- und TiO_2 -Nanokolloiden befindet sich die Zeitkonstante hingegen ausschließlich mit dem langsamen I^-/I_3^- -Redoxpaar im ms-Zeitbereich. Wird stattdessen das schnell zu reduzierende $Me_2Fc^{0/+}$ -Redoxpaar verwendet, steigt die Rekombinationsrate zu Zeitkonstanten im μs -Zeitbereich. Mit dem $Me_2Fc^{0/+}$ -Redoxpaar besitzen die Nanokolloidelektroden also um 2-3 Größenordnungen kleinere Rekombinationszeitkonstanten als die ZnO-Nanostangenelektrode.

Für das stationäre Verhalten der Farbstoffsolarzelle bedeuten die Ergebnisse der dynamischen TRMC-Messungen, dass die ZnO-Nanostangenelektrode in Hinblick auf die Rekombination mit einem schnell zu reduzierenden Redoxpaar vorteilhaft gegenüber der bekannten TiO_2 -Kolloidelektrode ist. Allerdings tritt bei ZnO-Elektroden eine höhere Rekombination mit dem oxidierten Farbstoff auf, so dass die Solarzellen insgesamt schlechtere Charakteristika zeigen als mit TiO_2 -Nanokolloidelektroden.

7. Solarzelle mit In_2S_3 -Absorber auf ZnO-Nanostangenelektrode

7.1. Stationäres Verhalten der Solarzelle

Im Rahmen einer Projektkooperation wurden aus ZnO-Nanostangenelektroden Festkörpersolarzellen mit einem In_2S_3 -Absorber und einem CuSCN-Löcherleiter hergestellt und charakterisiert. Die Herstellung ist in Abschnitt 4.4 beschrieben. Wesentlicher Unterschied zu den farbstoffsensibilisierten Zellen ist, dass statt des Farbstoffes eine nur wenige Nanometer dicke In_2S_3 -Schicht das Licht absorbiert. Außerdem handelt es sich um eine reine Festkörpersolarzelle, weil die Löcher nicht durch einen Elektrolyten, sondern durch den CuSCN-Löcherleiter transportiert werden. Für die daraus resultierenden Solarzellen ist in Abb. 7.1 die Strom-Spannungskennlinie der bisher besten Zelle gezeigt, die einen Wirkungsgrad von 3,4 % erzielt.

Allerdings ist bisher nur wenig über die Prozesse in der Solarzelle bekannt, was eine weitergehende Verbesserung der Solarzelle erschwert. Bisher wird angenommen, dass die Ladungstrennung an der In_2S_3 /CuSCN-Grenzfläche erfolgt [52, 132]. Desweiteren haben Belaidi et al. anhand von Strom-Spannungskennlinien von Solarzellen mit variiertem In_2S_3 -Schichtdicke festgestellt, dass die In_2S_3 -Schicht die Rekombination hemmt [52]. Diese Ergebnisse stammen im wesentlichen aus stationären Messungen, die immer nur eine integrale Information von allen in der Zelle ablaufenden Prozessen liefern. In diesem Kapitel werden hingegen nur Teilsysteme der Solarzelle untersucht, um die Prozesse der Ladungstrennung und -rekombination an den einzelnen Grenzflächen zu bestimmen. Für diese Vorgehensweise ist die zeitaufgelöste Mikrowellenphotoleitfähigkeit (TRMC) eine äußerst geeignete Methode, weil sie elektrische Eigenschaften untersucht und dabei keine elektrischen Kontakte und keinen geschlossenen Stromkreis zur Messung benötigt. Die hier untersuchten Proben konnten deshalb auf nicht leitfähigem Glassubstrat hergestellt werden, so dass keine überlagernde Prozesse von Kontaktmaterialien auftreten. Außerdem wird unter Leerlaufbedingungen gemessen, so dass auch keine Einflüsse von Transportprozessen vorhanden sind.

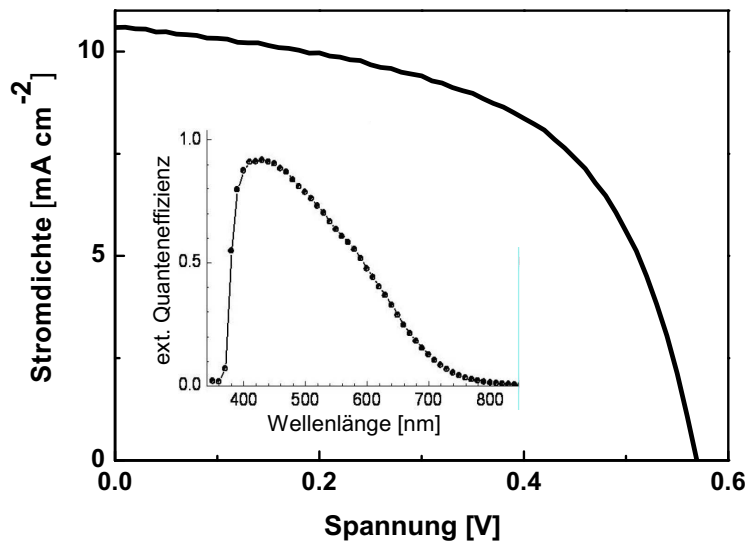


Abbildung 7.1.: Strom-Spannungs-Kennlinie unter AM1.5-Bedingungen und externe Quanteneffizienz der kompletten Solarzelle aus ZnO-Nanostangen mit 25 nm dicker In_2S_3 -Absorberschicht. Abb. aus [52].

7.2. Ladungsträgertrennung

Im Unterschied zu der in Kapitel 6 behandelten Farbstoffsolarzelle, kann das TRMC-Signal bei In_2S_3 -beschichteten ZnO-Nanostangen nicht von vornherein allein der Überschussladungsträgerdichte in den ZnO-Nanostangen zugeordnet werden. Anders als beim Elektrolyten besitzen die Ladungsträger nämlich auch in den anderen Schichten der Solarzelle ähnliche Beweglichkeiten wie im ZnO ($1\text{-}10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [15, 116]). Für In_2S_3 werden Beweglichkeiten von etwa $5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [133] und für CuSCN etwa $10\text{-}20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [134] angegeben. Es muss also für alle Messungen kritisch evaluiert werden, aus welchen Materialschichten das TRMC-Signal stammt.

7.2.1. System aus ZnO-Nanostangen / In_2S_3 -Absorber

In Abb. 7.2 sind die TRMC-Signale einer planaren In_2S_3 -Schicht und einer 10 nm dicken In_2S_3 -Schicht auf ZnO-Nanostangen gezeigt. Beide Proben wurden mit einer Wellenlänge von 532 nm angeregt, so dass die Ladungsträger bei beiden Systemen nur im In_2S_3 erzeugt werden. Die Anstiegszeit des TRMC-Signals entspricht der Laserpulsdauer, so dass die Ladungstrennung an der ZnO/ In_2S_3 -Grenzfläche in einem Zeitbereich erfolgt, der unterhalb der experimentellen Zeitauflösung von 10 ns liegt.

Die Lichtabsorption der planaren, 180 nm dicken In_2S_3 -Schicht ist vergleichbar groß wie die der

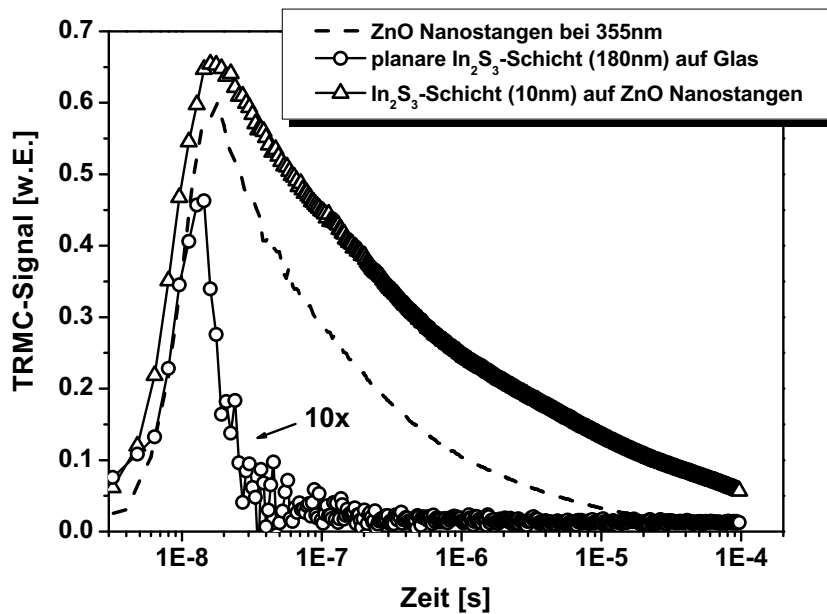


Abbildung 7.2.: TRMC-Signal einer planaren In_2S_3 -Schicht und In_2S_3 -beschichteten luftgetemperten ZnO-Nanostangen. Angeregt wurde mit 532 nm bei einem Photonenfluss von $4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Zum Vergleich ist auch das TRMC-Signal luftgetemperter unbeschichteter ZnO-Nanostangen gezeigt, die bei 355 nm mit $3 \cdot 10^{13}$ Photonen pro cm^2 angeregt wurden.

mit 10 nm In_2S_3 beschichteten ZnO-Nanostangen, weil die ZnO-Nanostangen die Oberfläche um das 15- bis 20-fache vergrößern. Obwohl also beide Proben die gleiche Anzahl an Photonen absorbieren, ist das TRMC-Signal der beschichteten Nanostangen in Abb. 7.2 mehr als 10 mal größer als das der planaren In_2S_3 -Schicht. Das deutet darauf hin, dass sich Ladungsträger in Bereichen mit größerer Beweglichkeit befinden oder dass ihre Lebensdauer größer ist.

Zusätzlich folgt der TRMC-Signalverlauf der planaren In_2S_3 -Schicht in Abb. 7.2 im wesentlichen dem Anregungspuls, so dass die Abklingzeit unterhalb der experimentellen Zeitauflösung von 10 ns liegt. Der Abklingprozess bei In_2S_3 -beschichteten ZnO-Nanostangen ist hingegen deutlich länger und besitzt eine Halbwertszeit im sub- μs - bis μs -Zeitbereich. Die schnelle Abklingzeit bei der planaren In_2S_3 -Schicht bedeutet, dass die Lebensdauern der Ladungsträger im In_2S_3 unterhalb von 10 ns liegen. Savenije et al. [133] fanden längere Lebensdauern von mehr als 50 ns, was auf eine bessere Materialqualität bei ihnen hindeutet. Die Abklingzeit von ZnO-Nanostangen mit In_2S_3 -Beschichtung in Abb. 7.2 länger ist ebenfalls länger als bei reiner Band-Band-Anregung der Nanostangen mit einem 355 nm Laserpuls.

Aus dem Amplituden- und Abklingverhalten der In_2S_3 -beschichteten ZnO-Nanostangen lässt sich schließen, dass die erzeugten Ladungsträger am ZnO/ In_2S_3 -Kontakt voneinander getrennt werden. Im getrennten Zustand befinden sich die Elektronen in den ZnO-Nanostangen und die

Löcher im In_2S_3 -Absorber. Durch diese räumliche Trennung sinkt die Rekombinationswahrscheinlichkeit und der getrennte Zustand ist langlebiger als der nicht getrennter Ladungsträger in einer Materialschicht. Deshalb erhöht sich die Abklingzeit des TRMC-Signals. Die TRMC-Amplitude steigt ebenfalls aufgrund der erhöhten Lebensdauer der Ladungsträger. Die Elektronenbeweglichkeit im ZnO unterscheidet sich nicht wesentlich von der Elektronenbeweglichkeit im In_2S_3 , so dass ein Einfluss der Beweglichkeit auf die TRMC-Amplitude gering ist.

Das TRMC-Signal detektiert bei den In_2S_3 -beschichteten ZnO-Nanostangen den Zustand der getrennten Ladungen und wird prinzipiell sowohl durch die Überschusselektronen im ZnO sowie die Überschusslöcher im In_2S_3 bestimmt. Im In_2S_3 ist die Löcherbeweglichkeit jedoch wesentlich kleiner als die Elektronenbeweglichkeit [135, 136], so dass sie deutlich unter der von Savenije et al. [133] gemessenen Beweglichkeit von $5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ liegt, die der Summe aus Elektronen- und Löcherbeweglichkeit entspricht. Das bedeutet, dass das TRMC-Signal bei In_2S_3 -beschichteten ZnO-Nanostangen in Abb. 7.2 im wesentlichen auf die Überschusselektronen im ZnO sensitiv ist, die eine Beweglichkeit von $1\text{-}10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [15, 116] besitzen.

Die in Abb. 7.3a dargestellte optische Absorption der beschichteten ZnO-Nanostangen bei 532 nm hängt linear von der In_2S_3 -Schichtdicke ab und ist unabhängig von einem zusätzlichen Temperprozess der ZnO-Nanostangen vor der In_2S_3 -Beschichtung. Das zeigt, dass die Absorption ausschließlich in der In_2S_3 -Schicht erfolgt. Dass die gemessene Absorption geringer als die externe Quanteneffizienz in Abb. 7.1 ist, stellt keinen Widerspruch dar, weil die Werte völlig unterschiedlichen Proben entstammen. Für die TRMC-Messungen wurden Glassubstrate benutzt, während die Quanteneffizienzmessungen an kompletten Solarzellen auf FTO-Substrat durchgeführt wurden. Im Unterschied zum Glassubstrat wachsen die ZnO-Nanostangen auf dem FTO-Substrat mit großem Verkipfungswinkel und einer größeren Variation der Stangendurchmesser, so dass die Lichtstreuung auf einem FTO-Substrat viel stärker ist als auf einem Glassubstrat, bei dem die Stangen mit homogenen Durchmesser normal zum Substrat wachsen. Ebenso wie die Absorption steigt auch die in Abb. 7.3b gezeigte TRMC-Amplitude linear mit der In_2S_3 -Schichtdicke an. Das bedeutet, dass Exzitonen, die weit entfernt vom ladungstrennenden Kontakt generiert werden, den Kontakt mit der gleichen Effizienz wie nah am Kontakt erzeugte Exzitonen erreichen. Die TRMC-Amplitude ist also nicht durch die Diffusionslänge der Exzitonen im In_2S_3 limitiert, was entweder bedeutet, dass die Exzitonendiffusionslänge mindestens so groß wie die größte untersuchte Schichtdicke (etwa 45 nm) ist oder, dass der Ladungstransport im In_2S_3 kein Diffusions- sondern ein Driftprozess ist.

Abb. 7.3 zeigt weiterhin, dass die TRMC-Amplituden der unbehandelten Proben nur etwa 70

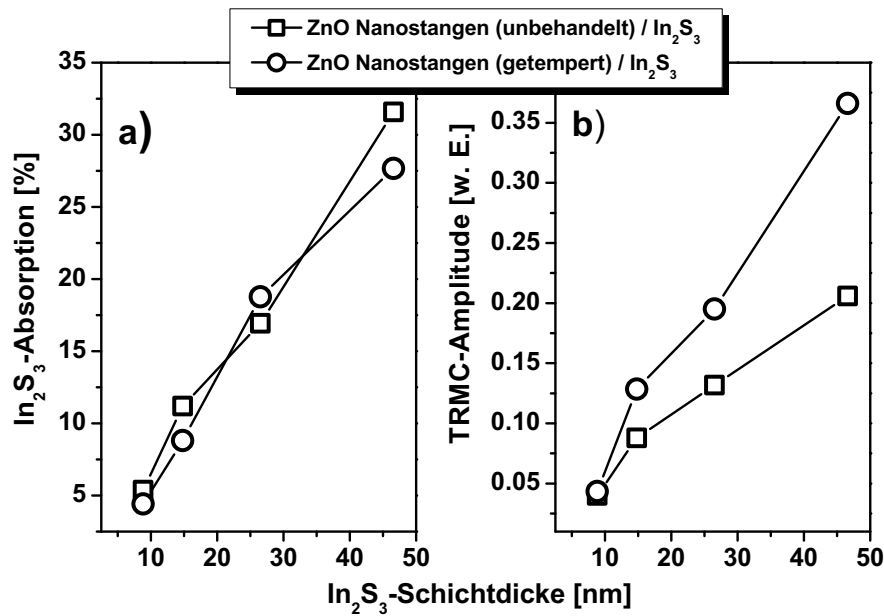


Abbildung 7.3.: a) Lichtabsorption bei 532 nm und b) TRMC-Amplitude für ZnO-Nanostangen beschichtet mit unterschiedlich dickem In₂S₃-Absorber.

