



Hybride Dünnschicht-Solarzellen
aus mesoporösem Titandioxid und konjugierten
Polymeren

Doktorarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur
(Dr. Ing.)
in der Wissenschaftsdisziplin „Physik“

eingereicht an der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Potsdam

von
SYLVIA SCHATTAUER

Potsdam, den 01. Dezember 2010

Dieses Werk ist unter einem Creative Commons Lizenzvertrag lizenziert:
Namensnennung - Keine kommerzielle Nutzung - Weitergabe unter gleichen
Bedingungen 3.0 Deutschland

Um die Bedingungen der Lizenz einzusehen, folgen Sie bitte dem Hyperlink:
<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/de/>

Online veröffentlicht auf dem

Publikationsserver der Universität Potsdam:

URL <http://opus.kobv.de/ubp/volltexte/2011/5261/>

URN [urn:nbn:de:kobv:517-opus-52619](http://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:kobv:517-opus-52619)

<http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:kobv:517-opus-52619>

*Es ist nicht genug, zu wissen,
man muß es auch anwenden;
es ist nicht genug, zu wollen,
man muß es auch tun.*

Johann Wolfgang von Goethe

*Für meine Kinder
Elias, Emilia, Karl-Fridolin und Lisbeth.*

*Die wesentlichen Dinge,
um in diesem Leben Glück zu erlangen sind:
etwas zu vollbringen, etwas lieben und auf etwas hoffen.*

Joseph Addison (englischer Dichter, Politiker und Journalist)

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	I
Kapitel 1 Einleitung.....	1
Kapitel 2 Grundlagen hybrider Solarzellen.....	7
2.1 Halbleiter.....	7
2.1.1 Kristallstruktur und Eigenschaften natürlicher Titandioxide	8
2.1.2 Organische Halbleiter	10
2.2 Prinzip der Hybrid-Solarzelle	13
2.2.1 Aufbau	13
2.2.2 Photovoltaische Kenngrößen	17
Kapitel 3 Herstellung und Charakterisierung dünner Schichten aus Titandioxid	23
3.1 Herstellung von TiO ₂ mittels Sol-Gel-Prozess.....	23
3.1.1 Verfahren nach A.C. Arango.....	25
3.1.2 Industrielle Herstellung durch <i>SgLux</i>	26
3.2 Synthese kristalliner Titandioxid-Nanopartikel nach Niederberger.....	27
3.2.1 Charakterisierung der Nanopartikel	29
3.3 Herstellung dünner Titandioxidfilme.....	35
3.3.1 Titandioxidfilme aus Sol-Gel Prozess.....	36
3.3.2 Titandioxidfilme aus Nanopartikeln (in-Haus).....	37
3.3.3 Reaktives Hochfrequenzsputtern (extern).....	38
3.3.4 Thermisches Verdampfen (in-Haus)	41
3.3.5 Sprühpyrolyse (extern).....	41
3.4 Charakterisierung der Schichten.....	41
3.4.1 Raman-Spektroskopie	41
3.4.2 Rasterkraftmikroskopie.....	43
3.4.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM).....	46
3.4.4 Ellipsometrie	50
3.5 Zusammenfassung.....	51

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 4	Hybride Solarzellen mit unterschiedlichen Donar- und Akzeptorschichten	53
4.1	Solarzellenpräparation	53
4.1.1	Herstellung Hybrider Solarzellen	53
4.1.2	Vergleich ITO und FTO	55
4.2	Vergleich verschiedener Titandioxidschichten	56
4.3	Hybride Solarzellen mit verschiedenen Polymeren	59
4.3.1	Verwendete Materialien	59
4.4	Einfluss von Präparationsbedingungen auf das Solarzellenverhalten	64
4.4.1	Reproduzierbarkeit der Solarzellen-Eigenschaften	65
4.4.2	Variation der Polymerschichtdicken	67
4.4.3	Alterung	70
4.4.4	Variation des Kathodenmaterial (Gold, Palladium)	74
4.4.5	Pre- und Post-annealing	76
4.4.6	PEDOT als Zwischenschicht	78
4.5	Zusammenfassung	80
Kapitel 5	Einfluss des Sinterns auf Schichtmorphologie und Solarzellen-Eigenschaften	83
5.1	Sintertemperatur	83
5.1.1	Charakterisierung der Filme	83
5.1.2	Solarzellen	90
5.1.3	Intensitätsabhängige Photostrommessung	94
5.1.4	Stationäre und zeitaufgelöste Photolumineszenz	96
5.1.5	Diskussion und Zusammenfassung	100
5.2	UV-Vernetzung	104
5.2.1	Präparation und Charakterisierung der Filme	104
5.2.2	Solarzellen	105
Kapitel 6	Einfluss des Lösungsmittels und der Tempertemperatur auf die Polymer-Morphologie	109
6.1	Variation des Lösungsmittels	109
6.1.1	Optische Spektroskopie	109
6.1.2	AFM-Aufnahmen der Polymerschicht auf TiO ₂	111
6.1.3	Solarzellen	113
6.1.4	Stationäre und zeitaufgelöste Photolumineszenz	117
6.2	Tempertemperatur	121

Inhaltsverzeichnis

6.2.1	Optische Spektroskopie	121
6.2.2	AFM-Aufnahmen	123
6.2.3	Solarzellen	124
6.3	Zusammenfassung	125
Kapitel 7	Hybride Solarzellen mit TiO ₂ -Nanopartikeln und verschiedenen polymeren Donatoren	127
7.1	Terpolymere auf Basis von Fluoren-, Triphenylamin- und Pyrazineinheiten	127
7.1.1	Terpolymer mit Benzopyrazin-Einheit (MR2)	127
7.1.2	Copolymer mit Thienopyrazin-Einheit (MR3)	131
7.1.3	Zusammenfassung	135
7.2	Polythiophene	136
7.2.1	Zusammenfassung	140
7.3	Kombination Thiophen- und Phenylen-Vinylen-Einheiten	141
7.3.1	Alternierendes Copolymer aus Thiophen und Phenylenvinylen (PI5/1) ..	141
7.3.2	Statistisches Copolymer (PI6)	143
7.3.3	Zusammenfassung	145
7.4	Zusammenfassung	146
Kapitel 8	Sensibilisierung der TiO ₂ -Nanopartikelfilme	147
8.1	Monolage aus Ruthenium-Farbstoffen	148
8.1.1	Präparation	149
8.1.2	Solarzellen	151
8.2	PCBA	152
8.3	Zusammenfassung	154
Kapitel 9	Zusammenfassung	155
Kapitel 10	Literatur	161
Kapitel 11	Symbol- und Abkürzungsverzeichnis	169
Anhang I.	Verwendete experimentelle Messmethoden	175
I.	Methoden zur Strukturaufklärung	175
I.	Rasterelektronenstrahlmikroskopie (REM)	175
II.	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	177
III.	Rasterkraftmikroskopie (AFM)	179

Inhaltsverzeichnis

IV. RAMAN-Spektroskopie.....	181
V. Thermogravimetrische Analyse (TGA).....	183
VI. Ellipsometrie	183
VII. Gassorptionsmessung.....	184
II. Methoden zur Untersuchung optischer Eigenschaften	188
I. Absorptions-Spektroskopie.....	188
II. Photolumineszenz-Spektroskopie (PL-Spektroskopie).....	189
III. Zeitaufgelöste Photolumineszenz-Spektroskopie.....	190
III. Photovoltaische Charakterisierung.....	191
I. Externe Quanteneffizienz (IPCE).....	191
II. Interne Quanteneffizienz.....	191
III. Kennlinien und Weißlichteffizienz	192
Anhang II.	195
I. Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie	195
II. Vergleich von FTO und ITO in Solarzellen.....	196
III. Titandioxidschicht aus verschiedenen Chargen mit unterschiedlichen Lagerzeiten	197
IV. Zeitversetztes Aufdampfen der Elektroden.....	200
V. Graphen und Abbildungen	202
Danksagung.....	203
Erklärung.....	207

Kapitel 1 Einleitung

Der weltweit steigende Energiebedarf muss auch in Zukunft gesichert werden. Bekanntlich sind fossile Energieträger, wie Öl, Gas und Kohle, welche momentan mit 79.5% [1] den größten Teil der Energieversorgung im ersten Halbjahr 2010 in Deutschland ausmachten, nur begrenzt verfügbar¹. Weiterhin unterliegt der Abbau und Transport dieser fossilen Energieträger immer einem großen Grad an Umweltgefährdung. Dies zeigt die derzeitige Ölpest, verursacht durch die Explosion der Bohrinself *Deepwater Horizon* im Golf von Mexico am 20. April 2010, bei welcher 670000 Tonnen Öl bis zur provisorischen Abdichtung des Lecks ins Meer flossen [2]. Diesbezüglich ist es notwendig, erfolgreiche Entwicklungen auf dem Sektor der alternativen Energien stetig voran zu treiben. Wichtigste Vertreter sind die Windkraft, Geothermie, Biogasanlagen und die Photovoltaik, welche zusammen momentan 8.8 % des Primärenergieverbrauchs in Deutschland decken [1]. Durch die Einführung des Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG) im Jahre 2000 konnte der Anteil der erneuerbaren Energien an der Stromerzeugung signifikant gesteigert werden (Abbildung 1.1).

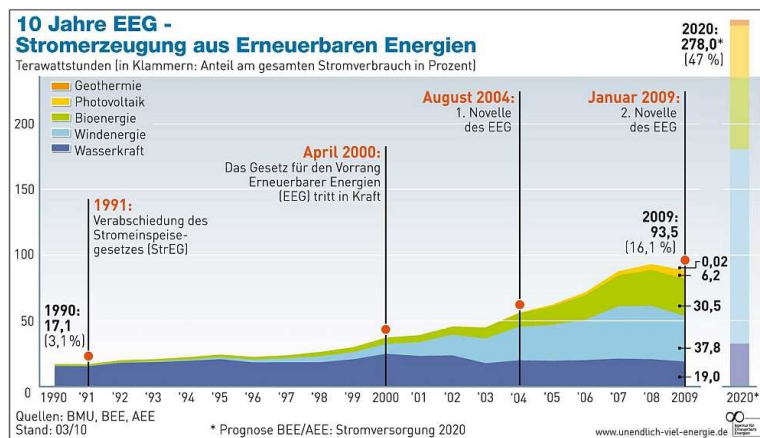


Abbildung 1.1: Stromerzeugung aus erneuerbaren Energien von 1990 bis 2009 mit Prognose für 2020. Quelle: Bundesministerium für Umwelt und Agentur für erneuerbare Energien (Berlin).

Nach Prognosen des Bundesverbandes erneuerbare Energien sowie der Agentur für erneuerbare Energien könnte der Anteil der regenerativen Energien an der

¹ Quelle: International Energy Agency

Energieerzeugung bis 2020 auf knapp 30 % des gesamten Energieverbrauchs in Deutschland steigen, siehe hierzu die Grafik in Abbildung 1.2.