% der Signalhöhe von luftgetemperten Proben erreichen, obwohl die luftgetemperten und unbehandelten ZnO-Nanostangen nach der anschließenden In₂S₃-Beschichtung die gleiche Absorption haben. Dieser Effekt deutet auf eine effizientere Ladungstrennung am ZnO/In₂S₃-Kontakt bei getemperten ZnO-Nanostangen hin und wird in Abschnitt 7.3.1 im Zusammenhang mit der Rekombination im In₂S₃ näher betrachtet.

7.2.2. System aus In₂S₃-Absorber / CuSCN-Löcherleiter

Um die Ladungstrennung an der In₂S₃/CuSCN-Grenzfläche zu untersuchen, werden in Abb. 7.4 die TRMC-Signale einer planaren In₂S₃-Schicht ohne sowie mit einer bedeckenden CuSCN-Schicht verglichen. Das TRMC-Signal der In₂S₃-Schicht ohne CuSCN-Schicht ist in Abschnitt 7.2.1 bereits diskutiert worden. Es wird durch eine schnelle Rekombination der Überschussladungsträger in der In₂S₃-Schicht bestimmt. Das TRMC-Signal mit CuSCN-Schicht unterscheidet sich nur in einer etwa 2,5-fach höheren Amplitude vom Signal ohne CuSCN. Die Abklingzeit und damit die Lebensdauer der Überschussladungsträger befindet sich, wie bei der Schicht ohne CuSCN, unterhalb der 10 ns Zeitaufösung der TRMC-Messung. Weil eine Ladungstrennung zu langlebigen Ladungszuständen in der In₂S₃- und CuSCN-Schicht führen sollte, kann aus den TRMC-Messungen geschlossen werden, dass an der In₂S₃/CuSCN-Grenzfläche keine Ladungstrennung stattfindet.

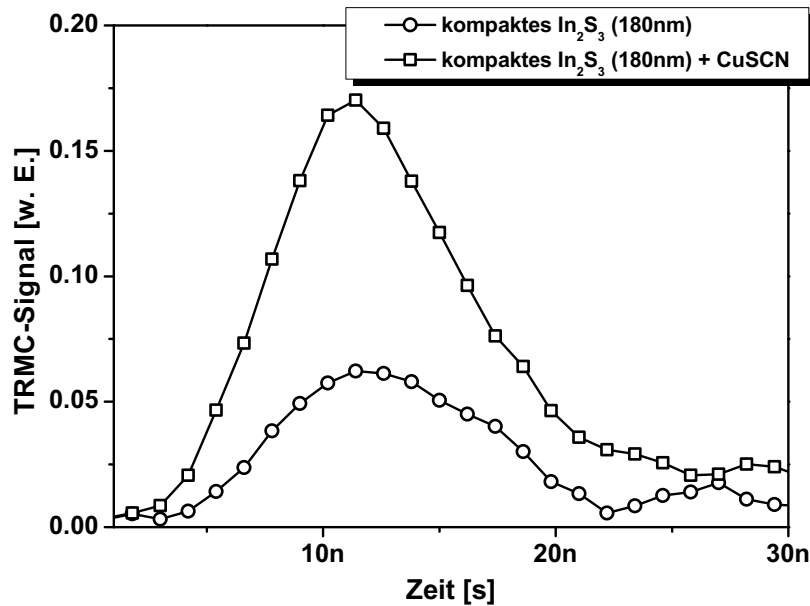
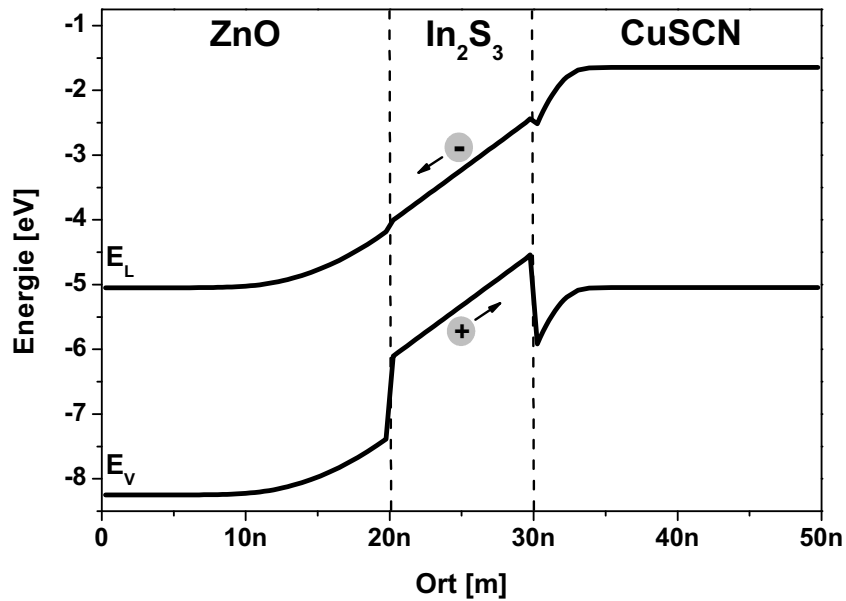


Abbildung 7.4.: TRMC-Signal einer 180nm dicken In_2S_3 -Schicht mit und ohne Bedeckung durch eine CuSCN-Schicht. Die Anregungsdichte war $8 \cdot 10^{16}$ Photonen pro cm^2 .

Dass keine Ladungstrennung erfolgt, bedeutet auch, dass bei dem $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuSCN}$ -System keine Überschusslöcher ins CuSCN injiziert werden. Die Erhöhung der gemessenen TRMC-Amplitude bei Gegenwart des CuSCN kann deshalb nicht mit Überschussladungsträgern im CuSCN zusammenhängen, die dort eine höhere Beweglichkeit besitzen. Wahrscheinlich ist viel mehr, dass die CuSCN-Schicht einen passivierenden Einfluss auf die In_2S_3 -Schicht hat und die Oberflächenrekombination im In_2S_3 verringert. Wegen einer dadurch verlangsamten, doch immer noch unterhalb der experimentellen Zeitaufösung befindlichen Rekombination, steigt die TRMC-Amplitude an.

7.2.3. System aus ZnO-Nanostangen / In_2S_3 -Absorber / CuSCN-Löcherleiter

In Abb. 7.5 ist das ideale Banddiagramm eines ZnO/ In_2S_3 /CuSCN-Heterokontakts dargestellt, dass mit dem Simulationsprogramm AFORS-HET [137] aus den Austrittsarbeiten, Bandlücken und Dotierungen der Materialien berechnet wurde. Die entsprechenden Werte sind in Tabelle 7.1 angegeben. Das Banddiagramm in Abb. 7.5 stimmt mit den Ergebnissen aus den beiden vorhergehenden Abschnitten überein. Am ZnO/ In_2S_3 -Kontakt werden Elektronen, die im In_2S_3 -Absorber generiert werden, durch das elektrische Feld ins ZnO getrieben. Deshalb erfolgt am

Abbildung 7.5.: Gleichgewichts-Banddiagramm eines ZnO/In₂S₃/CuSCN-Heterokontakts.

ZnO/In₂S₃-Kontakt Ladungstrennung, wie sie in Abschnitt 7.2.1 auch experimentell beobachtet wurde. Auf die Löcher wirkt hingegen eine Feldkraft in die entgegengesetzte Richtung, so dass sie sich zum In₂S₃/CuSCN-Kontakt bewegen. Dort besteht allerdings sowohl für die Elektronen als auch für die Löcher eine Barriere, so dass die im In₂S₃ erzeugten Ladungsträger nicht in das CuSCN gelangen können. Am In₂S₃/CuSCN-Kontakt kann also keine Ladungstrennung erfolgen, was in den experimentellen Ergebnissen in Abschnitt 7.2.2 auch gezeigt wird.

Nach den Ergebnissen der Messungen an den Einzelkontakten, könnte aus diesen Materialien keine Solarzelle gebaut werden, weil die Löcher nicht abtransportiert werden. Das würde jedoch den stationären Messungen widersprechen, die in Abb. 7.1 gezeigt sind. Es ist deshalb wichtig, neben den Einzelsystemen auch den kompletten ZnO/In₂S₃/CuSCN-Kontakt zu untersuchen. In Abb. 7.6 ist dazu die TRMC-Amplitude des Systems aus ZnO-Nanostangen, In₂S₃-Absorber und CuSCN-Löcherleiter mit unterschiedlicher In₂S₃-Schichtdicke gezeigt. Zum Vergleich ist auch das System aus ZnO-Nanostangen und In₂S₃-Absorber der selben Probe ohne

Material	Austrittsarbeit	Bandlücke	Dotierung	Quelle
ZnO (10 $\bar{1}0$)	5,05 eV	3,3 eV	$N_D=1\cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	[138, 139]
In ₂ S ₃	4,95 eV	2,2 eV	intrinsisch	[100, 140]
CuSCN	5,3 eV	3,4 eV	$N_A=1\cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	[141]

Tabelle 7.1.: Parameter der Materialien für die Berechnung des Banddiagramms in Abb. 7.5. N_D entspricht der Donator- und N_A der Akzeptorkonzentration.

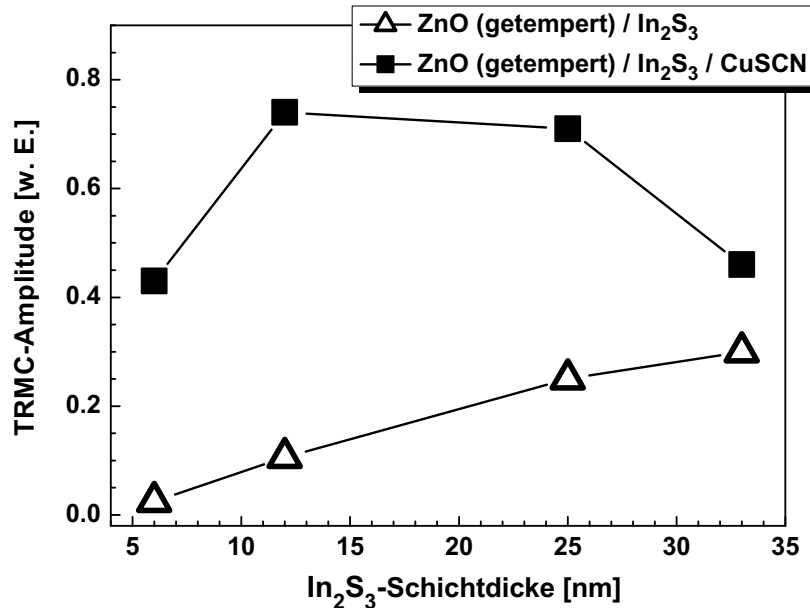


Abbildung 7.6.: TRMC-Amplitude von In_2S_3 -beschichteten luftgetemperten ZnO-Nanostangen mit und ohne CuSCN-Kontakt. Die TRMC-Amplituden wurden für unterschiedliche In_2S_3 -Schichtdicken bei einem Photonenfluss von $4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ gemessen.

CuSCN-Kontakt dargestellt. Bei einer 6 nm dicken In_2S_3 -Schicht nimmt die TRMC-Amplitude um das achtfache zu, wenn der CuSCN-Löcherleiter aufgebracht wird. Diese hohe Zunahme der TRMC-Amplitude kann nun nicht mehr alleine durch eine Passivierung der Oberflächen erklärt werden, weil dieser Effekt nur gut eine Verdoppelung der Amplitude verursacht (vgl. Abschnitt 7.2.2). Vielmehr hängt die Erhöhung der TRMC-Amplitude mit einem Übertritt der Löcher in die CuSCN-Schicht zusammen. Im CuSCN beträgt die Beweglichkeit der Löcher $10\text{-}20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [134] und ist damit wesentlich höher als in der In_2S_3 -Schicht, so dass Überschusslöcher, die in das CuSCN gelangen, einen deutlichen Beitrag zum TRMC-Signal leisten.

Dass die Löcher im ZnO/ In_2S_3 /CuSCN-System ins CuSCN gelangen, im In_2S_3 /CuSCN-System jedoch nicht, kann durch die Ladungstrennung am ZnO/ In_2S_3 -Kontakt erklärt werden. Im Einzelsystem In_2S_3 /CuSCN werden die erzeugten Ladungsträger nicht getrennt, so dass sich in der In_2S_3 -Schicht sowohl Elektronen als auch Löcher befinden und Ladungsneutralität in der In_2S_3 -Schicht herrscht. Im ZnO/ In_2S_3 /CuSCN-System werden hingegen die photoerzeugten Elektronen ins ZnO abgetrennt, wodurch sich nur noch die Überschusslöcher im In_2S_3 befinden. Durch das in Abb. 7.5 gezeigte elektrische Feld werden die Löcher sogar an die Barriere am In_2S_3 /CuSCN getrieben, so dass sich diese positiv auflädt. Positive Aufladung bedeutet jedoch, dass sich die In_2S_3 -Bandkante zu negativeren Energien verschiebt und sich dadurch die Barriere

re für die Löcher am $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuSCN}$ -Kontakt verkleinert. Dadurch können Löcher ins CuSCN übertreten und das TRMC-Signal erhöht sich. Für den Ladungsübertritt muss die Barriere nicht notwendigerweise vollständig kompensiert werden, sondern nur soweit, dass ein ausreichender Tunnelstrom über die nur wenige Nanometer breite Barriere fließt.

Obwohl die Untersuchungen zur Ladungstrennung zeigen, dass bei einer kompletten Zelle die Löcher auch mit der Barriere am $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuSCN}$ -Kontakt ins CuSCN gelangen, kann die Barriere sich negativ auf die Effizienz der Solarzelle auswirken. Die stationären Untersuchungen von Dittrich et al. [132] bestätigen dies und identifizieren den $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuSCN}$ -Kontakt als den effizienzlimitierenden Kontakt in der Solarzelle. Eine Optimierung dieses Kontakts ist deshalb eine wesentliche Herausforderung für die weitere Entwicklung dieses Solarzellentyps.

In Abb. 7.6 wird die Zunahme der TRMC-Amplitude durch den CuSCN -Löcherleiter mit steigender In_2S_3 -Schichtdicke geringer. Das scheint darauf hinzudeuten, dass die Barriere am $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuSCN}$ -Kontakt von der Dicke der In_2S_3 -Schicht abhängig ist. Jedoch kann das aus diesen Messungen nicht klar geschlossen werden, weil nicht sicher ist, ob die CuSCN -Bedeckung für alle Schichtdicken vergleichbar ist. Abb. 4.7 in Kapitel 4 zeigt, dass die freien Räume zwischen den Nanostangen mit zunehmender In_2S_3 -Schichtdicke kleiner werden, so dass es für das CuSCN zunehmend schwieriger wird in diese Räume zu penetrieren. Für die Untersuchung der In_2S_3 -Schichtdickenabhängigkeit der TRMC-Amplitude wären also Messungen an planaren Elektroden sinnvoller.

7.3. Ladungsträgerrekombination

7.3.1. Rekombination im In_2S_3 -Absorber

Im In_2S_3 -Absorber kann von zwei Arten der Rekombination ausgegangen werden. Zum einen kann eine Rekombination der generierten Exzitonen in der In_2S_3 -Schicht noch vor der Ladungstrennung erfolgen. In Abschnitt 7.2.2 wurde bereits diskutiert, dass dieser Prozess unterhalb der experimentellen Zeitauflösung von 10 ns stattfindet. Der zweite Rekombinationsprozess liegt hingegen im Bereich von Mikrosekunden (vgl. Abschnitt 7.2.1) und beschreibt die Rekombination zwischen den bereits getrennten Überschussladungsträgern, also der Elektronen im ZnO mit den Löchern im In_2S_3 .

Zunächst soll die Rekombination in der In_2S_3 -Schicht betrachtet werden. Weil sie schneller als die Zeitauflösung der Messung ist, kann auf sie nur indirekt aus dem TRMC-Amplitudenverhalten geschlossen werden. In Abb. 7.7 ist die TRMC-Amplitude von In_2S_3 -beschichteten ZnO -Nanostangen in Abhängigkeit von der Anregungsdichte und der In_2S_3 -Schichtdicke ge-

zeigt. Die gemessenen Amplituden A_{TRMC} sind in Abb. 7.7 an eine einfache Potenzbeziehung gefittet:

$$A_{TRMC} = m \cdot \Phi_{Phot}^{\alpha_1} \quad (7.1)$$

Φ_{Phot} ist die Anregungsdichte, m und α_1 sind Konstanten. Bei den vor der In₂S₃-Beschichtung luftgetemperten ZnO-Nanostangen (Abb. 7.7a) ist die Abhängigkeit der Amplituden von der Anregungsdichte linear ($\alpha_1 = 1$), sofern die Anregungsdichte unterhalb von etwa 10^{15} cm^{-2} bleibt. Bei höheren Anregungsdichten treten in der In₂S₃-Schicht Rekombinationsprozesse auf, die nicht mehr monomolekular sondern nur durch Rekombinationsmodelle höherer Ordnung zu beschreiben sind. Der Übergang vom linearen zum sub-linearen Verhalten erfolgt, wenn die Überschussladungsträgerdichte höher als die Dunkelladungsträgerdichte wird. In Abschnitt 7.2 wurde gezeigt, dass die effektive In₂S₃-Schichtdicke 200 nm planarer Schicht entspricht und die Absorption bei etwa 20 % liegt. Das bedeutet, dass die erzeugte Ladungsträgerdichte im In₂S₃ bei der Anregungsdichte von 10^{15} cm^{-2} einer Ladungsträgerdichte von etwa 10^{18} cm^{-3} entspricht. Die tatsächliche Ladungsträgerdichte im In₂S₃ ist jedoch wesentlich geringer, weil sowohl die Ladungstrennung an der ZnO/In₂S₃-Grenzfläche als auch die Rekombination im In₂S₃ in Zeiten unterhalb der Pulsdauer erfolgen, so dass die Ladungsträgerdichte bereits während des Pulses stark abklingt.

An In₂S₃-beschichteten ungetemperten ZnO-Nanostangen zeigt die TRMC-Amplitude hingegen auch bei geringen Anregungsdichten keine lineare Beziehung zur Anregungsdichte ($\alpha_1 < 1$). Da die In₂S₃-Beschichtung für die luftgetemperten und die ungetemperten ZnO-Nanostangen identisch ist, kann ein Unterschied in der In₂S₃-Schicht ausgeschlossen werden. Dennoch deutet die TRMC-Amplitude bei ungetemperten Nanostangen auch bei Anregungsdichten kleiner als 10^{15} cm^{-2} auf einen Rekombinationsprozess höherer Ordnung hin, der bei luftgetemperten Nanostangen nicht zu beobachten ist. Die Ladungsträgerdichte im In₂S₃ auf ungetemperten ZnO-Nanostangen muss demnach höher sein als im In₂S₃ auf luftgetemperten ZnO-Nanostangen. Dies lässt sich durch eine weniger effiziente Ladungstrennung an der ZnO/In₂S₃-Grenzfläche bei ungetemperten ZnO-Nanostangen erklären. Ursächlich dafür könnten die Oberflächenadsorbate sein, die bereits in Kapitel 5 beobachtet wurden und durch das Tempern entfernt werden. Dass bei ungetemperten ZnO-Nanostangen eine weniger effiziente Ladungstrennung am ZnO/In₂S₃-Kontakt erfolgt, deutet bereits die Schichtdickenabhängigkeit der TRMC-Amplituden in Abb. 7.3 an.

Sind die Ladungsträger jedoch erstmalig getrennt, dann rekombinieren sie, wie in bereits im Abschnitt 7.2.1 diskutiert, im μs -Zeitbereich. Das Abklingverhalten, das in Abb. 7.8 auch für

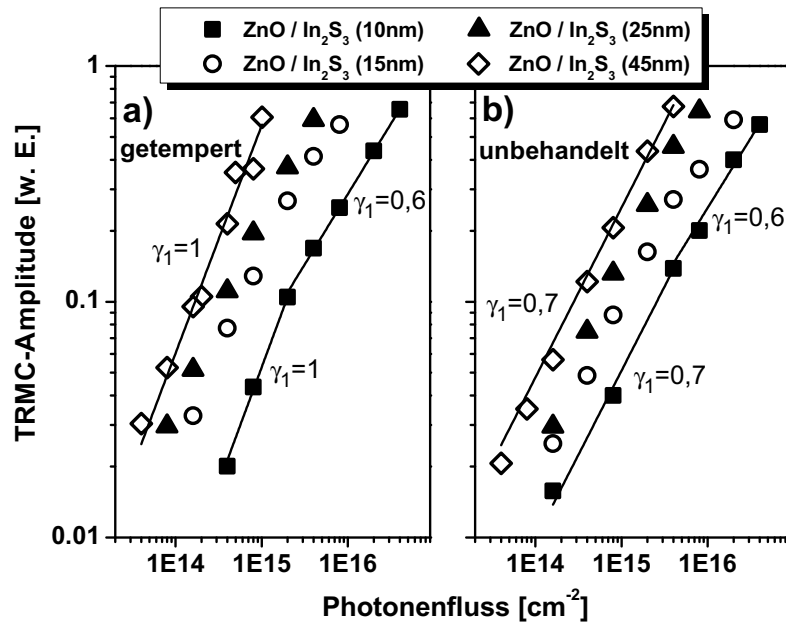


Abbildung 7.7.: Abhängigkeit der TRMC-Amplitude von der Anregungsdichte bei In₂S₃-beschichteten ZnO-Nanostangen. Die ZnO-Nanostangen wurden a) luftgetempert und b) ungetempert und die In₂S₃-Schichtdicke wurde variiert.

verschieden Anregungsdichten gezeigt ist, lässt sich ebenso wie bei den Farbstoffsolarzellen nicht durch ein einfaches exponentielles Abklingen beschreiben.

Weil das TRMC-Signal an In₂S₃-beschichteten ZnO-Nanostangen um 2-3 Größenordnungen schneller abfällt als bei den farbstoffsensibilisierten mit Elektrolytkontakt, baut sich bei der Anregung mit Laserpulsen mit 10 Hz Wiederholffrequenz keine nennenswerte quasistationäre Photospannung auf (vgl. Abschnitt 6.3.1). Dennoch ist die Anregungsdichte bei den TRMC-Messungen extrem hoch, so dass sich in den Proben eine zeitabhängige Photospannung aufbaut, die jedoch bis zum nachfolgenden Puls wieder auf null abklingt. Die sich initial aufbauende Photospannung lässt sich grob abschätzen, indem die ZnO-Nanostangenelektrode durch einen einfachen Plattenkondensator genähert wird und die Photospannung über die Kondensatorgleichung berechnet wird.

$$U = \frac{Q}{C} = \frac{q \Phi_{Phot} EQE}{C} \quad (7.2)$$

Die Kapazität der ZnO Nanostangenelektrode ist spannungsabhängig und liegt zwischen 5 und 50 μF pro Quadratzentimeter beleuchteter Fläche (vgl. Abschnitt 5.3.2). Bei einem für TRMC-Messungen niedrigen Photonenfluss Φ_{Phot} von 10^{14} cm^{-2} und einer geringen angenommenen externen Quanteneffizienz EQE von 10 % ergibt sich bei einer Kapazität C von $5 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ eine initiale Photospannung U von 300 mV. Bei höheren Anregungsdichten ist die initiale Photo-

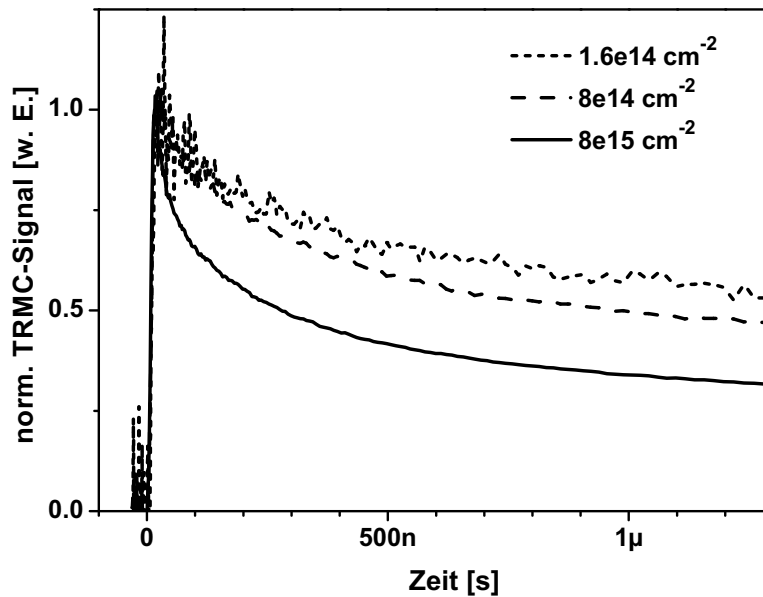


Abbildung 7.8.: Abklingverhalten des TRMC-Signals bei unterschiedlichen Anregungsdichten an luftgetemperten ZnO-Nanostangen, die mit 10nm In_2S_3 beschichtet sind.

spannung noch wesentlich größer und hat einen starken Einfluss auf die Rekombinationsrate. Der Einfluss der Photospannung auf die Rekombination ist vergleichbar mit der Intensitätsabhängigkeit der Redoxionenrekombination von farbstoffsensibilisierten ZnO Nanostangen mit Elektrolytkontakt (vgl. Abschnitt 6.3.4). Abb. 7.8 zeigt, dass mit zunehmender Anregungsdichte die Rekombinationsrate steigt, so dass das TRMC-Signal schneller abfällt. Das gilt insbesondere für die frühen Zeitbereiche, in denen die zeitabhängigen Photospannungen besonders hohe Werte besitzen.

7.3.2. Rekombination mit CuSCN-Löcherleiter

In Abb. 7.9 sind die auf die Amplitude normierten TRMC-Abklingkurven von In_2S_3 -beschichteten luftgetemperten ZnO-Nanostangen mit CuSCN-Kontakt gezeigt. Als Referenz ist zusätzlich die TRMC-Abklingkurve von mit 6 nm dickem In_2S_3 beschichteten ZnO-Nanostangen ohne CuSCN gezeigt. Bei ZnO-Nanostangen, die mit 6 nm In_2S_3 beschichtet sind, klingt das TRMC-Signal in Gegenwart von CuSCN signifikant schneller (im 100ns-Zeitbereich) ab als ohne CuSCN (μs -Zeitbereich). Wird die In_2S_3 -Schichtdicke auf 12 nm erhöht, so verringert sich die Rekombinationsrate bei Gegenwart von CuSCN um fast eine Größenordnung im Vergleich zur 6 nm dicken Schicht. Die Abklingkurve für eine 12 nm dicke In_2S_3 -Schicht ohne CuSCN ist in Abb. 7.9 aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ihr Zeitverhalten ist jedoch identisch mit dem

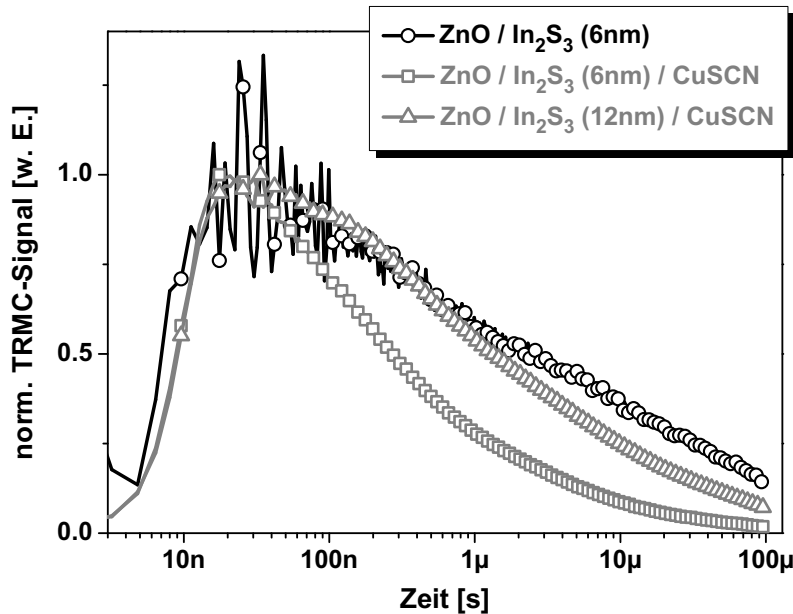


Abbildung 7.9.: Vergleich von normalisierten TRMC-Transienten von In_2S_3 -beschichteten luftgetemperten ZnO-Nanostangen mit und ohne CuSCN-Kontakt. Die Anregungsdichte war $8 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$.

der 6 nm dicken In_2S_3 -Schicht ohne CuSCN. Demnach entspricht das Abklingverhalten mit der 12 nm dicken In_2S_3 -Schicht und CuSCN schon fast dem Verhalten ohne CuSCN.

Aus diesen Beobachtungen lässt sich schließen, dass bei der dünnen In_2S_3 -Schicht ein zusätzlicher direkter Rekombinationspfad zwischen Elektronen im ZnO und Löchern im CuSCN auftritt. Dieser Rekombinationsprozess ist schneller als der über den ZnO/ In_2S_3 -Kontakt. Bei dickeren In_2S_3 -Schichten wirkt die In_2S_3 -Schicht als Blockierschicht für den Rekombinationspfad zwischen ZnO und CuSCN, so dass dieser Rekombinationspfad unterdrückt wird. Ist die In_2S_3 -Schicht zu dünn, so befinden sich durch eine inhomogene Abscheidung gegebenenfalls kleine Löcher in der Schicht, die einen direkten Kontakt des ZnO mit dem CuSCN zulassen. Ebenfalls denkbar ist ein Tunnelprozess durch die In_2S_3 -Schicht, der mit zunehmender Dicke unwahrscheinlicher wird.

7.4. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die zeitaufgelöste Mikrowellenphotoleitfähigkeitsmessung (TRMC) verwendet, um Prozesse der Ladungstrennung und der Rekombination an einem radialsymmetrischen System aus ZnO-Nanostangen/ In_2S_3 -Absorber/CuSCN-Löcherleiter zu untersuchen. Neben der in Kapitel 6 bereits diskutierten unterdrückten Rekombination mit dem leitfähigen

Substrat liegt die Stärke der TRMC-Messung hier in der separaten Untersuchung von Einzelsystemen.

Es kann in diesem Kapitel gezeigt werden, dass am ZnO/ In_2S_3 -Kontakt Ladungen deutlich unterhalb der experimentellen Zeitauflösung von 10 ns getrennt werden. Die getrennten Ladungsträger besitzen eine Lebensdauer im μs -Zeitbereich. Durch Tempern der ZnO-Nanostangen in Luft vor der Beschichtung mit In_2S_3 wird die Effizienz der Ladungsträgertrennung erhöht. Wahrscheinlich werden durch das Tempern Oberflächenadsorbate desorbiert, die andernfalls den Ladungstransfer behindern.