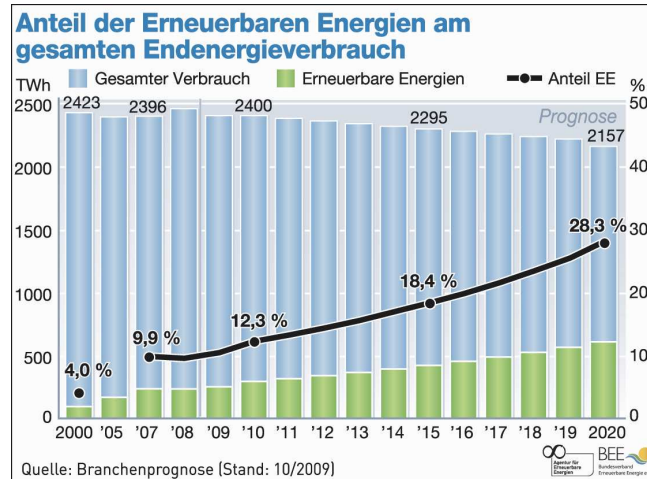


Abbildung 1.2: Prognose zum Anteil der erneuerbaren Energien am gesamten Energieverbrauch in Deutschland bis 2020. Quelle: Agentur für erneuerbare Energien.

Vor allem in der Photovoltaik ist es mit der Entwicklung neuer Konzepte gelungen, die installierte Leistung in den letzten Jahren deutlich zu erhöhen (Versechsfachung der installierten Leistung von 2006 bis 2009 [3]). Einer der entscheidenden Vorteile der Photovoltaik ist der kontinuierliche Preisrückgang, der fast stetig entlang der Entwicklungskurve dieser Branche erfolgte. Durch Erhöhung der produzierten Menge sowie Materialeinsparungen konnten die Systemkosten pro Kilowatt Materialleistung in der Photovoltaik von 14000 € im Jahr 1990 auf 3135 € in 2009 gesenkt werden [4]. Die Photovoltaik umfasst unterschiedliche Ansätze wie amorphe/kristalline Siliziumsolarzellen, Dünnschichtsolarzellen und organische Solarzellen. Im Sinne der regenerativen Energieerzeugung wurden auch schon erste Untersuchungen bezüglich des Rückbaus bzw. des Recyclings von Solarmodulen durchgeführt [5]. Dies beruht auf der Tatsache, dass auch bestimmte Materialien aus der Photovoltaik nicht unbegrenzt verfügbar sind, vor allem Metalle wie Indium und Tellur (Indium 0,05 ppm und Tellur 0,01 ppm der Erdkruste)². Somit stellt sich auch im Bereich der Photovoltaik die Frage nach der Weiterentwicklung alternativer Konzepte. Erfolgversprechend ist hierfür der Bereich der organischen Solarzellen. Diese bieten den Vorteil des sehr geringen Materialverbrauchs, da die Dicke der aktiven Schichten im Submikrometerbereich liegt. Weiterhin sind organische Solarzellen weitgehend unabhängig von natürlichen Metallvorkommen, da sie aus Kohlenwasserstoffverbindungen aufgebaut sind und somit in genügender Menge im Recyclingkreislauf zur Verfügung stehen. Auch besteht, im

² ppm = Parts per million

Kapitel 1 Einleitung

Gegensatz zur Silizium-Technik, die Möglichkeit der Herstellung flexibler Solarzellen, was weitere Anwendungsbereiche ermöglicht. Neben den erwarteten niedrigen Wattleisten ist auch das geringe Gewicht der Module auf flexiblen Substraten vorteilhaft (Vergleich: 500 g/m² für organische Solarzellen auf flexiblen Substrat gegen 20 kg/m² bei anorganischen Solarzellen [6]). Auch zeigen z.B. farbstoffsensibilisierte Solarzellen bei niedriger Lichtintensität im Vergleich zu den anorganischen Solarzellen nur einen geringen Abfall des Wirkungsgrades, was den Einsatz bei wolkeim Himmel, geringer Solareinstrahlung im Winter und für Innen-Anwendung attraktiv macht. Die Effizienz organischer Solarzellen ist derzeit noch deutlich unter der konventioneller Solarzellen (Tabelle 1). Aufgrund der Wirkungsgrade und vor allem der Stabilität dieser Zellen sind die Marktchancen noch nicht abzuschätzen. Jedoch sind in näherer Zukunft für dünne, flexible und sehr kostengünstige Produkte interessante Anwendungen in Nischenbereichen wie z.B. bei Verpackungen, Werbung und Outdoor-Kleinststromversorgungen denkbar. Erste Schritte in diese Richtung wurden u.a. von Firmen wie Konarka und G24i bereits gemacht.

Tabelle 1: Ausgewählte Kenndaten verschiedener Solarzellenklassen im Vergleich aus „Solar cell efficiency tables (version 36)“ [7]. Angaben unter Standard-Testbedingungen für Zellen.

Materialklasse	U_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm²]	Füllfaktor [%]	ik_{al} [%]	Fläche [cm²]
<i>Silizium (kristallin)</i>	0.71	42.7	82.8	25.0	4.00
<i>Silizium (amorph)</i>	0.87	16.8	67.0	10.1	1.04
<i>GaAs (kristallin)</i>	1.03	29.8	86.0	26.4	1.01
<i>Dünnschicht (CIGS)</i>	0.72	33.7	80.3	19.4	0.99
<i>Dünnschicht (CdTe)</i>	0.85	26.1	75.5	16.7	1.03
<i>Farbstoffzellen</i>	0.73	22.0	66.2	10.4	1.00
<i>Organisch (Polymer)</i>	0.88	9.4	62.5	5.2	1.02

Das Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der aktiven Komponenten und ihrer Wechselwirkungen in teilorganischen Hybrid-Solarzellen, welche aus einer dünnen Titandioxidschicht kombiniert mit einer dünnen Polymerschicht aufgebaut sind. Im Gegensatz zu farbstoffsensibilisierten nanoporösen und μm -dicken Titandioxidschichten in sogenannten Grätzelzellen [8] wird hier kein Flüssigelektrolyt verwendet. Die Effizienz der Hybrid-Solarzelle wird durch die Lichtabsorption im Polymer, die Dissoziation der gebildeten Exzitonen an der aktiven Grenzfläche zwischen TiO_2 und Polymer, sowie durch Generation und Extraktion freier Ladungsträger bestimmt. Dabei sollen neben der reinen Optimierung der Solarzellen auch grundlegende physikalische Wechselwirkungen zwischen den verwendeten Materialien sowie den Herstellungsparametern untersucht werden. Unter anderem sollen Fragen zum optimalen Materialeinsatz und Präparationsbedingungen beantwortet werden sowie grundlegende Einflussparameter wie Schichtmorphologie und Polymerinfiltration näher betrachtet werden. Ein Großteil der Arbeiten erfolgte im Rahmen der SOHyb³-Projektes in enger Zusammenarbeit mit dem IAP⁴ und der Justus-Liebig-Universität in Gießen.

Zunächst sollen im Kapitel 1 die relevanten physikalischen Grundlagen dargestellt werden. Dabei werden die wichtigsten Eigenschaften des Halbleiters Titandioxid sowie der organischen Halbleiter vorgestellt. Anschließend werden die Mechanismen zur Ladungsträgererzeugung, -rekombination und -transport sowie die grundlegenden Eigenschaften hybrider Solarzellen diskutiert. Im dritten Kapitel wird die Herstellung und Untersuchung verschiedener Titandioxidschichten ausführlich besprochen. Die Schichtherstellung erfolgte zum Teil nasschemisch über verschiedene Sol-Gel-Prozesse. Weiterhin wurden Herstellungsmethoden wie Sputtern, thermisches Verdampfen und Sprühyrolyse angewendet. Der Abschnitt 3.4 beschäftigt sich mit der Charakterisierung der TiO_2 -Schichten z.B. durch Raman-Spektroskopie, Rasterkraft- und Elektronenmikroskopie. Die Beschreibung der Solarzellen-Präparation und ein Vergleich der verschieden hergestellten TiO_2 -Schichten in hybriden Solarzellen erfolgt im Kapitel 4. Die dabei verwendeten Polymere werden im Abschnitt 4.3 vorgestellt und deren wichtigste Eigenschaften beschrieben. Des Weiteren befindet sich in Abschnitt 4.4 eine ausführliche Diskussion der wichtigsten Präparations-Einflussparameter wie z.B. Alterung, Reproduzierbarkeit, Polymerschichtdicken, Kathodenmaterial oder nachträgliches Erwärmen der Solarzellen auf das Solarzellenverhalten. Im Kapitel 5 erfolgt eine ausführliche Beschreibung der Morphologieänderung der Titandioxidschicht

³ *Selbstorganisation in Organischen Hybridsolarzellen* - Ein wissenschaftliches Netzwerk im Vorfeld der industriellen Fertigung nanostrukturierter organischer Solarzellen, BMBF FKZ 03X3525D.

⁴ Fraunhofer Institut für angewandte Polymerforschung in Potsdam-Golm.

durch Sintern und deren Auswirkung auf die Solarzelleneigenschaften. Dabei wird insbesondere auf die Infiltration der Polymerschicht in die TiO₂-Schicht eingegangen. Der Abschnitt 5.2 gibt einen kurzen Einblick auf die Möglichkeit der Sinterung der TiO₂-Schicht mittels UV-Licht. In Kapitel 6 soll der Einfluss der Polymer-Morphologie auf das Verhalten hybrider Solarzellen näher betrachtet werden. Hierbei wird insbesondere auf die Temperaturempfindlichkeit der Polymerschicht und auf die Variation des Lösungsmittels eingegangen. Die elektrischen und optischen Eigenschaften des lochleitenden Polymers sind entscheidende Größen für die Effizienz hybriden Solarzellen. In Kapitel 7 erfolgt deshalb eine ausführliche Betrachtung neuer lochleitender Polymere auf Basis von modifizierten Polythiophenen, verschiedenen Terpolymeren und Kombinationen von Thiophen- und Phenyl-Vinyleneinheiten. Dabei wurde das Ziel der besseren Bandanpassung an TiO₂ sowie die Erweiterung des absorbierten Spektralbereichs verfolgt. Kapitel 8 beschreibt kurz die Möglichkeit der zusätzlichen Sensibilisierung der Titandioxidschicht mit Monolagen aus Ruthenium-Farbstoffen bzw. einem Fulleren-Derivat des C₆₀-Moleküls und deren Auswirkung auf die Solarzelleneigenschaften. Dem Kapitel 9 ist eine Zusammenfassung der Arbeit sowie ein Ausblick vorbehalten. Eine ausführliche Beschreibung der genutzten Messmethoden und Aufbauten befindet sich im Anhang I.

Kapitel 2 Grundlagen hybrider Solarzellen

In diesem Kapitel werden die für das Verständnis der hybriden Solarzellen aus physikalischer Sicht wichtigsten theoretische Grundlagen zusammengestellt.

2.1 Halbleiter

Halbleiter sind allgemein Festkörper, deren Leitfähigkeit zwischen der von Leitern und Isolatoren liegt. Mit steigender Temperatur wird eine zunehmende Leitfähigkeit gefunden. Dieses Verhalten kann mit dem Bändermodell beschrieben werden. Die relevanten Bänder sind dabei Valenz- und Leitungsband (Abbildung 2.1), die bei Halbleitern und Isolatoren durch eine Bandlücke voneinander getrennt sind. Das Valenzband ist dabei voll besetzt und das Leitungsband leer. Die Breite der Bandlücke hängt davon ab, wie stark Elektronen an das Atom gebunden sind und beeinflusst somit u.a. die Mobilität der Ladungen. Bei Nichtleitern ist die Bandlücke sehr groß und die Dichte thermisch angeregter Elektronen im Leitungsband sehr klein, womit selbst bei hohen Ladungsträgermobilitäten die Leitfähigkeit sehr gering ist. Die Bandlücke von Halbleitern ist so klein, dass schon bei Raumtemperatur Elektronen (mittlere Energie bei Raumtemperatur ~ 0.025 eV) vom vollbesetzten Valenzband in das Leitungsband angehoben werden können. Ein solches Exziton kann z.B. auch durch die Absorption eines Photons erzeugt werden. Die Elektronen stehen nun als frei bewegliche Ladungsträger zur Verfügung. Auch die sogenannten Löcher im Valenzband sind beweglich und können als mobile positive Ladungsträger beschrieben werden. Allgemein wird dieser Vorgang als Bandleitung bezeichnet. Zwischen den Elektronen und den Löchern besteht jedoch eine attraktive Coulomb-Wechselwirkung, sodass nach dem Übergang eines Elektrons vom Leitungsband zum Valenzband ein gebundener Zustand entsteht. Diese Exzitonen sind bei den typischen anorganischen Halbleitern wie Silizium und Germanium schwach gebunden und über mehrere Gitterkonstanten ausgedehnt (Wannier-Exzitonen). Sie dissoziieren daher bereits bei Raumtemperatur in freie Elektronen und Löcher. Im Gegensatz dazu sind in organischen Halbleitern die Exzitonen stark gebunden (Frenkel-Exziton). Daher ist es sinnvoll, anorganische und organische Halbleiter getrennt voneinander zu diskutieren.

Im folgenden Abschnitt soll hauptsächlich auf die Eigenschaften des anorganischen Halbleiters Titandioxid und im Abschnitt 2.1.2 auf organische Halbleiter auf der Basis konjugierter Polymere eingegangen werden.

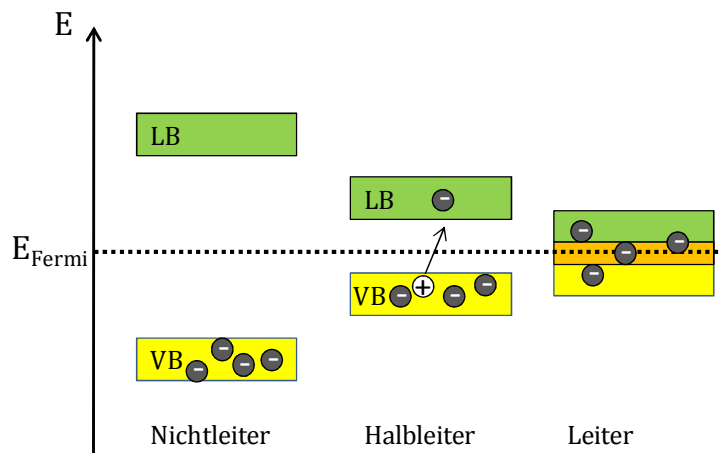


Abbildung 2.1: Bandmodell für Nichtleiter, Halbleiter und Leiter.

2.1.1 Kristallstruktur und Eigenschaften natürlicher Titandioxide

In der Natur tritt Titandioxid in den Modifikationen Brookit, Anatas und Rutil auf, bei welchen das Ti^{4+} -Ion oktaedrisch zu O^{2-} -Ionen koordiniert ist (Rutil und Anatas siehe Abbildung 2.2). Das Kristall wird durch ein Netzwerk von TiO_6 -Oktaedern aufgebaut, welche sich an den Ecken berühren. Die einzelnen Modifikationen unterscheiden sich lediglich in der Art der Verknüpfung der Oktaeder im Kristallgitter. Die Oktaeder im Rutil sind über zwei, beim Brookit über drei und beim Anatas über vier gemeinsame Kanten verbunden (Abbildung 2.2 rechts). Die orthorhombische Struktur des Brookit kommt in der Natur selten vor, es wandelt sich oberhalb 700°C in die thermostabile Rutil-Struktur um und ist derzeit vom Forschungs- und Anwendungsstandpunkt nicht interessant. Anatas wandelt sich ebenfalls unter Zunahme der Dichte bei Temperaturerhöhung in einer exothermen Reaktion irreversibel in Rutil um [9]. In Tabelle 2 sind die wichtigsten Eigenschaften der Titandioxidphasen zusammengefasst.

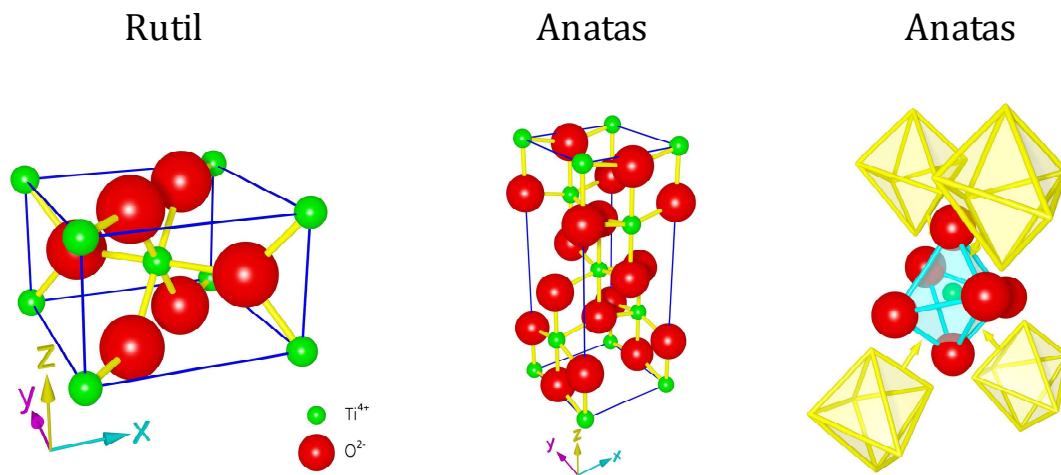


Abbildung 2.2: Links und Mitte: Elementarzelle von Rutil und Anatas. Die Abstände zwischen Titan- und Sauerstoffion betragen 0.1949 nm bzw. 0.1980 nm [10, 11]. Rechts: Verknüpfung der Oktaeder bei der Anatas-Modifikation. Grafiken aus [12].

Tabelle 2: Ausgewählte Eigenschaften der Titandioxidphasen.

	amorph	Rutil	Brookit	Anatas	Referenz
Elementarzelle	-	Tetragonal a=0.4584 nm c=0.2953 nm	orthorhombisch a=0.5436 nm b=0.9166 nm c=0.5135 nm	Tetragonal a=0.3733 nm c=0.937 nm	[10, 11, 13-15]
Dichte ρ [g/cm ³]	3.3	4.24	4.17	3.83	[10, 11, 13, 16]
Brechungsindex	1.9	$n_o=2.6506$ $n_{eo}=2.9467$	$n_o=2.677$ $n_{eo}=2.809$	$n_o=2.6584$ $n_{eo}=2.5688$	[13, 16-19]
Bandabstand E_{Gap} [eV]	-	3.0	-	3.2	[11, 13, 20]
Absorptionskante bei λ [nm]	-	413	-	388	[20, 21]
Elektronen- mobilität μ [cm ² /Vs]	-	~1	-	~10	[13, 22]
Ladungsträger- Konzentration [cm ³]	-	5·10 ¹⁶	-	1·10 ¹⁶ -1·10 ¹⁸	[13]
Diffusionslänge [μ m]	-	0.1-0.5	-	0.4-0.8	[23, 24]

Einige Eigenschaften von Rutil und Anatas sind wegen der tetragonalen Form der Elementarzelle stark richtungsabhängig. So sind beide Modifikationen doppelbrechend, der Brechungsindex ist also abhängig von der Ausbreitungsrichtung der elektromagnetischen Welle im Kristallgitter. Die Absorptionskanten von 388 nm für Anatas und 413 nm für Rutil ergeben sich aus der Bandstruktur, wobei die Bandlücke bei 3.2 eV für Anatas bzw. 3.0 eV für Rutil liegt. Im sichtbaren Bereich wird kein Licht absorbiert, UV-Strahlung unterhalb der Absorptionskante wird absorbiert. In stöchiometrischer Form sind Rutil und Anatas wegen des hohen Bandabstandes Isolatoren. Eine Reduktion (z.B. Wärmebehandlung in H₂- oder N₂-Atmosphäre) führt zu geringen Stöchiometrieabweichungen, was eine Absorption im nahen Infrarotbereich aufgrund von freien Ladungsträgern zur Folge hat [25, 26]. Die reduzierten Formen sind n-leitend, d.h. die Leitfähigkeit beruht auf freien Elektronen. Das Donatorniveau entsteht durch Fehlstellen im Anionengitter (Sauerstofffehlstellen), Titanzwischengitterionen oder reduzierte Titanionen [25-28].

Die Anwendung erstreckt sich aufgrund des hohen Brechungsindex und daraus resultierenden hohen Reflexionsvermögens als Weißpigment in Farben und Kosmetika über die Lebensmittelindustrie⁵ bis hin zu UV-Absorbern z.B. in Sonnenschutzmitteln. Weiterhin wird TiO₂ als hochbrechendes Schichtmaterial in Anti-Reflex-Systemen und Bandfiltern eingesetzt. Auch gibt es die Anwendungen als sogenannte „selbstreinigende“ Oberfläche und Anti-Beschlag-Schutz [29-31], wobei die photoinduzierte Hydrophilie ausgenutzt wird [11, 32]. Für die Anwendung in hybriden Solarzellen sind vor allem die Bandlücke, die optische Transparenz im sichtbaren Bereich, die Leitfähigkeit sowie die Stabilität [33] und die toxische Unbedenklichkeit wichtig. Auch die vielfältigen Herstellungsmöglichkeiten z.B. über Plasmasprayverfahren [22, 34, 35], thermische Oxidation von Titanschichten, Sol-Gel-Verfahren (dipcoating, spincoating) [32, 36-39], chemische und physikalische Abscheidung aus der Dampfphase [40], Sputtern [18, 20, 41] und Aufdampfen [42] machen TiO₂-Schichten im Labor- sowie im Industriemaßstab interessant. Amorphe Schichten können durch Wärmebehandlung zwischen 300 und 800°C in kristalline Schichten umgewandelt werden [40-46].

2.1.2 Organische Halbleiter

Die Grundlage zu weitreichenden Forschungen an organischen Halbleitern lieferten 1976 die Untersuchungen von MacDiarmid, Shirakawa und Heeger an leitfähigen dotierten Polymeren [47, 48], wofür sie 2000 den Nobelpreis für Chemie erhielten. Die organischen Halbleiter lassen sich in zwei große Klassen einteilen: organische niedermolekulare Verbindungen (kleine Moleküle) und konjugierte Polymere. Polymere

⁵ Zugelassen unter E171.

sind große Moleküle, die im einfachsten Fall die Form einer linearen Kette haben, in der sehr viele identische Untereinheiten (Monomere) aufeinander folgen; die Zahl der Monomere kann größer als 100000 sein. Diese Moleküle haben in der Regel eine große Flexibilität; sie sind nicht gestreckt, sondern liegen in Knäuelform vor. In Polymeren aus unterschiedlichen Monomeren kann die Reihenfolge geordnet oder statistisch sein (Copolymere), oder es können Blöcke aus einer Monomersorte an Blöcke einer anderen gehängt werden (Block-Copolymere). Schließlich gibt es verzweigte, ringförmige, kammartige und vernetzte Polymere.