Im Unterschied zum ZnO/ In_2S_3 -Kontakt erfolgt am In_2S_3 /CuSCN-Kontakt keine Ladungstrennung. Stattdessen kann aus dem Banddiagramm geschlossen werden, dass sich am In_2S_3 /CuSCN-Kontakt sowohl für die Elektronen als auch für die Löcher eine Barriere ausbildet.

Wird jedoch das System aus ZnO-Nanostangen, In_2S_3 -Absorber und CuSCN-Löcherleiter untersucht, so ist ein Übertritt der Löcher ins CuSCN zu beobachten. Zu begründen ist dies mit der Ladungstrennung am ZnO/ In_2S_3 -Kontakt, die eine positive Aufladung der In_2S_3 -Schicht bewirkt. Dadurch wird die Barriere für die Löcher am In_2S_3 /CuSCN-Kontakt kleiner und die Löcher können ins CuSCN übertreten. Der In_2S_3 /CuSCN-Kontakt wird dadurch jedoch nicht ladungstrennend, wie in der Literatur spekuliert [52, 132], sondern bestenfalls kann ein guter ohmscher Kontakt erzielt werden. Der Prozess des Löcherübertritts ins CuSCN ist für die Funktion der Solarzelle essentiell und die Barriere kann ein entscheidender Faktor bei der Limitierung der Effizienz der Zelle sein.

Die Rekombination im radialsymmetrischen System aus ZnO-Nanostangen, In_2S_3 -Absorber und CuSCN-Löcherleiter lässt sich im wesentlichen in drei Rekombinationsprozesse unterscheiden. Zunächst gibt es eine Exzitonenrekombination im In_2S_3 , die noch vor der Ladungstrennung am ZnO/ In_2S_3 -Kontakt auftritt und wahrscheinlich im sub-ns-Zeitbereich erfolgt. Desweiteren findet ein Rekombinationsprozess nach der Ladungstrennung zwischen den Überschuss-elektronen im ZnO und den Überschusslöchern im In_2S_3 statt, der eine Rekombinationszeit im μs -Zeitbereich besitzt. Schließlich ist der dritte Rekombinationsprozess ein direkter Rekombinationspfad zwischen Elektronen in den ZnO-Nanostangen und Löchern im CuSCN-Löcherleiter, der im Zeitbereich von 100 ns stattfindet. Dieser Rekombinationspfad kann durch ausreichend dicke (größer als etwa 15 nm) In_2S_3 -Schichten unterdrückt werden. Eine Abhängigkeit der Rekombination von der In_2S_3 -Schichtdicke wurde bereits von Belaidi et al. [52] anhand von Photovoltagesmessungen gefunden. Bei diesen elektrischen Messungen kann jedoch im Gegensatz zu den TRMC-Messungen eine Rekombination mit dem FTO-Substrat nicht ausgeschlossen werden.

8. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden die Ladungsträgertrennung, der Ladungsträgertransport und die Rekombination in nanostrukturierten Solarzellen auf der Basis von badabgeschiedenen ZnO-Nanostangenelektroden untersucht. Dazu wurden zwei verschiedenen Typen von nanostrukturierten Solarzellen betrachtet, nämlich farbstoffsensibilisierte Solarzellen und Solarzellen mit anorganischen, extrem dünnen In_2S_3 -Absorberschichten.

In Kapitel 5 wird festgestellt, dass sich in ZnO-Nanostangen aus chemischer Badabscheidung im Kontakt mit einem Elektrolyten eine Raumladungszone innerhalb der ZnO-Nanostangen ausbildet. Grund dafür ist eine hohe Dunkelladungsträgerdichte in den ZnO-Nanostangen, so dass der Nanostangendurchmesser (ca. 50 - 200 nm) größer als die Weite der Raumladungszone ist. Die aus spannungsabhängigen Kapazitätsmessungen bestimmte Dunkelladungsträgerdichte von in oxidierender Atmosphäre nachgetemperten ZnO-Nanostangen liegt bei etwa 10^{18} cm^{-2} . Wurden die ZnO-Nanostangen in reduzierender Atmosphäre nachgetempert, stellten sich sogar Dunkelladungsträgerdichten von etwa 10^{20} cm^{-2} ein. Parallel zu dieser Arbeit entdeckten Mora-Séro et al. [105] bei elektrochemisch abgeschiedenen ZnO-Nanostangen ebenfalls die Ausbildung einer Raumladungszone durch ähnlich hohe Dunkelladungsträgerdichten. Hingegen kann sich in den TiO_2 -Nanokolloidelektroden keine Raumladungszone ausprägen, weil die Nanokolloide aufgrund ihrer geringen Dunkelladungsträgerdichte vollständig durch den Elektrolytkontakt ladungsträgerverarmt werden [1] und deshalb kein elektrisches Feld in den Kolloiden existiert [32].

Ob die Nanostrukturen ladungsträgerverarmt sind oder sich eine Raumladungszone ausbildet, hat entscheidende Konsequenzen für die Prozesse der Ladungstrennung und des Ladungstransport. In Kapitel 6.2 wird gezeigt, dass die Ladungstrennung, bei der die Photospannung aufgebaut wird, über die Raumladungszone in den ZnO-Nanostangen erfolgt. Die Photospannung wird also direkt an dem Ort aufgebaut, an dem die Elektronen aus dem angeregten Farbstoff in die ZnO-Nanostangen injiziert werden. Die komplette Ladungstrennung an ZnO-Nanostangen erfolgt deshalb deutlich schneller als die in dieser Arbeit erzielte experimentelle

Zeitauflösung von 10 ns. Nach der Trennung befinden sich die Elektronen in einem niederohmigen Majoritätengebiet im Inneren einer ZnO-Nanostange. Der weitere elektrische Transport der Ladungsträger erfolgt deshalb über Driftströme, wie in jedem elektrischen Leiter. Experimentell wird dies durch die nanosekundenaufgelösten Photostromtransienten in Kapitel 6.2 bestätigt, die sich durch einen Ersatzschaltkreis beschreiben lassen, der nur aus linearen elektrischen Elementen besteht. Das ist ein völlig anderes Verhalten als es von den Farbstoffsolarzellen mit TiO₂-Nanokolloidelektrode bekannt ist. Bei diesen findet die finale Ladungstrennung, die die Photospannung aufbaut, erst in der Raumladungszone am TiO₂-Leitglas-Kontakt statt. Die ins TiO₂ injizierten Elektronen müssen also durch die feldfreie TiO₂-Nanokolloidschicht diffundieren bevor sie endgültig getrennt werden [32, 2]. Dieser langsame Transportprozess, der mehrere Millisekunden dauert, erhöht die Wahrscheinlichkeit der Elektronen zur Rekombination mit dem Redoxelektrolyt im Unterschied zur schnellen Ladungstrennung bei den ZnO-Nanostangen. Bei den Rekombinationsmessungen in Kapitel 6.3 haben diese Transportprozesse jedoch keinen Einfluss, weil unter Leerlaufbedingungen gemessen wird. Unter diesen Bedingungen können die in die ZnO-Nanostangen injizierten Elektronen nur dadurch abklingen, dass sie entweder mit den oxidierten Farbstoffmolekülen oder den oxidierten Redoxionen rekombinieren. Für die Untersuchung dieser Rekombinationsprozesse an einem Metalloxid-Farbstoff-Elektrolyt-Kontakt wurde in dieser Arbeit erstmalig die zeitaufgelöste Mikrowellenphotoleitfähigkeitsmessung (TRMC) verwendet und auf Basis des Gerischer-Modells für einen Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt [72] ausgewertet. Bei dieser Messmethode werden keine elektrischen Kontakte benötigt. Dadurch überlagert keine Rekombination an einem elektrisch leitfähigen Substrat die Rekombinationsmessung an den Nanostrukturen. Wegen der nicht vorhandene elektrischen Kontakte, wird die Messung zwangsläufig unter Leerlaufbedingungen durchgeführt und wegen der Aufladung der Proben durch die hohe Anregungsdichte stellt sich eine Vorwärtsspannung ein. Für einen Vergleich der in Farbstoffsolarzellen benutzten Elektroden wurden neben den ZnO-Nanostangen auch ZnO- und TiO₂-Nanokolloide mit der TRMC-Methode auf ihre Rekombinationseigenschaften untersucht. Die Ergebnisse in Kapitel 6.3 zeigen, dass die Rekombination mit dem I⁻/I₃⁻-Redoxpaar für alle drei nanostrukturierten Metalloxide im ms-Zeitbereich erfolgt. Das gilt nicht mehr, wenn ein schnell zu reduzierendes Dimethylferrocen/-ferrocenium-Redoxpaar (Me₂Fc^{0/+}) verwendet wird. Mit diesem Redoxpaar rekombinieren die Überschussladungsträger aus den Nanokolloiden nun um Größenordnungen schneller im μ s-Zeitbereich. Die Rekombination an den ZnO-Nanostangen ist hingegen nahezu unabhängig vom verwendeten Redoxpaar und besitzt auch im Kontakt mit dem Me₂Fc^{0/+}-Redoxpaar eine Zeitkonstante

im Millisekunden-Zeitbereich. Diese dynamisch untersuchten Rekombinationseigenschaften der Nanostrukturen lassen sich auch auf die Rekombinationseigenschaften in eine Solarzelle unter stationären Bedingungen übertragen. Somit besitzt eine Elektrode aus ZnO-Nanostangen im Hinblick auf die Rekombination mit den oxidierten Redoxionen Vorteile gegenüber einer Elektrode aus Nanokolloiden.

Das gilt jedoch nicht für die Rekombination mit oxidiertem Farbstoff. Während bei TiO₂-Nanokolloidelektroden keine Farbstoffrekombination zu beobachten ist, weil der Farbstoff innerhalb einer Zeit unterhalb der Messauflösung bereits wieder regeneriert wird, zeigen die TRMC-Messungen bei den ZnO-Nanostrukturen eine deutliche Farbstoffrekombination im μ s-Zeitbereich. Mit den TRMC-Untersuchungen an ZnO-Nanostangen lässt sich dies durch eine mindestens eine Größenordnung höhere Rekombinationsrate von Überschussladungsträgern mit dem oxidierten Farbstoff und eine um 1-2 Größenordnungen langsamere Farbstoffregeneration als bei den TiO₂-Nanokolloiden erklären. Die erhöhte Farbstoffrekombination bei ZnO-Nanostangen ist sowohl mit dem I⁻/I₃⁻-Redoxpaar als auch mit dem Me₂Fc^{0/+}-Redoxpaar zu beobachten.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen also, dass die ZnO-Nanostangen Vorteile bei der Rekombination mit Redoxionen und dem Ladungstrennungs- bzw. Transportprozess haben. Gleichzeitig werden diese positiven Eigenschaften jedoch durch die schnellere Farbstoffrekombination und schlechtere Farbstoffregeneration überkompensiert, so dass ZnO-Nanostangen insgesamt schlechter als Elektroden für Farbstoffsolarzellen geeignet sind als TiO₂-Nanokolloide. Das gilt insbesondere bei der Verwendung eines I⁻/I₃⁻-Redoxpaares, da wegen der langsamen Reduktionskinetik des Redoxpaares die Vorteile der ZnO-Nanostangen bei der Redoxionenrekombination nicht zum Tragen kommen. Für weiterführende Arbeiten liegt es deshalb nahe, die positiven Eigenschaften beider Elektroden miteinander zu verbinden. Eine einfache Methode dazu ist die Beschichtung der ZnO-Nanostangen mit einer wenige Nanometer dicken TiO₂-Schicht. Sofern die TiO₂-Schicht hochhomogen ist, wird durch sie nicht nur die starke Farbstoffrekombination vermindert, sondern auch die Rekombination mit den Redoxionen weiter verringert. Law et al. haben diese Struktur bereits mittels atomarer Schichtabscheidung (engl.: atomic layer deposition) präpariert und damit Farbstoffsolarzellen mit 2.25 % Wirkungsgrad gefertigt. Eigene Versuche, eine TiO₂-Beschichtung durch ein Spray-Pyrolyse-Verfahren zu erzielen, scheinen prinzipiell erfolgversprechend zu sein, doch wird dabei das ZnO angeätzt (vgl. Abb 8.1). Die geringe chemische Stabilität von ZnO ist bekannt und kann ein schwer zu überwindendes Problem für effiziente Solarzellen mit ZnO-Nanostangenelektrode werden. Generell sollten deshalb

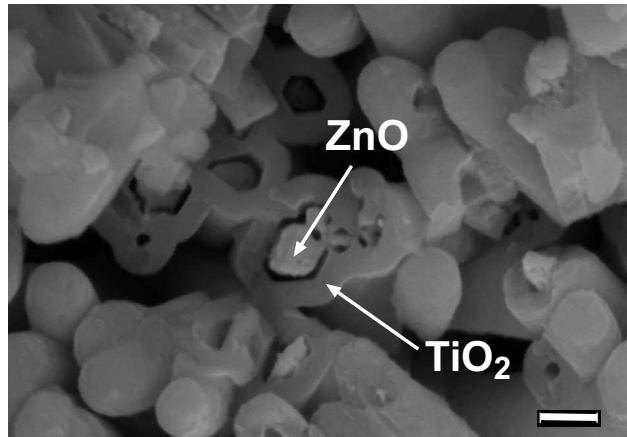


Abbildung 8.1.: Durch Spray-Pyrolyse mit TiO_2 beschichtete ZnO -Nanostangen, die durch die Beschichtung angeätzt wurden. Die Skala ist 100 nm.

auch andere nanostrukturierte Elektroden untersucht werden. So ist es beispielsweise möglich, das chemisch stabilere SnO_2 ebenfalls durch Badabscheidung als Nanostangen zu präparieren [142, 143, 144]. Es wurde jedoch noch nicht untersucht, ob diese bereits hochleitfähig sind oder ob sie sich leicht dotieren lassen. Den in dieser Arbeit ermittelten Ergebnissen zu Folge müssten die mit TiO_2 beschichteten hochleitfähigen SnO_2 Nanostangen eine Struktur sein, die Farbstoffsolarzellen mit hohen Effizienzen realisieren kann und das wahrscheinlich auch mit schnell reduzierenden Redoxpaaren bzw. Löcherleitern.

Für die Solarzelle mit In_2S_3 -Absorber auf ZnO -Nanostangen konnte in dieser Arbeit eine schnelle sub-10ns-Ladungstrennung am $\text{ZnO}/\text{In}_2\text{S}_3$ -Kontakt beobachtet werden. Die Effizienz der Ladungstrennung an diesem Kontakt lässt sich durch Tempern der ZnO -Nanostangen in Luft, bevor die In_2S_3 -Schicht aufgebracht wird, erhöhen. Der Kontakt zwischen dem In_2S_3 -Absorber und dem CuSCN -Löcherleiter ist nicht ladungstrennend und am Einzelsystem des Kontaktes treten keine Löcher ins CuSCN über. Der Grund dafür ist eine Energiebarriere, die sich am $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuSCN}$ -Kontakt bildet. Im Gesamtsystem aus ZnO -Nanostangen, In_2S_3 -Absorber und CuSCN -Löcherleiter wird dann jedoch ein Übertritt der Löcher ins CuSCN beobachtet, was für eine funktionierende Solarzelle auch zwingend notwendig ist. Dass im Gesamtsystem Löcher aus dem In_2S_3 -Absorber in den CuSCN -Löcherleiter übertreten können, liegt an der Ladungsträgertrennung am $\text{ZnO}/\text{In}_2\text{S}_3$ -Kontakt. Dadurch wird das In_2S_3 positiv aufgeladen und die Energiebarriere am $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuSCN}$ -Kontakt verringert sich, so dass ein Löcherübertritt möglich wird.

Desweiteren lässt sich für die Solarzelle mit In_2S_3 -Absorber auf ZnO-Nanostangen eine schnelle Ladungsträgerrekombination im In_2S_3 beobachten, die im sub-ns-Zeitbereich erfolgt. Diese Rekombination ist also schneller als die Ladungsträgertrennung am ZnO/ In_2S_3 -Kontakt. Die Rekombinationsrate der getrennten Ladungsträger ist demgegenüber wesentlich moderater und erfolgt im μs -Zeitbereich. Ein weiterer Rekombinationspfad besteht direkt zwischen den ZnO-Nanostangen und dem CuSCN-Löcherleiter. Allerdings lässt er sich durch eine ausreichend dicke (> 15 nm) In_2S_3 -Absorberschicht unterdrücken.

Die Ergebnisse dieser Arbeit geben für die weiterführende Entwicklung dieser Solarzelle folgende Anstöße. Für eine effiziente Ladungsträgertrennung ist es wichtig, die ZnO-Nanostangen vor der In_2S_3 -Beschichtung zu tempern. Erste Untersuchungen zeigten jedoch, dass dieser Prozessschritt bisher nur wenig Einfluss auf die Effizienz der Solarzelle hat, vermutlich weil die Effizienz im wesentlichen durch die Barriere am $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuSCN}$ -Kontakt limitiert wird. Deshalb ist es notwendig, diese Barriere zu verringern bzw. zu vermeiden. Neben einer Veränderung der Grenzfläche durch kurzes Tempern der ganzen Solarzelle [132], wäre ein anderes Löcherleitermaterial mit geringerer Austrittsarbeit ein interessanter Ansatzpunkt.

A. Signalüberlagerung mit Hochpassfilter

Der in dieser Arbeit untersuchte Rekombinationsprozess mit den oxidierten Redoxionen liegt im ähnlichen Zeitbereich ($\tau_0 \approx \text{ms}$) wie die Zeitkonstante des Hochpassfilters ($\tau_{RC} = 13,5 \text{ ms}$). Daraus ergibt sich ein messtechnisches Problem, weil das gemessene Signal eine Überlagerung des TRMC-Signals und dem Abklingen des Hochpassfilters ist.

Der Hochpassfilter ist notwendig, um das zeitabhängige vom stationären Mikrowellensignal herauszufiltern, zumal das stationäre Signal um mehr als zwei Magnituden größer als die zeitabhängige Änderung durch die Laseranregung ist. Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht den Hochpassfilter durch eine elektronische Basislinienkompensation [145] zu ersetzen, bei der dann eine DC-Messung durchgeführt werden könnte. Die Elektronik fing jedoch extrem starke Störsignale ein, so dass dieses Messverfahren nicht angewendet werden konnte.

Die Messung muss also mit Hochpassfilter durchgeführt werden und aus dem gemessenen Signal das probenbedingte Abklingen extrahiert werden. Das probenbedingte Abklingen wird dabei durch die in Abschnitt 6.3.2 hergeleitete Exponentialfunktion $A_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_0}}$ beschrieben. Die Laplace-Transformation dazu ergibt:

$$F_{Signal} = A_0 \frac{1}{s + 1/\tau_0} \quad (\text{A.1})$$

Die Übertragungsfunktion eines Hochpassfilters lautet im Laplace-Raum:

$$F_{Filter}(s) = \frac{s}{s + 1/\tau_{RC}} \quad (\text{A.2})$$

Das aus der Überlagerung des Probenabklingsens und der Übertragungsfunktion des Hochpassfilters resultierende Gesamtsignal ergibt sich aus der Faltung der beiden Einzelsignale. Im Laplace-Raum entspricht die Faltung einer einfachen Multiplikation, so dass sich das messbare Signal ergibt zu:

$$F(s) = \frac{A_0 \cdot s}{(s + 1/\tau_{RC})(s + 1/\tau_0)} \quad (\text{A.3})$$

Durch die Rücktransformation nach dem Tabellenwerk in [146] ergibt sich für das im Zeitbereich gemessene Signal:

$$f(t) = A_0 \cdot \frac{-\tau_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_{RC}}\right) + \tau_{RC} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right)}{\tau_{RC} - \tau_0} \quad (\text{A.4})$$

Durch ein Fit des gemessenen Signals an diese Funktion kann dann die Zeitkonstante für die Rekombination mit den Redoxionen τ_0 bestimmt werden.

B. Impedanz-Fitparameter

	Abb. 5.2			Abb. 5.3		
Bias (V)	-0.5	0	0.6	-0.5	0	0.5
R_s (Ω)	188	184	183	10	9	9
R_{ZnO} (Ω)	172262	89762	55060	100000	100000	10954
CPE_{ZnO} (F)	2.38E-6	3.27E-6	1.54E-5	5.71E-7	1.73E-6	5.38E-6
α_{ZnO}	0.904	0.927	0.920	0.903	0.915	0.980
R_{CE} (Ω)				100	39	81
CPE_{CE} (F)				5.40E-6	5.06E-6	6.01E-6
α_{CE}				1	0.964	0.902
R_x (Ω)				10	10	10
CPE_x (F)				6.06E-8	1.89E-8	1.38E-8
α_x				0.750	0.795	0.804
L (H)				6.28E-9	7.59E-9	7.66E-9

Tabelle B.1.: Fitparameter zu den Impedanzmessungen für Abb. 5.2 und 5.3. Die geometrische Elektrodenfläche beträgt 0,2 bzw. 0.1 cm². Die Oberflächenvergrößerung ist für beide Elektroden etwa 10.

Probe	Bias (V)	R_s (Ω)	R_{ZnO} (Ω)	CPE_{ZnO} (F)	α_{ZnO}
NaOH (Bad)	-1	234	445	1.15E-6	0.850
	-0.9	234	692	1.16E-6	0.850
	-0.8	234	1342	1.036E-6	0.869
	-0.6	236	9795	9.89E-7	0.905
	-0.4	230	93179	1.44E-6	0.904
	-0.2	226	168105	2.32E-6	0.913
	0	222	112525	4.16E-6	0.930
	0.1	221	126206	5.82E-6	0.929
	0.3	221	7569	9.94E-6	0.935
	0.5	222	210	1.39E-5	0.950
AcOH (Bad)	-1	222	2848	5.93E-7	0.850
	-0.8	222	6719	4.21E-7	0.894
	-0.6	222	26788	5.06E-7	0.898
	-0.4	222	56111	6.67E-7	0.900
	-0.2	222	57887	9.01E-7	0.913
	0	222	58749	1.48E-6	0.922
	0.1	222	59250	2.05E-6	0.925
	0.3	222	19806	4.36E-6	0.926
	0.5	222	329	7.36E-6	0.932
NaOH (el.-chem.)	-1	238	705	1.25E-6	0.944
	-0.8	237	5824	1.27E-6	0.947
	-0.6	233	51670	1.55E-6	0.926
	-0.4	236	83352	1.50E-6	0.942
	-0.2	235	115571	1.69E-6	0.936
	0	235	108095	1.86E-6	0.937
	0.1	236	90142	1.94E-6	0.941
	0.3	236	94057	2.37E-6	0.936
	0.5	237	18564	2.85E-6	0.941

Tabelle B.2.: Fitparameter zu den Impedanzmessungen für Abb. 5.10. Die geometrische Elektrodenfläche beträgt $0,2 \text{ cm}^2$. Die Oberflächenvergrößerungen durch die Nanostangen beträgt etwa 12 (NaOH), 7,5 (AcOH) und 8 (el.-chem.).

Probe	Bias (V)	R_s (Ω)	R_{ZnO} (Ω)	CPE_{ZnO} (F)	α_{ZnO}
Sauerstoff	-0.5	187	50287	1.06E-6	0.869
	-0.4	188	88326	1.22E-6	0.869
	-0.3	188	97608	1.44E-6	0.869
	-0.2	187	91104	1.78E-6	0.869
	-0.1	187	82164	2.28E-6	0.869
	0	186	80984	2.96E-6	0.869
	0.1	186	70262	3.99E-6	0.869
	0.2	186	38498	5.64E-6	0.869
	0.3	185	25271	7.78E-6	0.869
	0.4	186	14983	1.07E-5	0.869
0.5	186	3351	1.43E-5	0.869	
Stickstoff	-0.5	178	10092	3.03E-6	0.880
	-0.4	178	40125	3.39E-6	0.880
	-0.3	178	100509	3.82E-6	0.880
	-0.2	178	191873	4.36E-6	0.880
	-0.1	178	374141	5.00E-6	0.880
	0	178	1.00E6	5.80E-6	0.880
	0.1	178	2.54E6	6.94E-6	0.880
	0.2	178	1.18E6	8.82E-6	0.880
	0.3	177	89028	1.16E-5	0.880
	0.4	177	9183	1.52E-5	0.880
0.5	177	1275	1.77E-5	0.880	
Formiergas	-0.5	178	2955	9.46E-6	0.873
	-0.4	178	13989	1.02E-5	0.873
	-0.3	178	97459	1.09E-5	0.873
	-0.2	178	200000	1.17E-5	0.873
	-0.1	178	380000	1.26E-5	0.873
	0	178	202000	1.36E-5	0.873
	0.1	178	442805	1.48E-5	0.873
	0.2	178	127770	1.61E-5	0.873
	0.3	178	37929	1.77E-5	0.873
	0.4	178	9412	1.95E-5	0.873
0.5	178	2082	2.09E-5	0.873	

Tabelle B.3.: Fitparameter zu den Impedanzmessungen für Abb. 5.11. Die geometrische Elektrodenfläche beträgt $0,2 \text{ cm}^2$ und die Oberflächenvergrößerung beträgt etwa 11.

Veröffentlichungen

Im Rahmen dieser Dissertation sind bisher folgende Veröffentlichungen in wissenschaftlichen Fachzeitschriften und auf Konferenzen erschienen.

Fachzeitschriften

1. J. Tornow, A. Belaidi, T. Dittrich, M. Kunst, K. Schwarzburg, T. Hannappel; *Charge separation and recombination in radial ZnO/In₂S₃/CuSCN heterojunction structures*; Journal of Applied Physics 108 (2010) 44915.
2. A. Belaidi, T. Dittrich, D. Kieven, J. Tornow, K. Schwarzburg, M. Kunst, N. Allsop, M. C. Lux-Steiner, S. Gavrilov; *ZnO-nanorod arrays for solar cells with extremely thin sulfidic absorber*; Solar Energy Materials and Solar Cells 93 (2009) 1033.
3. T. Dittrich, D. Kieven, A. Belaidi, M. Rusu, J. Tornow, K. Schwarzburg, M. C. Lux-Steiner; *Formation of the charge selective contact in solar cells with extremely thin absorber based on ZnO-nanorod/In₂S₃/CuSCN*; Journal of Applied Physics 105 (2009) 34509
4. A. Belaidi, T. Dittrich, D. Kieven, J. Tornow, K. Schwarzburg, M. C. Lux-Steiner; *Influence of the local absorber layer thickness on the performance of ZnO nanorod solar cells*; Physica Status Solidi - RRL 2 (2008) 172.
5. J. Tornow, K. Ellmer, J. Szarko, K. Schwarzburg; *Voltage bias dependency of the space charge capacitance of wet chemically grown ZnO nanorods employed in a dye sensitized photovoltaic cell*; Thin Solid Films 516 (2008) 7139.
6. T. Dittrich, D. Kieven, M. Rusu, A. Belaidi, J. Tornow, K. Schwarzburg, M. C. Lux-Steiner; *Current-voltage characteristics and transport mechanism of solar cells based on ZnO nanorods/In₂S₃/CuSCN*; Applied Physics Letters 93 (2008) 53113.

7. D. Kieven, T. Dittrich, A. Belaidi, J. Tornow, K. Schwarzburg, N. Allsop, M. C. Lux-Steiner; *Effect of internal surface area on the performance of ZnO/In₂S₃/CuSCN solar cells with extremely thin absorber*; Applied Physics Letters 92 (2008) 153107.
8. J. Tornow, K. Schwarzburg; *Transient electrical response of dye-sensitized ZnO nanorod solar cells*; Journal of Physical Chemistry C 111 (2007) 8692.

Konferenzen

1. J. Tornow, K. Schwarzburg, M. Kunst, K. Ellmer, U. Bloeck, U. Michalczik, F. Willig, H. Foell; *ZnO-nanorods as new type of electrode for dye-sensitized solar cells*; Vortrag bei E-MRS Spring Meeting, Nizza, 29.05.-02.06.2006
2. J. Tornow, K. Schwarzburg; *Electrical Response of Wet Chemically Grown ZnO Nanorods for Photovoltaic Application*; Poster bei MRS Fall Meeting, Boston, 26.-30. 11. 2006
3. J. Tornow, K. Schwarzburg; *Transient electrical properties of ZnO nanorod solar cells*; Poster bei E-MRS Spring Meeting, Straßbourg, 28.05.-01.06.2007
4. J. Tornow, K. Schwarzburg; *Electrical properties of ZnO nanorod electrodes for solar cell application*; Vortrag bei Molecular and Nanoscale Systems for Energy Conversions, Moskau, 01.-03. 10. 2007
5. J. Tornow, M. Kunst, K. Ellmer, K. Schwarzburg; *Electrical and optical properties of ZnO nanorods deposited by CBD*; Poster bei E-MRS Spring Meeting, Straßbourg, 26.-30. 05. 2008

Größen- und Abkürzungsverzeichnis

Größe	Einheit	Bedeutung
AcOH		Essigsäure
AE		Arbeitselektrode
CPE		Konstantes Phasenelement
CuSCN		Kupferthiozyanat
<i>EQE</i>		externe Quanteneffizienz
FTO		flourdotiertes Zinndioxid
GE		Gegenelektrode
H ₂ S		Schwefelwasserstoff
HBF ₄		Tetrahydroflouorborat
HNO ₃		Salpetersäure
I ⁻		Iodid
I ₃ ⁻		Triodid
In ₂ S ₃		Indiumsulfid
InCl ₃		Indiumchlorid
LiClO ₄		Lithiumperchlorat
LiOH		Lithiumhydroxid
Me ₂ Fc ⁺		1,1'-Dimethylferrocenium
Me ₂ Fc ⁰		1,1'-Dimethylferrocen
NaOH		Natriumhydroxid
RE		Referenzelektrode
REM		Rasterelektronenmikroskop
TEM		Transmissionselektronenmikroskop
TiO ₂		Titandioxid
Zn(NO ₃) ₂		Zinknitrat
ZnAc ₂		Zinkazetat
ZnO		Zinkoxid
[X]	cm ⁻²	Konzentration der adsorbierten Redoxionen an der Oberfläche
α		Phasenexponent des CPE
α _a	1/m	Absorptionskoeffizient
Δ <i>n</i>	cm ⁻³	Änderung der Ladungsträgerdichte
Δ <i>V</i>	V	elektrische Spannungsänderung
ε ₀	F/cm	Vakuumdielektrizitätskonstante
ε _r		relative Dielektrizitätskonstante
η		Wirkungsgrad einer Solarzelle
γ	V	Konstante der quasistationären Photospannung
γ ₁		Exponentialfaktor des Photonенflusses
ħ	Js	reduziertes plancksches Wirkungsquantum
κ	s	spannungsunabhängige Konstante
κ ₁	s cm ³	konzentrationsunabhängige Konstante
κ ₂	s/(F cm)	ladungsträgerunabhängige Konstante
λ	nm	Wellenlänge
λ _r	eV	Reorganisationsenergie
μ _{<i>n</i>}	cm ² /Vs	Elektronenbeweglichkeit im Material <i>i</i>
μ _{<i>p</i>}	cm ² /Vs	Löcherbeweglichkeit im Material <i>i</i>