Charakteristisch für organische Halbleiter ist ein konjugiertes π -Elektronensystem, welches durch die p_z -Orbitale der sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome in den Molekülen gebildet wird und sich über weite Teile des Moleküls erstreckt. Diese Bereiche/Segmente bezeichnet man auch als Chromophor⁶ und seine Länge als Konjugationslänge. Die so delokalisierten π -Elektronen sind u.a. verantwortlich für die speziellen optischen Eigenschaften dieser Verbindungen. Die Energielücke zwischen dem im Grundzustand höchsten mit Elektronen vollständig besetzten Molekülorbital (HOMO⁷) und dem energetisch tiefsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO⁸) liegt im Bereich von 1.5-3 eV, sie kann über die Variation der chemischen Struktur eingestellt werden und führt zur Möglichkeit der elektronischen Anregung mit Licht im sichtbaren Bereich [49]. Somit lässt sich über die Variation der Bandlücke z.B. die Farbe von organischen Leuchtdioden steuern sowie die Absorption des Sonnenspektrums bei organischen Solarzellen beeinflussen. Verglichen mit den anorganischen Halbleitern führt die schwache van-der-Waals-Bindung der Moleküle zu anderen elektronischen, thermodynamischen und mechanischen Eigenschaften. Aufgrund der schwachen intermolekularen Bindungen sind Schichten organischer Halbleiter häufig amorph oder teilkristallin. In solchen ungeordneten Schichten erfolgt der Ladungstransport durch Hüpfprozesse zwischen benachbarten Molekülen und nicht, wie in den klassischen anorganischen Halbleitern, durch Bandtransport. Durch die unterschiedliche Umgebung oder auch die Variation der molekularen Konformation⁹ sind die energetischen Zustände der Moleküle bzw. konjugierten Segmente geringfügig verschieden, sodass es zu einer energetischen Verbreiterung kommt, welche durch eine gaußförmige Zustandsdichte (DOS¹⁰) beschrieben werden kann. Dieser Unterschied zwischen klassischen kristallinen und organischen Halbleitern ist in Abbildung 2.3 gezeigt. In kristallinen Schichten niedermolekularer organischer Halbleiter gilt wiederum oft das Bandmodell.

⁶ Griech. Bezeichnung für Farbträger.

⁷ Highest occupied molecular orbital

⁸ Lowest unoccupied molecular orbital

⁹ Räumliche Anordnung von Struktureinheiten innerhalb organischer Verbindungen

¹⁰ Density of states

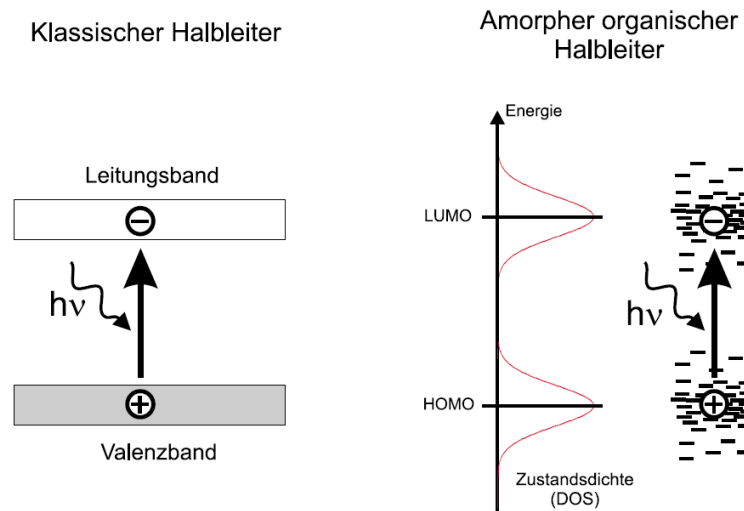


Abbildung 2.3 Vergleich eines klassischen Halbleiters mit einem amorphen organischen Halbleiter. Grafik aus [50].

Die durch optische Anregungen entstehenden Elektronen-Loch-Paare im org. Halbleiter sind stark gebunden und auf einem Molekül lokalisiert (Frenkel-Exzitonen) [51]. Dessen Diffusionslänge liegt im Bereich weniger Nanometer, sodass die Frenkel-Exzitonen sehr immobil sind. Dieser angeregte Zustand kann seine Energie entweder strahlend abgeben (Fluoreszenz), strahlungslos rekombinieren oder in ein freies Elektron und Loch separieren. Dabei wird zwischen intrinsischer und extrinsischer Ladungsträgererzeugung unterschieden. Bei der intrinsischen erfolgt direkt aus dem angeregten Zustand die Dissoziation in freie Ladungsträger. Der Mechanismus und die von Onsager entwickelte Theorie ist ausführlich in [52, 53] beschrieben. Bei der extrinsischen Ladungsträgererzeugung erfolgt hingegen ein photoinduzierter Ladungstransfer zwischen einem Elektronendonator und einem Elektronenakzeptor. Der dabei gebildete Charge-Transfer-Zustand (CT-Exziton) kann leicht in freie Ladungen dissoziieren [54, 55].

Eine wichtige Größe zur Klassifizierung organischer Halbleiter ist die Ladungsträgermobilität μ , welche den Zusammenhang zwischen Driftgeschwindigkeit v_{drift} der Ladungsträger und einem angelegtem elektrischen Feld E beschreibt.

$$v_{drift} = \mu \cdot E$$

Aus der Verknüpfung der Stromdichte j mit dem angelegtem elektrischen Feld E folgt die Leitfähigkeit σ , welche die Fähigkeit eines Stoffes elektrischen Strom zu leiten, beschreibt.

$$j = \sigma \cdot E$$

Die Leitfähigkeit setzt sich aus der Mobilität μ , der Ladungsträgerdichte n und der Elementarladung e zusammen:

$$\sigma = e \cdot n \cdot \mu$$

Die Ladungsträgerbeweglichkeit in ungeordneten (amorphen) Polymeren liegt mit 10^{-2} - 10^{-5} cm²/Vs deutlich unter den von Kristallen oder anorganischen Halbleitern. Im Kristall nimmt die Mobilität i.A. mit sinkender Temperatur zu, ungeordnete Halbleiter weisen entgegengesetztes Verhalten auf. Ursache ist der unterschiedliche Ladungstransport. Demnach findet im periodischen Gitter der Kristalle Ladungstransport als klassische Bandleitung statt, die durch Phononen (Gitterschwingungen) gestört wird. Im ungeordneten Halbleiter sind die Ladungsträger lokalisiert und müssen für den Transport von Segment zu Segment springen. Der Ladungstransport durch Hüpfen von einer Polymerkette (oder Molekül) zur nächsten wird, im Gegensatz zum Bandtransport, thermisch unterstützt. Dieser Hüpftransport wurde von Bässler et al. für den Fall einer gaußförmigen Zustandsdichte ausführlich diskutiert [56].

Aufgrund der großen Bandlücke ist die Dichte freier Elektronen n in organischen Halbleitern meist sehr gering ($n < 10^{16}$ /cm³). Daraus folgt eine auch bei Raumtemperatur sehr geringe elektrische Leitfähigkeit. Diese kann jedoch durch Injektion aus Elektroden, Photogeneration durch Lichtabsorption oder chemische Dotierung um viele Größenordnungen erhöht werden [57]. Im folgendem soll ausschließlich auf die Photoleitfähigkeit eingegangen werden.

2.2 Prinzip der Hybrid-Solarzelle

2.2.1 Aufbau

Im klassischen Halbleiter tritt der photovoltaische Effekt am sogenannten p-n-Übergang auf. Durch den Kontakt unterschiedlich dotierter Halbleiter (p- und n-dotiert) bildet sich durch die geladenen Dotierungsmoleküle, welche bei der Diffusion der Ladungsträger ortsfest bleiben, eine Raumladungszone (einige μm) aus, welche ein internes elektrisches Feld aufbaut. Das Feld wirkt der Diffusionsbewegung der Ladungen entgegen, wodurch eine Bandverbiegung an der Grenzfläche entsteht. Durch Bestrahlung des Raumladungsbereichs wird ein Elektron aus dem Valenzband in das Leitungsband gehoben. Das dabei entstehende Elektronen-Loch-Paar wird durch das interne Feld in freie Ladungen getrennt, welche zu den Elektroden diffundieren und so die Photospannung aufbauen.

Organische Halbleiter sind in der Regel undotiert und das durch Photoanregung gebildete Frenkel-Exziton ist stark gebunden. Solarzellen aus organischen Halbleitern beruhen daher auf der Kombination von Elektronen-Donatoren und Akzeptoren, entweder in Form einer Mischung oder als separate Schichten [58, 59]. Die Dissoziation der photogenerierten Exzitonen erfolgt dabei durch Elektronentransfer zwischen Donator und Akzeptor. Auf diesem Prinzip basieren auch hybride, d.h. teilorganische Solarzellen wie z.B. die Farbstoffzellen [8, 35, 60-69], bei welchen der Akzeptor aus einem anorganischen Halbleiteroxid besteht. Bei dieser sogenannten Grätzelzelle werden die Partikel einer mehrere μm dicken nanoporösen TiO_2 -Schicht mit einer Monolage Farbstoff überzogen, welche das Titandioxid sensibilisiert, jedoch nicht zum Ladungstransport beiträgt. In den Zwischenräumen und darüber befindet sich ein Flüssigelektrolyt (Jodid/Trijodid) [8, 66, 70, 71] oder ein organischer Halbleiter [60, 72-75], auf dem die Elektrode aufgetragen wird.

Eine weitere Möglichkeit zum Aufbau hybrider Solarzellen ist die hybride Dünnschichtzelle, welche analog zur rein organischen Solarzelle aufgebaut ist, wobei der Akzeptor jedoch aus anorganischem Metalloxid besteht. Diese wurde von Arango et al. [76] im Jahre 2000 erstmals präsentiert und kombiniert eine dünne anorganischen Titandioxidschicht mit einem konjugierten Polymer als dünne Donatorschicht [77-90].

Die Funktionsweise einer solchen hybriden Dünnschichtsolarzelle ist in Abbildung 2.4 dargestellt. Dabei wird ein anorganischer Elektronenakzeptor mit einem organischen Donator kombiniert, sodass sowohl zwischen höchsten besetzten Molekülorbitalen bzw. Leitungsband, als auch zwischen den niedrigsten unbesetzten Molekülorbitalen bzw. Valenzband eine Energiedifferenz entsteht. Ist diese Energiedifferenz höher als die Exzitonenbindungsenergie, kann das im Donator erzeugte Exziton an der Grenzfläche dissoziieren. Die einfachste Möglichkeit, einen Akzeptor und einen Donator zu kombinieren, ist ein Zweischichtsystem mit planar übereinander angeordneten Schichten. Dabei gilt zu beachten, dass die Diffusionslängen der Exzitonen in Polymeren lediglich 5-20 nm betragen [91]. Da solch dünne Schichten nur wenig Licht absorbieren, wird die Donatorschicht meist dicker ausgeführt. Dies führt jedoch zur Rekombination der meisten Exzitonen vor dem Erreichen der D-A-Grenzfläche. Die Exzitonendiffusionslänge und die Möglichkeit der Ladungstrennung an der Grenzfläche limitieren damit die Effizienz der hybriden Solarzellen [92]. Schlussfolgernd sind die Morphologie der Grenzfläche zwischen Donator und Akzeptor sowie die Schichtdickenverhältnisse entscheidend für die Effizienz der Solarzellen.