ω	Hz	Kreisfrequenz
Φ_{Phot}	cm^{-2}	Photonenfluss
ρ	C/cm^3	Ladungsdichte
σ	S/cm	elektrische Leitfähigkeit
τ_0	s	Zeitkonstante für die Rekombination mit den Redoxionen
τ_{RC}	s	RC-Zeitkonstante
θ		Oberflächenvergrößerung
Θ	°	Einfallswinkel der Röntgenstrahlung
φ	°	Winkel bzw. Phasenwinkel
\vec{E}	V/cm	elektrisches Feld
A^*	$\text{A}/(\text{m K})^2$	Richardsonkonstante
A_0	w.E.	Amplitude des TRMC-Signals nach abgeschlossener Farbstoffrekombination
A_1	w.E.	Amplitude des TRMC-Signals abzüglich A_0
c_{Ox}	mol/l	Konzentration der oxidierten Redoxionen
c_{Red}	mol/l	Konzentration der reduzierten Redoxionen
c_d	cm^{-3}	Konzentration der oxidierten Farbstoffmoleküle
C	F/cm^2	mittlere Kapazität normiert auf die planare Elektrodenfläche
C_s	F/cm^2	mittlere Kapazität normiert auf die Nanostangenoberfläche
CPE	F	kapazitiver Wert des Konstanten Phasenelements
CPE_{CE}	F	kapazitiver Wert des CPE an der Gegenelektrode
CPE_x	F	kapazitiver Wert des CPE unbekanntes Ursprungs
CPE_{ZnO}	F	kapazitiver Wert des CPE an der ZnO-Grenzfläche
d_{eff}	cm	effektive Schichtdicke
d_{hkl}	nm	Netztebenenabstand der Fläche hkl
d_{local}	nm	lokale Indiumsulfid-Schichtdicke
D_{Ox}	mol/l	Zustandsdichte der oxidierten Redoxionen
D_{Redx}	mol/l	Zustandsdichte der reduzierten Redoxionen
E	eV	Energie
E_b	eV	Energiebarriere
E_F	eV	Fermienergie
E_L	eV	Leitungsbandkante
E_{LS}	eV	Leitungsbandkante an der Halbleiteroberfläche
E_{LS0}	eV	Leitungsbandkante an der Halbleiteroberfläche im Gleichgewicht
E_{Ox}	eV	Energie der oxidierten Redoxionen
E_{Red}	eV	Energie der reduzierten Redoxionen
E_{Redox}	V bzw. eV	Redoxpotential bzw. Redoxenergie
E_{Redox}^0	V	Redoxpotential unter Standardbedingungen
E_{ss}	eV	Energieniveau der Oberflächenzustände
E_V	eV	Valenzbandkante
f		Fermiverteilung
FF		Füllfaktor
i	A/cm^2	Wechselstromdichte
I	J/cm^2	Lichtintensität
I_0	J/cm^2	Referenzlichtintensität
j		imaginäre Einheit
j	A/cm^2	Gesamtstromdichte
j_0	A/cm^2	Sperrsättigungs- bzw. Austauschstromdichte
j_a	A/cm^2	anodische Stromdichte
j_{a0}	A/cm^2	anodische Stromdichte im Gleichgewicht
j_d	A/cm^2	Rekombinationsstromdichte mit oxidiertem Farbstoff
j_D	A/cm^2	Dunkelstromdichte allgemein bzw. speziell einer planaren Elektrode
$j_{D,nano}$	A/cm^2	Dunkelstromdichte einer nanostrukturierten Elektrode
j_k	A/cm^2	kathodische Stromdichte
j_{k0}	A/cm^2	kathodische Stromdichte im Gleichgewicht

j_{kad}	A/cm ²	kathodischer Strom über adsorbierte Redoxionen
j_{kss}	A/cm ²	kathodischer Strom über die Oberflächenzustände
j_L	A/cm ²	Kurzschluss-Photostromdichte
j_{photon}	1/(s cm ²)	Teilchenstromdichte der Photonen
j_{reg}	A/cm ²	Regenerationsstromdichte des Farbstoffs
j_s	A/cm ²	Generationsstromdichte
k	J/K	Boltzmannkonstante
k_{ad}	cm ³	Ratenkonstante für den Elektronenübertritt über adsorbierte Redoxionen
k_e	cm ⁴	Ratenkonstante für den Elektronenübertritt übers Leitungsband
k_{reg}	cm ⁴	Ratenkonstante für die Regeneration des Farbstoffs
k_{ss}	cm ⁴	Ratenkonstante für den Elektronenübertritt über Oberflächenzustände
k_t	cm ⁴	Transferkoeffizient
l	m	Länge der Nanostangen
L_D	cm	Diffusionslänge
m^*	kg	effektive Masse
n_0	cm ⁻³	Dunkelladungsträgerkonzentration
N_A	cm ⁻³	Akzeptorkonzentration
N_C	cm ⁻³	effektive Zustandsdichte im Leitungsband
N_D	cm ⁻³	Donatorkonzentration
n_i	cm ⁻³	Elektronendichte im Material i
n_s	cm ⁻³	Elektronendichte an der Halbleiteroberfläche
n_{s0}	cm ⁻³	Oberflächenelektronendichte im Gleichgewicht
N_{ss}	cm ⁻³	Dichte der Oberflächenzustände
N_t	cm ⁻³	Dichte der Störstellen in der Bandlücke
$P(\sigma)$	W	reflektierte Mikrowellenleistung
P_{abs}	W	absorbierte Mikrowellenleistung
P_{el}	W	elektrische Leistung
p_i	cm ⁻³	Löcherdichte im Material i
P_{in}	W	einfallende Mikrowellenleistung
P_{Licht}	W	Lichtleistung
q	C	Elementarladung
Q	C	Gesamtladung
r	cm	Radius
r_0	cm	Außenradius der Nanostange
r_1	cm	Innenradius der Nanostange
R_{CE}	Ωcm ²	Parallelwiderstand an der Gegenelektrode
R_{ext}	Ω	externer Serienwiderstand
R_M	Ω	serieller Messwiderstand
R_s	Ω	serieller Innenwiderstand
R_x	Ωcm ²	Parallelwiderstand unbekanntem Ursprungs
R_{ZnO}	Ωcm ²	Parallelwiderstand an der ZnO-Grenzfläche
t	s	Zeit
T	K	Temperatur
u	V	Wechselspannung
V	V	elektrische Spannung
V_0	V	um die Spannungs an der Helmholtzschicht korrigiertes Flachbandpotential
V_{b0}	V	Bandverbiegung im Gleichgewicht
V_b	V	Bandverbiegung
V_{ext}	V	externe Biasspannung
V_{OC}	V	Leerlaufspannung
V_{Photo}	V	quasistationäre Photospannung
W_{Ox}		Verteilungsfunktion um die Energie der oxidierten Redoxionen
W_{Red}		Verteilungsfunktion um die Energie der reduzierten Redoxionen
Z	Ωcm ²	Impedanz

Literaturverzeichnis

- [1] HAGFELDT, A. und M. GRÄTZEL: *Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems*. Chemical Reviews, 95:49–68, 1995.
- [2] SCHWARZBURG, K., R. ERNSTORFER, S. FELBER und F. WILLIG: *Primary and final charge separation in the nano-structured dye-sensitized electrochemical solar cell*. Coordination Chemistry Reviews, 248:1259–1270, 2004.
- [3] SOLOMON, S., D. QIN, M. MANNING, M. MARQUIS, K. AVERYT, M. M. B. TIGNOR, H. L. MILLER und Z. CHEN: *Climate change 2007: The physical science basis*. Cambridge University Press, Cambridge, 2007.
- [4] HEINLOTH, KLAUS: *Die Energiefrage : Bedarf und Potentiale, Nutzen, Risiken und Kosten*. Vieweg, Braunschweig, 2003.
- [5] DESERTEC D: *DESERTEC-Project*. <http://www.desertec.org>.
- [6] KAYES, B. M., H. A. ATWATER und N. S. LEWIS: *Comparison of the device physics principles of planar and radial p-n junction nanorod solar cells*. Journal of Applied Physics, 97:114302–11, 2005.
- [7] MAIOLO, J. R., B. M. KAYES, M.L A. FILLER, M. C. PUTNAM, M. D. KELZENBERG, H. A. ATWATER und N. S. LEWIS: *High aspect ratio silicon wire array photoelectrochemical cells*. Journal of the American Chemical Society, 129:12346–12347, 2007.
- [8] ERNST, K., R. ENGELHARDT, K. ELLMER, C. KELCH, H. J. MUFFLER, M. C. LUXSTEINER und R. KONENKAMP: *Contacts to a solar cell with extremely thin CdTe absorber*. Thin Solid Films, 387:26–28, 2001.
- [9] TARETTO, K. und U. RAU: *Modeling extremely thin absorber solar cells for optimized design*. Progress in Photovoltaics, 12:573–591, 2004.

- [10] LÉVY-CLÉMENT, C., R. TENA-ZAERA, M. A. RYAN, A. KATTY und G. HODES: *CdSe-sensitized p-cuSCN/nanowire n-ZnO heterojunctions*. *Advanced Materials*, 17:1512–1515, 2005.
- [11] THAMPI, K. R., P. LISKA, P. WANG, S. M. ZAKKEERUDDIN, L. SCHMIDT-MENDE, C. KLEIN, P. COMPTE und M. GRÄTZEL: *Recent advances in dye sensitized solar cells*. 20th European Photovoltaik Solar Energy Conference, 6-10 June, Barcelona, Spain, Seite 55, 2005.
- [12] WANG, P., S. M. ZAKEERUDDIN, J. E. MOSER, M. K. NAZEERUDDIN, T. SEKIGUCHI und M. GRÄTZEL: *A stable quasi-solid-state dye-sensitized solar cell with an amphiphilic ruthenium sensitizer and polymer gel electrolyte*. *Nature Materials*, 2:402–407, 2003.
- [13] SNAITH, H. J., A. J. MOULE, C. KLEIN, K. MEERHOLZ, R. H. FRIEND und M. GRÄTZEL: *Efficiency enhancements in solid-state hybrid solar cells via reduced charge recombination and increased light capture*. *Nano Letters*, 7:3372–3376, 2007.
- [14] KARTHIKEYAN, C. S., K. PETER, H. WIETASCH und M. THELAKKAT: *Highly efficient solid-state dye-sensitized TiO₂ solar cells via control of retardation of recombination using novel donor-antenna dyes*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91:432–439, 2007.
- [15] LAW, M., L. E. GREENE, J. C. JOHNSON, R. SAYKALLY und P. D. YANG: *Nanowire dye-sensitized solar cells*. *Nature Materials*, 4:455–459, 2005.
- [16] BAXTER, J. B. und E. S. AYDIL: *Nanowire-based dye-sensitized solar cells*. *Applied Physics Letters*, 86, 2005.
- [17] MARTINSON, A. B. F., J. E. MCGARRAH, M. O. K. PARPIA und J. T. HUPP: *Dynamics of charge transport and recombination in ZnO nanorod array dye-sensitized solar cells*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8:4655–4659, 2006.
- [18] GALOPPINI, E., J. ROCHFORD, H. CHEN, G. SARAF, Y. LU, A. HAGFELDT und G. BOSCHLOO: *Fast electron transport in metal organic vapor deposition grown dye-sensitized ZnO nanorod solar cells*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110:16159–16161, 2006.
- [19] SHOCKLEY, W.: *The Theory of p-n junctions in semiconductors and p-n junction transistors*. *Bell System Technical Journal*, 28:435–489, 1949.

- [20] GREEN, M. A.: *Solar cells - operating principles, technology and system applications*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1982.
- [21] GERISCHER, H.: *Electrochemical techniques for study of photosensitization*. Photochemistry and Photobiology, 16:243, 1972.
- [22] MEMMING, R.: *Photochemical and electrochemical processes of excited dyes at semiconductor and metal electrodes*. Photochemistry and Photobiology, 16:325, 1972.
- [23] O'REGAN, B und M GRÄTZEL: *A low-cost, high-efficiency solar-cell based on colloidal TiO₂ films*. Nature, 353:737–740, 1991.
- [24] NAZEERUDDIN, M. K., A. KAY, I. RODICIO, R. HUMPHRYBAKER, E. MULLER, P. LISKA, N. VLACHOPOULOS und M. GRÄTZEL: *Conversion of light to electricity by cis-X₂Bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge transfer sensitizers (X = CL-, BR-, I-, CN-, and SCN-) on nanocrystalline TiO₂ electrodes*. Journal of the American Chemical Society, 115:6382–6390, 1993.
- [25] CLIFFORD, J. N., E. PALOMARES, M. K. NAZEERUDDIN, M. GRÄTZEL und J. R. DURRANT: *Dye dependent regeneration dynamics in dye sensitized nanocrystalline solar cells: Evidence for the formation of a ruthenium bipyridyl cation/iodide intermediate*. Journal of Physical Chemistry C, 111:6561–6567, 2007.
- [26] GREGG, BRIAN A., F. PICHOT, S. FERRERE und C. L. FIELDS: *Interfacial recombination processes in dye-sensitized solar cells and methods to passivate the interfaces*. The Journal of Physical Chemistry B, 105:1422–1429, 2001.
- [27] BACH, U., J. KRÜGER und M. GRÄTZEL: *The concept of dye-sensitized mesoporous solid-state heterojunction solar cells*. Organic Photovoltaics, 4108:1–7, 2000.
- [28] KRÜGER, J., R. PLASS, M. GRÄTZEL, P. J. CAMERON und L. M. PETER: *Charge transport and back reaction in solid-state dye-sensitized solar cells: A study using intensity-modulated photovoltage and photocurrent spectroscopy*. The Journal of Physical Chemistry B, 107:7536–7539, 2003.
- [29] HINSCH, A., J. M. KROON, R. KERN, I. UHLENDORF, J. HOLZBOCK, A. MEYER und J. FERBER: *Long-term stability of dye-sensitized solar cells*. Progress in Photovoltaics, Seiten 425–438, 2001.

- [30] KRÜGER, J., R. PLASS, L. CEVEY, M. PICCIRELLI, M. GRÄTZEL und UDO BACH: *High efficiency solid-state photovoltaic device due to inhibition of interface charge recombination*. Applied Physics Letters, 79:2085–2087, 2001.
- [31] KUANG, D., C. KLEIN, H. J. SNAITH, R. HUMPHRY-BAKER, S. M. ZAKEERUDDIN und M. GRÄTZEL: *A new ion-coordinating ruthenium sensitizer for mesoscopic dye-sensitized solar cells*. Inorganica Chimica Acta, 361:699–706, 2008.
- [32] SCHWARZBURG, K. und F. WILLIG: *Origin of photovoltage and photocurrent in the nanoporous dye-sensitized electrochemical solar cell*. Journal of Physical Chemistry B, 103:5743–5746, 1999.
- [33] PARK, T., S. A. HAQUE, R. J. POTTER, A. B. HOLMES und J. R. DURRANT: *A supramolecular approach to lithium ion solvation at nanostructured dye sensitised inorganic/organic heterojunctions*. Chemical Communications, Seiten 2878–2879, 2003.
- [34] THAVASI, V., V. RENUGOPALAKRISHNAN, R. JOSE und S. RAMAKRISHNA: *Controlled electron injection and transport at materials interfaces in dye sensitized solar cells*. Materials Science & Engineering R-Reports, 63:81–99, 2009.
- [35] TAGUCHI, T., X. T. ZHANG, I. SUTANTO, K. TOKUHIRO, T. N. RAO, H. WATANABE, T. NAKAMORI, M. URAGAMI und A. FUJISHIMA: *Improving the performance of solid-state dye-sensitized solar cell using MgO-coated TiO₂ nanoporous film*. Chemical Communications, Seiten 2480–2481, 2003.
- [36] LAGEMAAT, J. VAN DE und A. J. FRANK: *Nonthermalized Electron Transport in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Films: Transient Photocurrent and Random-Walk Modeling Studies*. Journal of Physical Chemistry B, 105:11194–11205, 2001.
- [37] KEIS, K., J. LINDGREN, S. E. LINDQUIST und A. HAGFELDT: *Studies of the adsorption process of Ru complexes in nanoporous ZnO electrodes*. Langmuir, 16:4688–4694, 2000.
- [38] ZHU, K., N. R. NEALE, A. MIEDANER und A. J. FRANK: *Enhanced charge-collection efficiencies and light scattering in dye-sensitized solar cells using oriented TiO₂ nanotubes arrays*. Nano Letters, 7:69–74, 2007.
- [39] PAULOSE, M., K. SHANKAR, O. K. VARGHESE, G. K. MOR, B. HARDIN und C. A. GRIMES: *Backside illuminated dye-sensitized solar cells based on titania nanotube array electrodes*. Nanotechnology, 17:1446–1448, 2006.

- [40] YU, G., J. GAO, J. C. HUMMELEN, F. WUDL und A. J. HEEGER: *Polymer photovoltaic cells: Enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions*. Science, 270:1789–1791, 1995.
- [41] SHAHEEN, S. E., C. J. BRABEC, N. S. SARICIFTCI, F. PADINGER, T. FROMHERZ und J. C. HUMMELEN: *2.5% efficient organic plastic solar cells*. Applied Physics Letters, 78:841–843, 2001.
- [42] KUMAR, A., G. LI, Z. R. HONG und Y. YANG: *High efficiency polymer solar cells with vertically modulated nanoscale morphology*. Nanotechnology, 20, 2009.
- [43] KIM, J. Y., K. LEE, N. E. COATES, D. MOSES, T.-Q. NGUYEN, M. DANTE und A. J. HEEGER: *Efficient tandem polymer solar cells fabricated by all-solution processing*. Science, 317:222–225, 2007.
- [44] HUYNH, W. U., J. J. DITTMER und A. P. ALIVISATOS: *Hybrid nanorod-polymer solar cells*. Science, 295:2425–2427, 2002.
- [45] ARANGO, A. C., L. R. JOHNSON, V. N. BLIZNYUK, Z. SCHLESINGER, S. A. CARTER und H.-H. HÖRHOLD: *Efficient titanium oxide/conjugated polymer photovoltaics for solar energy conversion*. Advanced Materials, 12:1689–1692, 2000.
- [46] BEEK, W. J. E., M. M. WIENK und R. A. J. JANSSEN: *Efficient hybrid solar cells from zinc oxide nanoparticles and a conjugated Polymer*. Advanced Materials, 16:1009–1013, 2004.
- [47] OLSON, D. C., J. PIRIS, R. T. COLLINS, S. E. SHAHEEN und D. S. GINLEY: *Hybrid photovoltaic devices of polymer and ZnO nanofiber composites*. Thin Solid Films, 496:26–29, 2006.
- [48] TENNAKONE, K., G. R. R. A. KUMARA, I. R. M. KOTTEGODA, V. P. S. PERERA und G. M. L. P. APONSU: *Nanoporous n-TiO₂/selenium/p-CuCNS photovoltaic cell*. Journal of Physics D: Applied Physics, 31:2326–2330, 1998.
- [49] OJA, I., A. BELAIDI, L. DLOCZIK, M. C. LUX-STEINER und T. DITTRICH: *Photoelectrical properties of In(OH)_xS_yPbS(O) structures deposited by SILAR on TiO₂*. Semiconductor Science and Technology, 21:520–526, 2006.

- [50] LARRAMONA, G., C. CHONE, A. JACOB, D. SAKAKURA, B. DELATOCHE, D. PERE, X. CIEREN, M. NAGINO und R. BAYON: *Nanostructured photovoltaic cell of the type titanium dioxide, cadmium sulfide thin coating, and copper thiocyanate showing high quantum efficiency*. Chemistry of Materials, 18:1688–1696, 2006.
- [51] ITZHAIK, Y., O. NIITSOO, M. PAGE und G. HODES: *Sb₂S₃-sensitized nanoporous TiO₂ solar cells*. Journal of Physical Chemistry C, 113:4254–4256, 2009.
- [52] BELAIDI, A., T. DITTRICH, D. KIEVEN, J. TORNOW, K. SCHWARZBURG und M. LUXSTEINER: *Influence of the local absorber layer thickness on the performance of ZnO nanorod solar cells*. Physica Status Solidi (RRL) - Rapid Research Letters, 2:172–174, 2008.
- [53] PAGE, M., O. NIITSOO, Y. ITZHAIK, D. CAHEN und G. HODES: *Copper sulfide as a light absorber in wet-chemical synthesized extremely thin absorber (ETA) solar cells*. Energy & Environmental Science, 2:220–223, 2009.
- [54] YOFFE, A. D.: *Low-dimensional systems: Quantum size effects and electronic properties of semiconductor microcrystallites (zero-dimensional systems) and some quasi-two-dimensional systems*. Advances in Physics, 42:173, 1993.
- [55] KONGKANAND, A., K. TVRDY, K. TAKECHI, M. KUNO und P. V. KAMAT: *Quantum dot solar cells. Tuning photoresponse through size and shape control of CdSe-TiO₂ architecture*. Journal of the American Chemical Society, 130:4007–4015, 2008.
- [56] SHOCKLEY, W. und H. J. QUEISSER: *Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells*. Journal of Applied Physics, 32:510–519, 1961.
- [57] SCHALLER, R. D. und V. I. KLIMOV: *High efficiency carrier multiplication in PbSe nanocrystals: Implications for solar energy conversion*. Physical Review Letters, 92, 2004.
- [58] NAIR, G., S. M. GEYER, L. Y. CHANG und M. G. BAWENDI: *Carrier multiplication yields in PbS and PbSe nanocrystals measured by transient photoluminescence*. Physical Review B, 78:125325–10, 2008.
- [59] PIJPERS, J. J. H., R. ULBRICHT, K. J. TIELROOIJ, A. OSHEROV, Y. GOLAN und M. BONN: *Carrier multiplication in bulk PbS and PbSe*. 2009.
- [60] KAMAT, P. V.: *Quantum dot solar cells. Semiconductor nanocrystals as light harvesters*. Journal of Physical Chemistry C, 112:18737–18753, 2008.

- [61] GUR, I, NA FROMER, ML GEIER und AP ALIVISATOS: *Air-stable all-inorganic nanocrystal solar cells processed from solution*. Science, 310:462–465, 2005.
- [62] LESCHKIES, K. S., R. DIVAKAR, J. BASU, E. ENACHE-POMMER, J. E. BOERCKER, C. B. CARTER, U. R. KORTSHAGEN, D. J. NORRIS und E. S. AYDIL: *Photosensitization of ZnO nanowires with CdSe quantum dots for photovoltaic devices*. Nano Letters, 7:1793–1798, 2007.
- [63] SZE, S. M.: *Physics of semiconductor devices*. John Wiley & Sons, New York, 1981.
- [64] GRUNDMANN, M.: *The physics of semiconductors*. Springer, Heidelberg, 2006.
- [65] ANDERSON, R.L.: *Experiments on Ge-GaAs heterojunctions*. Solid-State Electronics, 5:341–351, 1962.
- [66] GRUPEN, M., K. HESS und G. HUGH SONG: *Simulation of transport over heterojunctions*. Simulation of Semiconductor Devices and Processes, 4:303, 1991.
- [67] RIBEN, A. R. und D. L. FEUCHT: *nGe-pGaAs Heterojunctions*. Solid-State Electronics, 9:1055–1065, 1966.
- [68] DOLEGA, U.: *Theorie des pn-Kontaktes zwischen Halbleitern mit verschiedenen Kristallgittern*. Zeitschrift für Naturforschung A, 18:653–666, 1963.
- [69] SHARMA, B. L. und R.K. PUROHIT: *Semiconductor heterojunctions*. Pergoman Press, Oxford, 1974.
- [70] MARCUS, R. A.: *On the theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer. I*. The Journal of Chemical Physics, 24:966–978, 1956.
- [71] GERISCHER, H.: *Über den Ablauf von Redoxreaktionen an Metallen und Halbleitern - I. Allgemeines zum Elektronenübergang zwischen einem Festkörper und einem Redox-elektrolyten*. Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, 26:223, 1960.
- [72] GERISCHER, H.: *Über den Ablauf von Redoxreaktionen an Metallen und Halbleitern - III. Halbleiterelektroden*. Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, 27:48–79, 1961.
- [73] MORRISON, S. R.: *Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes*. Plenum Press, New York, 1980.

- [74] SATO, N.: *Electrochemistry at Metal and Semiconductor Electrodes*. Elsevier Science B.V., Amsterdam, 1998.
- [75] WEDLER, G.: *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. Wiley-VCH, Weinheim, 1997.
- [76] LASIA, A.: *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*. In: *Modern Aspects of Electrochemistry*, Band 32, Seiten 143–248. Plenum Press, New York, 1999.
- [77] KUNST, M. und G. BECK: *The study of charge carrier kinetics in semiconductors by microwave conductivity measurements*. *Journal of Applied Physics*, 60:3558–3566, 1986.
- [78] LEWERENZ, H.-J. und H. JUNGBLUT: *Photovoltaik. Grundlagen und Anwendungen*. Springer, Berlin, 1995.
- [79] SPIESS, L.: *Moderne Röntgenbeugung : Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. Teubner, Wiesbaden, 2008.
- [80] KITTEL, C.: *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg, München, 2006.
- [81] FLEGLER, S. L., J. W. HECKMAN und K. L. KLOMPARENS: *Elektronenmikroskopie - Grundlagen, Methoden, Anwendungen*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 1995.
- [82] MESCHEDÉ, D.: *Gerthsen Physik*. Springer, Berlin, 2002.
- [83] GREENE, L. E., M. LAW, D. H. TAN, M. MONTANO, J. GOLDBERGER, G. SOMORJAI und P. YANG: *General route to vertical ZnO nanowire arrays using textured ZnO seeds*. *Nano Letters*, 5:1231–1236, 2005.
- [84] GLEDHILL, S., A. GRIMM, N. ALLSOP, T. KOEHLER, C. CAMUS, M. LUX-STEINER und C.-H. FISCHER: *A spray pyrolysis route to the undoped ZnO layer of Cu(In,Ga)(S,Se)₂ solar cells*. *Thin Solid Films*, 517:2309–2311, 2009.
- [85] OHRING, M.: *The materials science of thin films*. Academic Press, London, 1992.
- [86] ELLMER, K., R. CEBULLA und R. WENDT: *Transparent and conducting ZnO(:Al) films deposited by simultaneous RF- and DC-excitation of a magnetron*. *Thin Solid Films*, 317:413–416, 1998.
- [87] TAY, C. B., H. Q. LE, S. J. CHUA und K. P. LOH: *Empirical model for density and length prediction of ZnO nanorods on GaN using hydrothermal synthesis*. *Journal of the Electrochemical Society*, 154:K45–K50, 2007.

- [88] PETERSON, R. B., C. L. FIELDS und B. A. GREGG: *Epitaxial chemical deposition of ZnO nanocolumns from NaOH*. *Langmuir*, 20:5114–5118, 2004.
- [89] TORNOW, J.: *Erprobung von ZnO-Elektroden auf ihre Eignung für neuartige Solarzellen*. Diplomarbeit, Universität Kiel, 2005.
- [90] SCIONCORP: *ScionImage 4*. <http://www.scioncorp.com/>.
- [91] STROM, J. G. und H. W. JUN: *Kinetics of hydrolysis of methenamine*. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 69:1261–1263, 1980.
- [92] GOVENDER, K., D. S. BOYLE, P. B. KENWAY und P. O'BRIEN: *Understanding the factors that govern the deposition and morphology of thin films of ZnO from aqueous solution*. *Journal of Materials Chemistry*, 14:2575–2591, 2004.
- [93] ANDERSON, M. A., M. J. GIESELMANN und Q. Y. XU: *Titania and alumina ceramic membranes*. *Journal of Membrane Science*, 39:243–258, 1988.
- [94] MEISSNER, B.: *Lichtinduzierte Ladungstrennung in der Farbstoff-Solarzelle*. Doktorarbeit, Technische Universität Berlin, 1999.
- [95] MEULENKAMP, E. A.: *Synthesis and growth of ZnO nanoparticles*. *Journal of Physical Chemistry B*, 102:5566–5572, 1998.
- [96] GMELIN, L.: *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*. In: *Eisen-Organische Verbindungen Teil A*, Nummer A7. Springer, Heidelberg, 1980.
- [97] IZUTSU, K.: *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions*. Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- [98] HENDRICKSON, D. N., Y. S. SOHN und H. B. GRAY: *Magnetic susceptibility study of various ferricenium and iron(III) dicarbollide compounds*. *Inorganic Chemistry*, 10:1559–1563, 1971.
- [99] PAPAGEORGIOU, N, WF MAIER und M GRÄTZEL: *An iodine/triiodide reduction electrocatalyst for aqueous and organic media*. *Journal of the Electrochemical Society*, 144:876–884, 1997.
- [100] ALLSOP, N.A., A. SCHÖNMANN, A. BELAIDI, H.-J. MUFFLER, B. MERTESACKER, W. BOHNE, E. STRUB, J. RÖHRICH, M.C. LUX-STEINER und CH.-H. FISCHER: *Indium*

- sulfide thin films deposited by the spray ion layer gas reaction technique*. Thin Solid Films, 513:52–56, 2006.
- [101] KIEVEN, D.: *Solarzellen mit extrem dünnem sulfidischem Absorber auf Zinkoxid Nanorod-Arrays*. Diplomarbeit, Freie Universität Berlin, 2008.
- [102] KUMARA, G. R. R. A., A. KONNO, G. K. R. SENADEERA, P. V. V. JAYAWEERA, D. B. R. A. DE SILVA und K. TENNAKONE: *Dye-sensitized solar cell with the hole collector p-CuSCN deposited from a solution in n-propyl sulphide*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 69:195–199, 2001.
- [103] SCHWARZBURG, K. und F. WILLIG: *Diffusion impedance and space charge capacitance in the nanoporous dye-sensitized electrochemical solar cell*. Journal of Physical Chemistry B, 107:3552–3555, 2003.
- [104] BARD, A. J. und L. R. FAULKNER: *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*. Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
- [105] MORA-SERO, I., F. FABREGAT-SANTIAGO, B. DENIER, J. BISQUERT, R. TENAZAERA, J. ELIAS und C. LÉVY-CLÉMENT: *Determination of carrier density of ZnO nanowires by electrochemical techniques*. Applied Physics Letters, 89, 2006.
- [106] JACKSON, J. D.: *Klassische Elektrodynamik*. de Gruyter, Berlin, 1982.
- [107] BAXTER, J. B. und C. A. SCHMUTTENMAER: *Conductivity of ZnO nanowires, nanoparticles, and thin films using time-resolved terahertz spectroscopy*. Journal of Physical Chemistry B, 110:25229–25239, 2006.
- [108] GREENE, L. E., M. LAW, J. GOLDBERGER, F. KIM, J. C. JOHNSON, Y. ZHANG, R. J. SAYKALLY und P. YANG: *Low-temperature wafer-scale production of ZnO nanowire arrays*. Angewandte Chemie International Edition, 42:3031–3034, 2003.
- [109] BISQUERT, J.: *Chemical capacitance of nanostructured semiconductors: its origin and significance for nanocomposite solar cells*. Physical Chemistry Chemical Physics, 5:5360–5364, 2003.
- [110] PASQUIER, A. DU, H. H. CHEN und Y. C. LU: *Dye sensitized solar cells using well-aligned zinc oxide nanotip arrays*. Applied Physics Letters, 89, 2006.