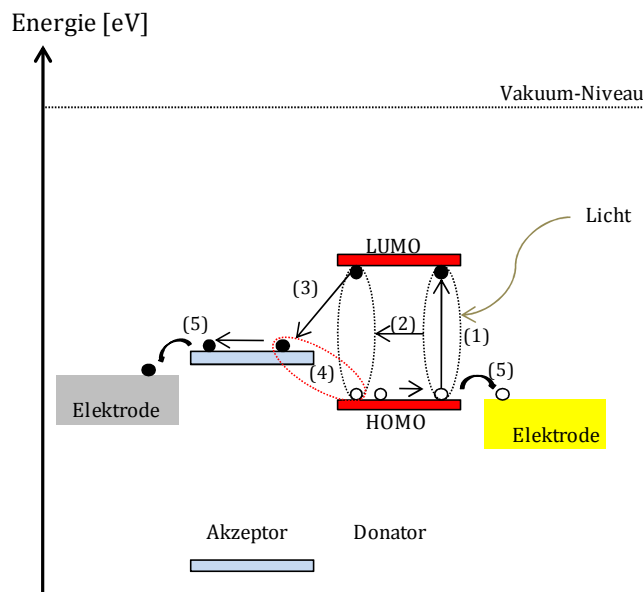


Abbildung 2.4: Funktionsweise hybrider Solarzellen: Die Absorption eines Photons erzeugt im Polymer-Donator ein Exziton (1), welches zur Donator-Akzeptor-Grenzfläche diffundiert (2). Das angeregte Elektron springt, wenn es die Grenzfläche erreicht, in das energetisch günstigere Leitungsband des anorganischen Akzeptors (3). Das durch die Coulomb-Anziehung gebundene Polaronpaar¹¹ (geminate pair) (4) kann durch das interne elektrische Feld oder durch thermische Energie in freie Ladungsträger dissoziieren (5) oder rekombinieren [93].

Die Wahrscheinlichkeit der Dissoziation kann z.B. durch nano- bzw. mesoporöse Titandioxidschichten erhöht werden. Dies kann u.a. durch die Verwendung von Nanopartikeln oder eine geeignete Strukturierung der TiO_2 -Schicht erfolgen.

Der schematische Aufbau einer solchen Hybrid-Solarzelle ist in Abbildung 2.5 dargestellt. Daneben ist der reale Aufbau einer im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Zelle durch eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des gebrochenen, sowie eine Detail-Aufnahme eines behandelten¹² Querschnittes zu sehen.

¹¹ Quasiteilchen: allg. für Coulomb-gebundene Elektronen-Loch-Paare

¹² Hierzu wurde die Bruchkante einer Solarzelle in einem Cross Section Polisher der Firma Joel mit einem Argon-Ionenstrahl poliert.

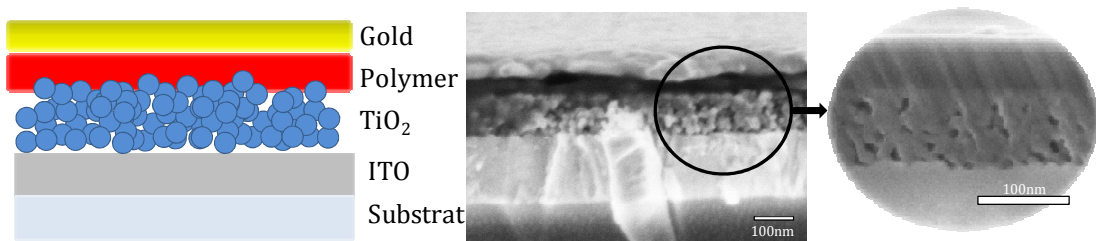


Abbildung 2.5: Darstellung einer Hybrid-Solarzelle schematisch und real als REM-Aufnahme des Querschnittes. Das TiO₂ ist keine Bulkschicht, sondern eine nano- bzw. mesoporöse Schicht. Im Detail ist eine REM-Aufnahme eines mittels Ionenstrahl geschliffenen ITO/TiO₂/Polymer-Querschnittes, bei welchem die Porosität der TiO₂-Schicht gut zu erkennen ist, zu sehen.

Der in dieser Arbeit verwendete Aufbau und die Funktion lässt sich wie folgt beschreiben: Auf einem passivierten¹³ Glassubstrat ist eine ~140 nm dicke transparente und strukturierte ITO¹⁴-Schicht aufgesputtert, welche als Elektrode fungiert. Auf diese wird der Elektronenakzeptor TiO₂ als ca. 100 nm dicke Schicht über verschiedene Verfahren aufgebracht (siehe Kapitel 3). Anschließend wird durch spincoating eine ca. 50 nm dicke Schicht des organischen Lochleiters (konjugiertes Polymer) aufgetragen und die Zelle mit einer Elektrode (Gold) komplettiert. Die Funktionsweise wird in Abbildung 2.6 veranschaulicht. Aufgrund der meist notwendigen Temperaturbehandlung der Titandioxidschicht beim Herstellungsprozess erfolgt die Präparation der TiO₂-Schicht auf der ITO-Elektrode, wodurch die Solarzelle im Vergleich zu Polymer/Polymer-Solarzellen invertiert aufgebaut ist, d.h. die ITO-Elektrode bildet die Kathode. Die Bestrahlung erfolgt durch die transparenten Oxidschichten ITO und TiO₂ und führt zur Anregung des Polymers. Das angeregte Elektron kann anschließend vom LUMO des Polymers in das Leitungsband des TiO₂ injiziert werden. Nach Diffusion durch die TiO₂-Schicht erreicht das Elektron die ITO-Elektrode. Innerhalb des lochleitenden Polymers wird die positive Ladung mittels *Hopping*-Transport zur Goldelektrode transportiert. Dabei ist es wichtig, dass die Austrittsarbeit der Metallelektrode an das HOMO-Niveau des Lochleiters angepasst ist, um eine Injektionsbarriere zu vermeiden. Weiterhin sollte auch die TiO₂-Schicht so präpariert sein, dass sie den direkten Kontakt zwischen ITO und Polymer verhindert.

¹³ Mit ca. 25 nm SiO₂

¹⁴ Indium-Zinnoxid

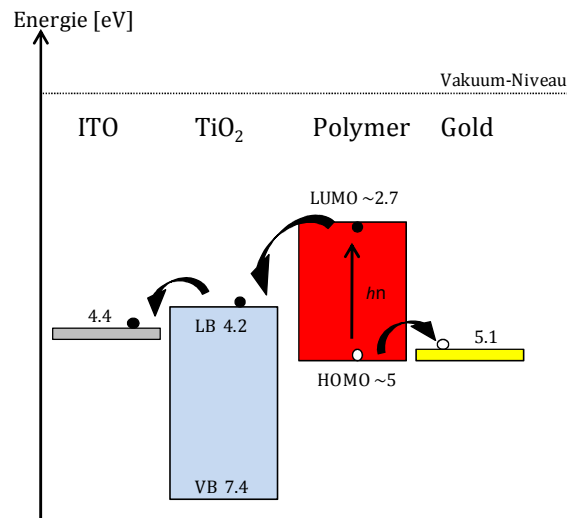


Abbildung 2.6: Energie-Diagramm einer typischen Hybrid-Solarzelle.

2.2.2 Photovoltaische Kenngrößen

In diesem Abschnitt sollen die maßgebenden Kenngrößen einer Solarzelle diskutiert werden. Hierbei liefert die Strom-Spannungs-Kennlinie der Solarzelle unter Beleuchtung die wichtigsten Größen, die die Effizienz der Solarzelle bestimmen. Die fünf wichtigsten Parameter sind dabei die Leerlaufspannung (V_{oc})¹⁵, der Kurzschlussstrom (I_{sc})¹⁶ bzw. Kurzschlussstromdichte (J_{sc}), Füllfaktor (FF)¹⁷ und Wirkungsgrad η . Eine typische Kennlinie ist in Abbildung 2.7 dargestellt. Wird die Solarzelle nicht beleuchtet, entspricht die Kennlinie einer Dioden-Kennlinie. Unter Beleuchtung addiert sich zum Dunkelstrom $I_{dunkel}(U)$ der ebenfalls spannungsabhängige Strom der photogenerierten Ladungen $I_{photo}(U)$. Der Kurzschlussstrom ist daher gleich dem photogeneriertem Strom bei kurzgeschlossenen Kontakten, während sich bei der Leerlaufspannung $I_{dunkel}(U_{oc})$ und $I_{photo}(U_{oc})$ zu Null addieren. Die Leerlaufspannung U_{oc} wird dabei von verschiedenen energetischen Parametern wie die HOMO/LUMO-Niveaus des Lochleiters [94-97] und die Austrittsarbeiten der Metalle [98] bestimmt, während sich der Kurzschlussstrom I_{sc} ausschließlich aus der Generation, Rekombination und Extraktion der photogenerierten Ladungen ergibt.

¹⁵ Open circuit voltage

¹⁶ Short circuit current

¹⁷ Fill factor

Kapitel 2 Grundlagen hybrider Solarzellen

Eine entscheidende Kenngröße ist die sogenannte *power conversion efficiency* bzw. Leistungsumwandlungs-Effizienz (Wirkungsgrad) η , welche aus der maximal möglichen Leistung P_{max} der Solarzelle und der einfallenden Lichtleistung P_{Licht} ermittelt wird,

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{Licht}} = \frac{U_{oc} I_{oc} FF}{I_0 A}$$

Hierbei ist A die aktive Fläche und I_0 die Bestrahlungsstärke. Die maximal der Zelle zu entnehmende Leistung ergibt sich aus dem Punkt, an dem das Produkt aus fließendem Strom und gleichzeitig abgreifbarer Spannung maximal wird (MPP)¹⁸. Der Füllfaktor berechnet sich dann aus dem Punkt maximaler Leistung:

$$FF = \frac{P_{max}}{U_{oc} I_{sc}} = \frac{U_{MPP} I_{MPP}}{U_{oc} I_{sc}}$$

und ist ein Maß für die Qualität der Kennlinien und sollte möglichst groß sein. Er wird von der Dissoziation der Exzitonen, der Rekombination, dem Transport sowie der Extraktion der Ladungsträger beeinflusst. In der Regel werden I - U -Kennlinien unter Beleuchtung mit simuliertem Sonnenlicht (AM 1.5) aufgenommen.

Eine weitere Kenngröße ist die externe Quanteneffizienz η_{EQE} , welche die Umwandlung eines einfallenden Photons in ein Elektron im äußeren Stromkreis unter Kurzschlussbedingungen beschreibt und als Funktion der Wellenlänge λ direkt gemessen wird. Meist wird diese auch als *incident photon to current efficiency* (IPCE) bezeichnet.

$$\eta_{EQE} = IPCE = \frac{\sum \text{Elektronen}}{\sum \text{Photonen}} = \eta_A \eta_{IQE}$$

Bezieht man die Effizienz η_A , mit der die Photonen innerhalb der aktiven Schicht absorbiert werden mit ein, so erhält man die interne Quantenausbeute η_{IQE} .