- [111] KEIS, K., C. BAUER, G. BOSCHLOO, A. HAGFELDT, K. WESTERMARK, H. RENSMO und H. SIEGBAHN: *Nanostructured ZnO electrodes for dye-sensitized solar cell applications*. Journal of Photochemistry and Photobiology A, 148:57–64, 2002.
- [112] WILLIG, F.: *Laser-induced electrical transients at semiconductor electrodes*. Berichte der Bunsengesellschaft - Physical Chemistry Chemical Physics, 92:1312–1319, 1988.
- [113] NAGEL, L. W. und D. O. PEDERSON: *SPICE (Simulation Program with Integrated Circuit Emphasis)*. University of California, Berkeley,, Seiten Memorandum No. ERL-M382, 1973.
- [114] ENGELHARDT, M.: *LTSpice*. <http://www.linear.com>.
- [115] SCHLICHTHÖRL, G., S. Y. HUANG, J. SPRAGUE und A. J. FRANK: *Band edge movement and recombination kinetics in dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells: A study by intensity modulated photovoltage spectroscopy*. Journal of Physical Chemistry B, 101:8141–8155, 1997.
- [116] ZHANG, Z. Y., C. H. JIN, X. L. LIANG, Q. CHEN und L.-M. PENG: *Current-voltage characteristics and parameter retrieval of semiconducting nanowires*. Applied Physics Letters, 88:73102–3, 2006.
- [117] CAMERON, P. J. und L. M. PETER: *How does back-reaction at the conducting glass substrate influence the dynamic photovoltage response of nanocrystalline dye-sensitized solar cells?* The Journal of Physical Chemistry B, 109:7392–7398, 2005.
- [118] SZARKO, J. M., A. NEUBAUER, A. BARTELT, L. SOCACIU-SIEBERT, F. BIRKNER, K. SCHWARZBURG, T. HANNAPPEL und R. EICHBERGER: *The ultrafast temporal and spectral characterization of electron injection from perylene derivatives into ZnO and TiO₂ colloidal films*. JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C, 112:10542–10552, 2008.
- [119] BISQUERT, J., A. ZABAN und P. SALVADOR: *Analysis of the mechanisms of electron recombination in nanoporous TiO₂ dye-sensitized solar cells. Nonequilibrium steady-state statistics and interfacial electron transfer via surface states*. The Journal of Physical Chemistry B, 106:8774–8782, 2002.
- [120] MONTANARI, I., J. NELSON und J. R. DURRANT: *Iodide electron transfer kinetics in dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ films*. Journal of Physical Chemistry B, 106:12203–12210, 2002.

- [121] WOLFRAM, S.: *Mathematica 7*. <http://www.wolfram.com>.
- [122] BARDEEN, J.: *Surface states and rectification at a metal semi-conductor contact*. Physical Review, 71:717–727, 1947.
- [123] MEYERHOF, W. E.: *Contact Potential Difference in Silicon Crystal Rectifiers*. Physical Review, 71:727–735, 1947.
- [124] SNAITH, H. J. und M. GRÄTZEL: *The role of a Schottky barrier at an electron-collection electrode in solid-state dye-sensitized solar cells*. Advanced Materials, 18:1910–+, 2006.
- [125] RINCON, M. E., M. E. TRUJILLO, J. AVALOS und N. CASILLAS: *Photoelectrochemical processes at interfaces of nanostructured TiO₂/carbon black composites studied by scanning photoelectrochemical microscopy*. Journal of Solid State Electrochemistry, 11:1287–1294, 2007.
- [126] FABREGAT-SANTIAGO, F., J. GARCIA-CANADAS, E. PALOMARES, J. N. CLIFFORD, S. A. HAQUE, J. R. DURRANT, G. GARCIA-BELMONTE und J. BISQUERT: *The origin of slow electron recombination processes in dye-sensitized solar cells with alumina barrier coatings*. Journal of Applied Physics, 96:6903–6907, 2004.
- [127] FABREGAT-SANTIAGO, F., G. GARCIA-BELMONTE, J. BISQUERT, A. ZABAN und P. SALVADOR: *Decoupling of transport, charge storage, and interfacial charge transfer in the nanocrystalline TiO₂/electrolyte system by impedance methods*. Journal of Physical Chemistry B, 106:334–339, 2002.
- [128] FABREGAT-SANTIAGO, F., I. MORA-SERO, G. GARCIA-BELMONTE und J. BISQUERT: *Cyclic voltammetry studies of nanoporous semiconductors. Capacitive and reactive properties of nanocrystalline TiO₂ electrodes in aqueous electrolyte*. Journal of Physical Chemistry B, 107:758–768, 2003.
- [129] ZHANG, Z. P., S. M. ZAKEERUDDIN, B. C. O'REGAN, R. HUMPHRY-BAKER und M. GRATZEL: *Influence of 4-guanidinobutyric acid as coadsorbent in reducing recombination in dye-sensitized solar cells*. Journal of Physical Chemistry B, 109:21818–21824, 2005.
- [130] NIINOBE, D., Y. MAKARI, T. KITAMURA, Y. WADA und S. YANAGIDA: *Origin of enhancement in open-circuit voltage by adding ZnO to nanocrystalline SnO₂ in dye-sensitized solar cells*. Journal of Physical Chemistry B, 109:17892–17900, 2005.

- [131] QUINTANA, M., T. EDVINSSON, A. HAGFELDT und G. BOSCHLOO: *Comparison of dye-Sensitized ZnO and TiO₂ solar cells: Studies of charge transport and carrier lifetime*. The Journal of Physical Chemistry C, 111:1035–1041, 2007.
- [132] DITTRICH, T., D. KIEVEN, A. BELAIDI, M. RUSU, J. TORNOW, K. SCHWARZBURG und M. C. LUX-STEINER: *Formation of the charge selective contact in solar cells with extremely thin absorber based on ZnO-nanorod/In₂S₃/CuSCN*. Journal of Applied Physics, 105, 2009.
- [133] SAVENIJE, T. J., M. NANU, J. SCHOONMAN und A. GOOSSENS: *A time-resolved microwave conductivity study of the optoelectronic processes in TiO₂ | In₂S₃ | CuInS₂ heterojunctions*. Journal of Applied Physics, 101:113718–7, 2007.
- [134] ENGELHARDT, R. und R. KONENKAMP: *Electrodeposition of compound semiconductors in polymer channels of 100 nm diameter*. Journal of Applied Physics, 90:4287–4289, 2001.
- [135] REHWALD, W. und G. HARBEKE: *On the conduction mechanism in single crystal β -indium sulfide In₂S₃*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 26:1309–1324, 1965.
- [136] LOKHANDE, C. D., A. ENNAOUI, P. S. PATIL, M. GIERSIG, K. DIESNER, M. MÜLLER und H. TRIBUTSCH: *Chemical bath deposition of indium sulphide thin films: preparation and characterization*. Thin Solid Films, 340:18–23, 1999.
- [137] STANGL, R., M. KRIEGEL und D. SCHAFFARZIK: *AFORS-HET 2.2*. Hahn-Meitner-Institut Berlin GmbH.
- [138] WANG, J., Q. LI und R. F. EGERTON: *Probing the electronic structure of ZnO nanowires by valence electron energy loss spectroscopy*. Micron, 38:346–353, 2007.
- [139] JACOBI, K., G. ZWICKER und A. GUTMANN: *Work function, electron affinity and band bending of zinc oxide surfaces*. Surface Science, 141:109–125, 1984.
- [140] BEZRYADIN, N., E. TATOKHIN, A. BUDANOV, A. LINNIK und I. ARSENT'EV: *Position of the Fermi level on an indium arsenide surface treated in sulfur vapor*. Semiconductors, 33:1301–1303, 1999.
- [141] BORISENKO, V. E., S. V. GAPONENKO und V. S. GURIN: *Physics, chemistry and application of nanostructures*. World Scientific Publishing, Singapore, 2009.

-
- [142] VAYSSIERES, L. und M. GRÄTZEL: *Highly ordered SnO₂ nanorod arrays from controlled aqueous growth*. *Angewandte Chemie International Edition*, 43:3666–3670, 2004.
- [143] GU, F., S. WANG, H. CAO und C. LI: *Synthesis and optical properties of SnO₂ nanorods*. *Nanotechnology*, 19:95708, 2008.
- [144] LUPAN, O., L. CHOW, G. CHAI, H. HEINRICH, S. PARK und A. SCHULTE: *Synthesis of one-dimensional SnO₂ nanorods via a hydrothermal technique*. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 41:533–536, 2009.
- [145] JANATA, E.: *Baseline compensation circuit for measurement of transient signals*. *Review of Scientific Instruments*, 57:273–275, 1986.
- [146] HOLBROOK, J. G.: *Laplace-Transformationen*. Vierweg+Sohn, 1970.

Danksagung

Diese Arbeit hat mich viel Schweiß und Nerven sowie manch' schlaflose Nacht gekostet. Oft hat sie mich zur Verzweiflung gebracht, häufig an mir selbst. Dennoch hat sie mir über weite Strecken viel Spaß bereitet, besonders im Labor und nicht so besonders beim Niederschreiben. Zur Freude an der Arbeit trugen auch eine Vielzahl von Menschen bei, die mich unterstützten, berieten, inspirierten oder einfach nur mal ablenkten. Dafür möchte ich mich herzlich bedanken bei...

Prof. Dr. Helmut Föll für sein Interesse sowie die unkomplizierte und unbürokratische Unterstützung bei der Durchführung dieses Promotionsprojektes, ohne die es wohl gar nicht zustande gekommen wäre. Weiterhin möchte ich mich für die Bereiterklärung zur Übernahme der Begutachtung bedanken.

PD Dr. Thomas Hannappel für die uneingeschränkte Zustimmung zu dieser Arbeit, die ich in seiner Arbeitsgruppe durchführen durfte. Auch für die ein oder andere Vertragsverlängerung sowie die Übernahme der Gutachtertätigkeit möchte ich mich bedanken.

Dr. Klaus Schwarzburg, der die Betreuung bei den Experimenten und der Auswertung übernommen hat und mir dabei viel Raum zur Selbstentfaltung gab, doch immer zur Seite stand, wenn ich Rat benötigte. Mir hat die Zusammenarbeit großen Spaß gemacht.

Dr. Marinus Kunst für das vertrauensvolle Überlassen seines Mikrowellenmessplatzes und die Hilfestellung bei den Messungen. Ich danke dir auch für die aus dir heraussprudelnden erheiternden Kommentare.

Dr. Thomas Dittrich für die Initiierung des Projektes zu den Zellen mit In_2S_3 -Absorber, das mich über weite Strecken finanziert hat. Außerdem danke ich dir dafür, dass ich in deinem Labor messen durfte und für die vielen Stunden Diskussion über Ergebnisse und anderes.

Prof. Dr. Frank Willig für die Initiierung dieser Arbeit kurz vor seinem Ruhestand.

Der Firma **ET&TE** für die unkomplizierte Hilfe bei der Finanzierung dieser Promotion im ersten Jahr und insbesondere **Dr. Oliver Riemenschneider** für seine Mühen diesbezüglich.

Dr. Abdehak Belaidi für das gemeinsame Interesse an den Zellen mit In_2S_3 -Absorber sowie für die In_2S_3 - und CuSCN -Beschichtungen und die Weiterentwicklung der Zellen zu höchsten Wirkungsgraden.

David Kieven ebenfalls für die Entwicklung der Zellen mit In_2S_3 -Absorber und manche Beschichtung.

Ursula Michalzik dafür, dass sie auch bei meinem Chaos versucht hat den Überblick im Chemielabor zu bewahren. Ich danke ihr auch für die Hilfe beim Wachstum der unzähligen ZnO-Nanostangen und für ihre Hilfsbereitschaft bei fast allem.

Björn Latzel für gemeinsame Entwicklung einer Rezeptur zur Abscheidung von ZnO-Nanostangen mit einem Essigsäure-Puffer und für den einen oder anderen Tipp zur Chemie.

Dr. Klaus Ellmer und seiner Gruppe sowie **Michael Kirsch** für die bereitwillige Versorgung mit gesputterten ZnO-Keimschichten auf meinen Substraten.

Ditmar Henning fürs gemeinsame Entwerfen meiner Messzellen und seine Fertigung selbiger. Danken möchte ich auch dem **Materiallager des Helmholtz-Zentrums**, dass alle nötigen Werkstoffe für schnelles Basteln von Testmesszellen bereitstellte. Ein Service, der lange Wartezeiten verhindert.

Den aktuellen und ehemaligen **Kollegen der Arbeitsgruppe E-I5**, die ein wunderbares Arbeitsklima in der Gruppe schafften und mit dem einen oder anderen Rat und so mancher Tat zur Seite standen, wenn ich alleine nicht mehr weiter kam. Vielen Dank für die die Kuchen und schönen gemeinsamen Ausflüge.

Kollegen des Helmholtzzentrums Berlin, die immer freundlich und offen auf meine Bitten und Fragen reagierten. Es ist schön an einem Institut mit so vielen Experten auf ganz verschiedenen Fachgebieten zu arbeiten und es nur wenig Überwindung kostet einfach mal nachzufragen.

Den Mitarbeitern der **Technischen Fakultät der Universität Kiel**, die auch immer ein offenes Ohr und etwas Zeit für meine wissenschaftliche und verwaltungstechnische Probleme hatten.

Stephan Brunken, Melanie Nichterwitz und **Wiebke Albrecht**, die der deutschen Sprache mächtig sind und eine Unzahl von Rechtschreib-, Grammatik- und Ausdrucksfehler aus dieser Dissertation verschwinden ließen.

Der Laufrunde aus **Stephan Brunken, Dieter Greiner, Melanie Nichterwitz, Christian Tötzke** und **Sebastian Schmidt** fürs gemeinsame durch den Wald hetzen und Frust abbauen. Ähnliches, nur auf der Straße und mit einem Rennrad, danke ich **Lars Gundlach**.

Ganz wichtig fürs Durchstehen dieser Arbeit waren meine **Freunde** in Berlin und anderswo, die mir viel Ablenkung zur Promotion geschenkt haben. Wichtige Unterstützung kam dabei von diversen Kneipen, Biergärten sowie Jazz- und sonstigen Clubs.

Ebendso unersetzlich war meine **Familie**, die mich immer unterstützt hat und mir so viel Kraft sowohl für die Arbeit als auch die anderen wichtigen Dinge gegeben hat. Ganz besonders möchte ich mich bei meiner Frau **Elisa** und der **kleinen Stramplerin** in ihrem Bauch bedanken. Ihr habt mir jeden Abend wieder vor Augen geführt, was wirklich wichtig ist.

So eine Doktorarbeit erstreckt sich über viele Jahre, so dass es möglich ist, dass ich den einen oder anderen vergessen habe, der ebenfalls ganz entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat. Meine Vergesslichkeit schmälert jedoch nicht ihren Beitrag, so dass ich mich hier für diese Unterstützung bedanken möchte.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Geburtsdatum und -ort	12. Mai 1980 in Bünde
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	verheiratet, 1 Kind

Werdegang

Oktober 2006 - Januar 2010	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie
Oktober 2006	Prof. Dr. Werner Petersen Preis der Technik für die beste Diplomarbeit 2005/2006
Juli 2006	Preis für das beste Diplom 2005/2006 (Förderverein der Technischen Fakultät)
Januar 2006 - September 2006	wissenschaftlicher Mitarbeiter bei ET&TE Etch and Technology GmbH, Kiel
März 2005 - Dezember 2005	Diplomarbeit am Hahn-Meitner-Institut, Berlin
August 2004 - Dezember 2004	Praktikum bei Commonwealth Science and Industry Research Organisation (CSIRO), Melbourne (AUS)
Oktober 2000 - Dezember 2005	Studium der Materialwissenschaft an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
Januar 2000 - September 2000	Zivildienst bei Neue Arbeit Lüneburg gGmbH
November 1999 - Dezember 1999	Wehrdienst in der Theodor-Körner-Kaserne Lüneburg
August 1990 - Juli 1999	Fritz-Reuter-Gymnasium Dannenberg