¹⁸ Maximum power point

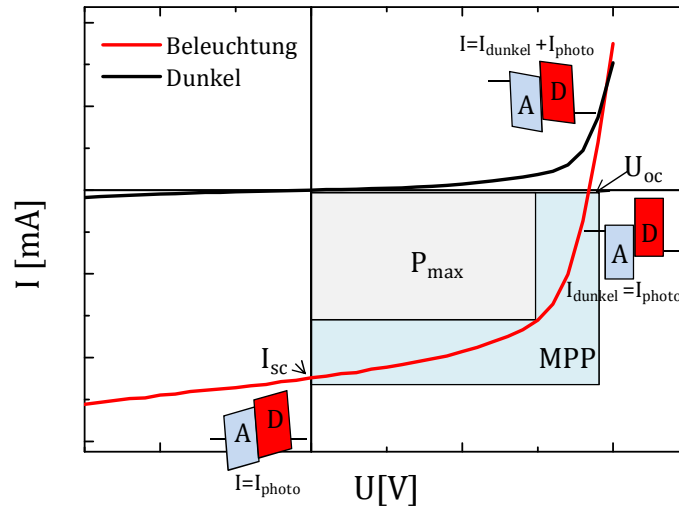


Abbildung 2.7: Typischer Verlauf der Strom-Spannungs-Kennlinie einer Solarzelle mit (rot) und ohne (schwarz) Beleuchtung. Es sind die wichtigsten Kenngrößen U_{oc} , I_{sc} und der Punkt maximaler elektrischer Leistung (MPP) markiert. Das Verhältnis aus dem grauen und hellblauen Rechteck ergibt den Füllfaktor. Weiterhin ist die Bandstruktur von Akzeptor (A) und Donator (D) und die Zusammensetzung des Stromes an den wichtigsten Punkten schematisch dargestellt (nach [99]).

Im folgenden Abschnitt soll ein kurzer Einblick in den derzeitigen Stand der Forschung an Hybrid-Solarzellen auf der Basis von Titandioxid gegeben werden. Das Design dieser Zellen variiert und lässt sich in vier Kategorien einteilen [92]:

- Planare Zweischichtsysteme
- Nanopartikel/Polymer-Gemische
- In-situ-Generation des anorganischen (n-Typ) Materials im Polymer
- Nanostrukturierung der Oxidoberfläche – Infiltration des Polymers in eine nanoporöse oder mit Nanoröhrchen strukturierte Oxidschicht

In Tabelle 3 ist eine Übersicht der Effizienzen der verschiedenen TiO_2 /Polymer-Zellenvariationen aus der Literatur als Auswahl dargestellt. Die Leistungen der Solarzellen variieren von 0.18 bis fast 4 %, wobei Werte über 1 % nur bei monochromatischer Beleuchtung erreicht werden. Dabei wird deutlich, dass die Effizienz sehr stark von der Architektur der Zellen und den verwendeten Materialien abhängt.

Kapitel 2 Grundlagen hybrider Solarzellen

Die nachfolgenden Untersuchungen in dieser Arbeit beziehen sich hauptsächlich auf unbehandelte Titandioxidschichten im reinen Bilayer-Aufbau mit verschiedenen konjugierten Polymeren.

Tabelle 3: Material und Performance-Parameter einer Auswahl an hybriden Solarzellen mit TiO₂ und Polymer.

Polymer	Architektur	U _{oc} [V]	J _{sc} [mA/ cm ²]	FF [%]	μ [%]	Bemerkung	Referenz
<i>F8T2; PFB</i>	Bilayer	0.92	0.4	44	1.4 ¹⁹	TiO ₂ -Film - 50% porös	[85]
<i>P3HT</i>	Nanokomposit ₂₀	0.44	2.76	36	0.42		[100]
<i>P3OT</i>	Bilayer; OS ²¹	0.63	1.42	58	0.52	Farbstoff	[101]
<i>P3HT</i>	Bilayer	0.73	0.63	64	0.29		[78]
<i>P3HT</i>	Bilayer	0.67	1.33	63	0.56	4nm PTPTB Zwischen- schicht	[102]
<i>P3HT</i>	Bilayer; OS	0.57	1.86	57	0.6	mit N3+TBP	[80]
<i>PTEBS</i>	Bilayer	0.81	0.35	40	0.13		[103]
<i>MDMO-PPV</i>	BHJ ²²	0.52	0.87	42	0.19	PEDOT- Zwischen- schicht	[104]
<i>MEH-PPV</i>	Nanokomposit	0.97	0.01	21			[105]
<i>MEH-PPV</i>	Komposit; OS	0.78	2.04	51	1.05	mit Li-DB	[106]
<i>P3HT</i>	mesoporös	0.72	1.4	51	1.5 ²³		[89]
<i>P3HT</i>	Bilayer, OS	0.66	2.22	45	0.66	mit CuPC	[107]

¹⁹ Monochromatisch 440 nm

²⁰ Gemisch, Verbund

²¹ Oberflächensensibilisiert

²² Bulk-heterojunction

²³ Monochromatisch 514nm

Kapitel 2 Grundlagen hybrider Solarzellen

Polymer	Architektur	U_{oc} [V]	J_{sc} [mA/ cm ²]	FF [%]	μ [%]	Bemerkung	Referenz
<i>MEH-PPV</i>	Drei- dimensionales Netzwerk	0.68	2.4	19	0.29		[108]
<i>P3HT</i>	Dicke TiO ₂ - Schicht μ m- Bereich, OS	0.68	2	43	0.82	mit N3	[79]
<i>MEH-PPV</i>	Bilayer	1.1	0.4	42	0.18		[77]
<i>PA-PPV</i>	Bilayer	0.85	0.9	52	3.9 ²⁴		[76]
<i>MEH-PPV</i>	BHJ; OS	0.45	0.02	-	-		[109]
<i>P3OT</i>	TiO ₂ - Multilayer; OS	0.56	2	43	0.64	mit N3	[110]
<i>P3HT</i>	Nanoröhrchen	0.64	2.73	56	0.98		[111]
<i>P3HT</i>	Nanoröhrchen	0.52	2.97	54	0.83		[112]
<i>MEH-PPV</i>	Bilayer	1	1.8	37	0.67		[113]
<i>P3HT/PMMA</i>	Blend mit Nanoröhrchen	0.53	2.57	48	0.65		[114]

²⁴ Monochromatisch 435 nm

Kapitel 3 Herstellung und Charakterisierung dünner Schichten aus Titandioxid

In dem folgenden Kapitel werden verschiedene Herstellungsmethoden dünner Titandioxidschichten für hybride Solarzellen dargestellt und deren Schichten charakterisiert. Dabei wurden nasschemische Methoden, wie das wässrige und nicht wässrige Sol-Gel-Verfahren und physikalische Methoden wie HF-Sputtern, thermisches Verdampfen und die Sprühpyrolyse angewendet. Die Charakterisierung erfolgte mit Raman-Spektroskopie, Rasterkraftmikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie.

3.1 Herstellung von TiO_2 mittels Sol-Gel-Prozess

Der Sol-Gel-Prozess ist eine chemische Synthesemethode für anorganische Sole (kolloidale Lösungen mit Nanopartikeln) oder anorganisch-organischen Precursor²⁵-Lösungen. Er basiert auf der Hydrolyse und Kondensation monomerer Elementalkoxide der allgemeinen Zusammensetzung $\text{E}(\text{OR})_n$ ²⁶ unter Bildung oxidischer Netzwerke, bestehend aus E-O-E Verknüpfungen [37, 115]. Beim Sol-Gel-Verfahren wird das Oxid durch die Abscheidung ausgehend von einem flüssigen Sol-Zustand durch eine Sol-Gel-Transformation in einen festen Gelzustand überführt. Durch anschließende Wärmebehandlung kann das Gel in einen Feststoff überführt werden.

Sole sind kolloidale Lösungen, bei denen Partikel in einer Flüssigkeit so dispergiert sind, dass ihre Wechselwirkungen untereinander sehr klein sind (Stabilisierung). Gele sind Stoffe, die eine sehr geringe mechanische Stabilität aufweisen und von ihrer Struktur her mindestens zweiphasig sind. Dabei liegt die feste Phase in Form eines weitmaschigen Netzwerkes vor, dessen Zwischenräume mit einer flüssigen Phase gefüllt sind. Die Schichtherstellung über den Sol-Gel-Prozess verläuft in folgenden Schritten. Durch Hydrolyse eines Precursors in wässrigen oder organischen Lösungsmitteln entstehen

²⁵ Engl. precursor aus lat. praecursor „Vorläufer“. Bezeichnet in der Chemie bei einer chemischen Synthese ein Molekül, das als Ausgangsprodukt (Edukt) eingesetzt wird.

²⁶ E = Si, Ti, Zr, Al, B, ... und OR = OMe, OEt, ...

Kapitel 3 Herstellung und Charakterisierung dünner Schichten aus Titandioxid

Suspensionen metallorganischer Polymere, die als Sole bezeichnet werden und aus denen anschließend durch Polykondensation und Wärmebehandlung dünne oxidkeramische Schichten, wie SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 oder ähnliche hergestellt werden können. Die Gelbildung kann durch Destabilisierung der Sole herbeigeführt werden, bei der z.B. durch pH-Änderung die elektrostatisch stabilisierende Oberflächenladung neutralisiert wird (Abbildung 3.1). Weiterhin hat die Veränderung des pH-Wertes einen Einfluss auf die Hydrolyse- bzw. Kondensationsrate, was zur Ausbildung unterschiedlicher Strukturen der Produkte führen kann [116]. Beim Tauchbeschichten dagegen tritt die Gelbildung durch Verdampfen des Lösungsmittels beim Herausziehen des zu beschichteten Substrats aus dem Sol ein, da die Abstoßung (Stern-Potential) durch die Annäherung der Partikel in Anziehung umkippt [117, 118] (Abbildung 3.1). Der feste, nahezu Lösungsmittelfreie Film wird anschließend einer Wärmebehandlung unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre unterzogen. Bei Temperaturen bis ca. 350°C zersetzen sich die organischen Bestandteile der metallorganischen Polymere und entweichen in Form von CO_2 und Wasser. Der zurückbleibende amorphe, nanoporöse Metalloxid-Film beginnt bei Temperaturen über 400°C zu sintern. Dabei finden gleichzeitig Keimbildung und Kristallwachstum statt, so dass aus dem amorphen und porösen Film ein kristalliner, dichter Oxid-Film entsteht. Die chemische Solzusammensetzung, die Schichtabscheidebedingungen sowie die Temperaturbehandlung haben Einfluss auf die späteren Schichteigenschaften [119-122].

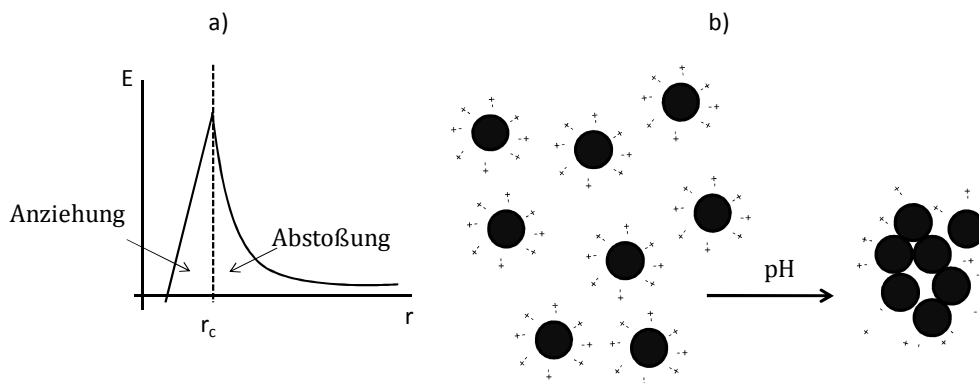


Abbildung 3.1: a) Stern-Potential und elektrostatische Stabilisierung und b) Destabilisierung durch pH-Wert Änderung mit anschließender Gelbildung. (E = Energie; r = Abstand; r_c = kritischer Abstand)

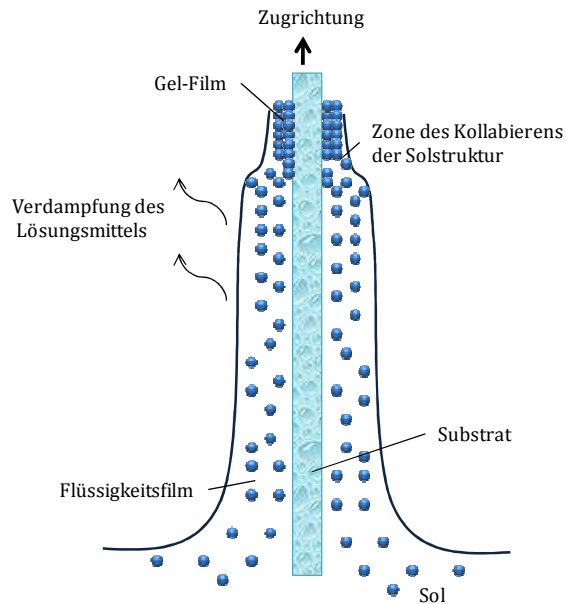
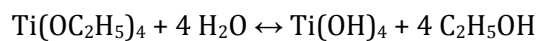


Abbildung 3.2: Gelbildung durch Verdampfen des Lösungsmittels beim Tauchbeschichten.

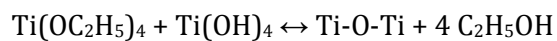
3.1.1 Verfahren nach A.C. Arango

A.C. Arango et al. haben einen Sol-Gel-Prozess für nanoporöse Titandioxidschichten ausgehend von einem $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ Precursor beschrieben [76]. Durch Hydrolyse und Kondensationsreaktionen wird aus dem Precursor durch Zugabe von Alkohol und Wasser ein TiO_2 -Netzwerk gebildet.

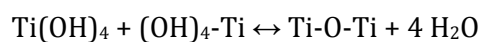
(1) Hydrolyse :



(2) (Alkohol-) Kondensation



(3) (Wasser-) Kondensation



Kapitel 3 Herstellung und Charakterisierung dünner Schichten aus Titandioxid

In Reaktion (1) wird durch die Zugabe von Wasser die Alkylgruppe durch eine Hydroxy-Gruppe ersetzt. Hierzu wird meist eine Säure oder Base als Katalysator verwendet. Durch die Kondensationsreaktionen (2) (3) entstehen aus $\text{Ti}(\text{OH})_4$ unter der Bildung der Nebenprodukte Wasser bzw. Alkohol Titanoxidbindungen. Die Polymerisation lässt sich in drei Abschnitte unterteilen [116, 123, 124]:

- Polymerisation von Monomeren, bei welcher kleine Partikel gebildet werden
- Vergrößerung oder Agglomeration der kleinen Partikel
- Verknüpfung der Partikel zu Ketten und einem dreidimensionalen Netzwerk

Formales Endprodukt des Sol-Gel-Prozesses ist ein hochkondensiertes Oxid.

Als Precursor dient Titanethoxid, welches bei einem pH-Wert von 1 unter Stickstoffatmosphäre mit Ethanol und Wasser versetzt wird. Der pH-Wert wird mit einer 5 molaren Salzsäure eingestellt. Das Mischungsverhältnis für Edukte liegt bei 4 Teilen Titanethoxid, 1 Teil Wasser und 40 Teilen Ethanol. Da nach ca. 24 h eine Gel-Bildung durch die Destabilisierung (siehe Abbildung 3.1), bedingt durch den pH-Wert von 1, hervorgerufen wird, ist es notwendig, das Sol direkt nach der Alterungszeit von 24 h zu verwenden. Ansonsten geliert das Sol vollständig aus und kann nicht mehr zur Filmbildung verwendet werden. Die Beschichtung erfolgt demnach aus dem Sol, jedoch sollte der Übergang zum Gel während der Beschichtung sehr schnell stattfinden, damit die Schicht stabilisiert ist. Das Verfahren und die Mischungsverhältnisse der Edukte ist auf eine Schichtabscheidung durch Aufschleudern (spincoating) ausgelegt (siehe Kapitel 3.3.1). Die anschließende Temperaturbehandlung bis 450°C ($5^\circ\text{C}/\text{min}$) und eine Haltezeit von 30 min ist notwendig, um die amorphe Titandioxidschicht in eine kristalline zu überführen und die organischen Reste des metallorganischen Polymers zu entfernen. Die Temperatur und Zeitangaben entstammen ebenfalls der Anleitung von A.C. Arango [76].

3.1.2 Industrielle Herstellung durch *SgLux*

Um die Möglichkeit einer reproduzierbaren Titandioxidschicht als Referenzmaterial zu erhalten, wurden Titandioxidschichten in einer vollautomatischen Produktionsanlage der Firma *SgLux* [125] hergestellt. Die Herstellung, Schichtuntersuchungen und bisherige Anwendungen dieser Filme in UV-Photodioden sind in den Referenzen [126, 127] beschrieben. Als Precursor für den wässrigen Sol-Gel-Prozess wurde Titanetraaisopropanolat (0.2 mol) in 2-Propanol verwendet. Die Geschwindigkeit der Hydrolyse wurde mittels Acetylaceton kontrolliert. Der Schichtherstellungsprozess erfolgte über das Tauchverfahren und ist in Kapitel 3.3.1 ausführlich beschrieben.

3.2 Synthese kristalliner Titandioxid-Nanopartikel nach Niederberger

Ein Verfahren zur Herstellung dispergierbarer kristalliner TiO_2 -Nanopartikel wurde von M. Niederberger vorgeschlagen [128]. Der Vorteil dieses nicht-wässrigen Sol-Gel-Verfahrens ist die Bildung kristalliner Titandioxid-Nanopartikel in der Anatas-Struktur bereits bei der Sol-Herstellung. Dieses Sol ist kolloidal stabil, die Gel-Bildung erfolgt nach dem Umfällen in Ether durch das Verdampfen des Lösungsmittels beim Tauchbeschichten (siehe Kapitel 3.3.2). Demnach ist eine anschließende Temperaturbehandlung für eine Kristallisation nicht notwendig, jedoch müssen die organische Reste entfernt (siehe Abbildung 3.3) sowie die einzelnen Partikel bei hohen Temperaturen untereinander vernetzt werden.

Die Syntheseschritte sind in Abbildung 3.4 schematisch dargestellt. Benzylalkohol ($\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$) und Titan(IV)chlorid reagieren in der Gegenwart von Ethanol zu Titandioxid. Ethanol ist ein stark polares Lösungsmittel, es stabilisiert die Ionen, was zur Beschleunigung der Reaktion führt. Bei der Synthese entsteht Salzsäure (HCl) als Nebenprodukt. Die Suspension weist einen pH-Wert von 1.2 auf. Titan(IV)chlorid bildet mit Salzsäure stabile Komplexe aus, welche zur Gelbfärbung des Reaktionsgemisches führen. Die entstandene Suspension ist koagulationsstabil. Durch die Zugabe von Diethylether ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$) werden die Titandioxidpartikel als weißer Niederschlag ausgefällt und mittels Zentrifugieren vom Ether getrennt. Die Partikel können anschließend in einem Ethanol-Wasser-Gemisch (50:1) dispergiert werden. Diese Suspension ist allerdings nicht koagulationsstabil, nach ein bis zwei Tagen agglomerieren die Partikel. Demzufolge muss die Dip-Suspension direkt vor dem Tauchvorgang hergestellt werden.

Die Lagerung der Ausgangsmaterialien und die Herstellung der Suspension erfolgten unter Stickstoff in einer Glovebox²⁷. Für eine Filmherstellung mit Dicken im nm-Bereich mittels Tauchen erwiesen sich folgende Edukt-Einsatzmengen und Synthesezeiten als geeignet: 5 ml wasserfreies Ethanol werden tropfenweise und unter stetigem Rühren mit 1 ml Titan(IV)chlorid versetzt. Die dabei entstehende Gelbfärbung rührt von der Entstehung von Salzsäure und der anschließenden Komplexbildung her. Der ebenfalls entstehende weiße Nebel besteht aus Titandioxid. Anschließend wird die gelbe Suspension mit 20 ml Benzylalkohol versetzt und 7 Stunden unter stetigem Rühren bei 80°C gekocht. Die dabei entstandene kolloidal stabile Suspension kann über längere Zeit gelagert werden. Zum Herstellen der Dip-Suspension werden 5 ml der kolloidal stabilen

²⁷ Englische Bezeichnung für Handschuhbox. Eine mit Stickstoff gefüllte Box, in der die Präparation der Suspension sowie die Präparation und die Messung der Proben durchgeführt werden.

Kapitel 3 Herstellung und Charakterisierung dünner Schichten aus Titandioxid

Suspension in 40 ml Diethylether ausgefällt und bei 4000 rpm²⁸ 5 Minuten zentrifugiert. Der weiße Titandioxidniederschlag wird in 5 ml Ethanol redispergiert und mit 100 µl destilliertem Wasser kurzzeitstabilisiert. Das Präparationsschema ist in Abbildung 3.4 dargestellt.

Die eingesetzten Materialmengen sowie die Reaktionszeit und -temperatur beeinflussen die entstandenen Titandioxid-Nanopartikel hinsichtlich ihrer Größe, Kristallinität und Agglomeration. Hierfür wurden die Nanopartikel mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), Raman-Spektroskopie, Infrarot-Spektroskopie (FT-IR), Thermogravimetrie (TGA) untersucht und ihre Porosität durch Gas-Sorptionsmessung bestimmt.

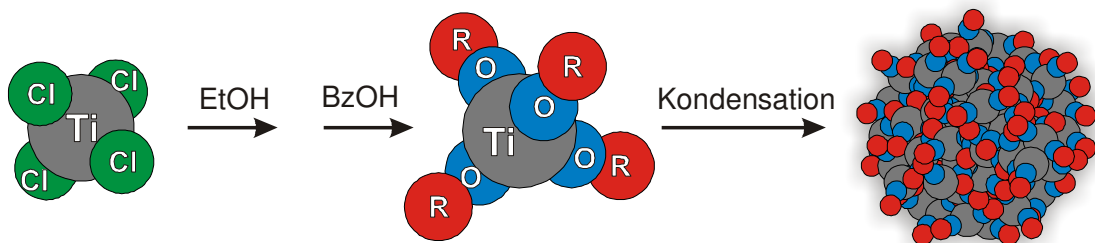


Abbildung 3.3: Reaktionsschema der TiO_2 -Nanopartikel-Synthese (Herstellung des Sols) nach M.Niederberger [128]. Die roten mit " R" beschrifteten Liganden bestehen aus organischen Syntheseresten, welche an den kristallinen Titandioxidkern (grau-blau) chemisch gebunden sind.

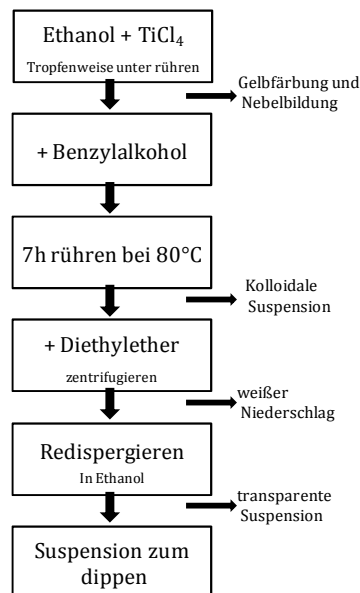


Abbildung 3.4: Präparationsschema der Titandioxid-Nanopartikel-Synthese nach M.Niederberger [128]

²⁸ Englische Abkürzung für „revolutions per minute“ (Umdrehung pro Minute).

3.2.1 Charakterisierung der Nanopartikel

3.2.1.1 Transmissionselektronenmikroskopie

Transmissionselektronenmikroskope, deren Elektronenenergien größer als 200 keV sind, können Gitternetzebenen abbilden. Die von den Elektronen durchleuchtete Probe wird mit magnetischen Linsensystemen, die der Optik von Lichtmikroskopen nachempfunden sind, abgebildet. Somit ist es möglich, die Partikelgröße direkt durch Abbildung und die Kristallmodifikation über die Gitternetzebenen zu bestimmen.

Die hier gezeigten Untersuchungen wurden an einem *FEI Tecnai G2 20 S-Twin* in der Zentraleinrichtung Elektronenmikroskopie (ZELMI) der Technischen Universität Berlin unter der Leitung von Dr. Ing. Dirk Berger durchgeführt. Die Präparation erfolgte auf einem Kohlelochfolien-Grid. Analysiert wurden die in Ethanol redispergierten Titandioxid-Nanopartikel, welche bei der Synthese 7 Stunden bei 80°C gekocht wurden. Die Suspension wurde stark verdünnt (1:500) und mit einer Pipette auf das Grid getropft und an der Luft getrocknet. Die Größe der einzelnen Partikel liegt bei 4-6 nm, welche 15-30 nm große Agglomerate bilden (siehe Abbildung 3.5). Eine Erhöhung der Synthesetemperatur führt lediglich zu größeren Agglomeraten, die Partikelgröße bleibt nahezu konstant (Anhang Abbildung 11.25). Die Partikel bestehen aus einer kristallinen Phase mit der Gitterkonstante 3.63 Angström, die von einer amorphen Schicht umgeben ist. Die Gitterkonstante von Titandioxid in der Anatas-Struktur beträgt laut Literatur 3.73 Angström, für die Rutil-Struktur 4.59 Angström [13]. Demnach liegen die Partikel in der Anatas-Modifikation vor. Die amorphe Schicht entsteht bei der Synthese der Nanopartikel und besteht aus organischen Resten, welche an den kristallinen TiO₂-Kern adsorbiert sind (Abbildung 3.3). Diese Liganden verhindern das Agglomerieren und führen so zu der kolloidal stabilen Suspension (dritter Syntheseschritt in Abbildung 3.4). Weiterhin ermöglicht die Art der Liganden die Redispergierbarkeit der Titandioxidpartikel in verschiedenen Lösungsmitteln [129] und damit die Herstellung der Ethanol-Dip-Suspension (fünfter Syntheseschritt in Abbildung 3.4). Aufgrund des hohen Siedepunktes von Benzylalkohol (206°C) war es nicht möglich, die kolloidal stabile Suspension vor dem Redispergieren in Ethanol für die TEM-Untersuchung zu präparieren.

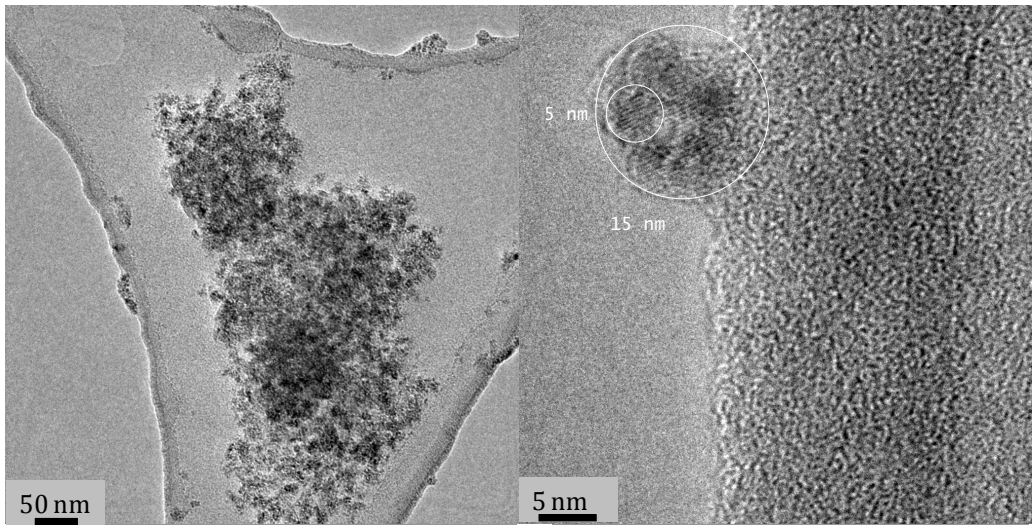


Abbildung 3.5: TEM-Aufnahmen der Titandioxid-Nanopartikel auf einem Kohlelochfolien-Grid. In der Übersichtsaufnahme sind eine hohe Partikelkonzentration auf dem Steg der Lochfolie sowie einzelne Agglomerate am Rand der Lochfolie zu erkennen. Im Detail weisen die einzelnen Partikel einen Durchmesser von ca. 5 nm auf. Die Agglomerate bestehen aus 6-15 Partikeln und haben einen Durchmesser von ca. 15 nm.

3.2.1.2 Raman-Spektroskopie

Beide Hauptmodifikationen des Titandioxids, Anatas und Rutil, bestehen aus einem tetragonalen Kristallgitter, unterscheiden sich aber bezüglich ihrer Raumgruppe (siehe Kapitel 2.1). Damit ergeben sich für beide Modifikationen unterschiedliche optisch anregbare Schwingungszustände bei unterschiedlichen Wellenzahlen [130]. Die Raman-aktiven Schwingungsmoden der Anatas-Struktur, die Term-Nomenklatur und die Bandlagen der Anatas- und Rutil-Struktur sind in Abbildung 3.6 und Tabelle 4 dargestellt.

Die Messungen wurden an einem Mikro-Raman-Spektrometer LabRam der Firma DILOR mit einem holographischen Notch-Filter, zwei Interferenz-Gittern und einem Mikroskop (Olympus BX40, max. 1 μm räumliche Auflösung), bei $\lambda = 457.8 \text{ nm}$ und 12 mW, im Helmholtz-Zentrum Berlin durchgeführt. Die Messzeit betrug 5 min. Vermessen wurde bei Raumtemperatur das Pulver der Titandioxid-Nanopartikel, welches durch langsames Verdunsten des Ethanol aus der Dip-Suspension hergestellt wurde. Dieses Pulver wurde anschließend bei verschiedenen Temperaturen in einem Carbolite-Röhrenofen gesintert.

Kapitel 3 Herstellung und Charakterisierung dünner Schichten aus Titandioxid

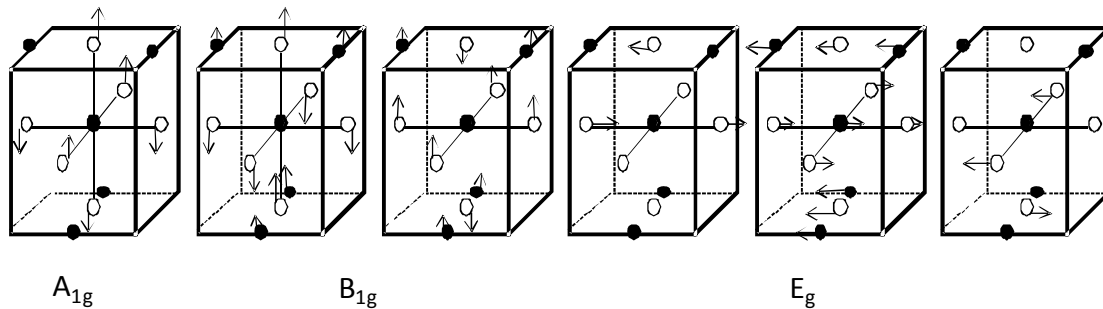


Abbildung 3.6 Übersicht der Raman-aktiven Schwingungsmoden im TiO_2 -Anatas-Einkristall [130]. (●- Titan-Atome, ○-Sauerstoff-Atome)

Tabelle 4 Charakteristische Raman-Moden von Titandioxid (s-stark, m-mittelstark, w-schwach).

Komponente	Raman-Moden [cm^{-1}]	Literatur
TiO_2 (Anatas)	144($\text{E}_{g,s}$); 197($\text{E}_{g,w}$); 399($\text{B}_{1g,s}$); 513($\text{A}_{1g,m}$); 519($\text{B}_{1g,s}$); 639($\text{E}_{g,m}$)	[130, 131]
TiO_2 (Rutil)	143($\text{B}_{1g,w}$); 242(E_{gm}), 447($\text{E}_{g,s}$); 612($\text{A}_{1g,s}$); 826($\text{B}_{2g,w}$)	[17-19]

Im Raman-Pulverspektrum (Abbildung 3.7) sind für die ungesinterte Probe die Anatas-Schwingungsmoden 519 cm^{-1} und 639 cm^{-1} zu erkennen. Die weiteren Schwingungsmoden sind durch Moden der enthaltenen Organik überlagert, da diese eine höhere Raman-Intensität aufweisen. Bei den bei 500°C und 600°C gesinterten TiO_2 -Partikeln sind die o.a. Anatas-Schwingungsmoden deutlich erkennbar. Weiterhin wurde bei den bei 900°C gesinterten Partikeln die temperaturabhängige Umwandlung von der Anatas-Struktur in die Rutil-Struktur nachgewiesen.

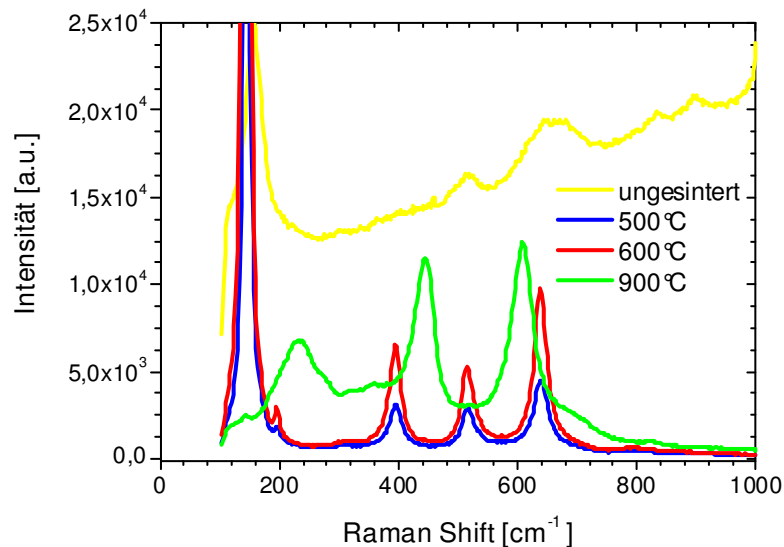


Abbildung 3.7: Raman-Spektrum Titandioxidpulver bei 500°C (blau); 600°C (rot), 900°C (grün) und ungesintert (gelb). In dem ungesintertem Pulver wurden die Anatas-Schwingungsmoden 519 und 639 cm^{-1} gemessen, welche stark durch Anregung der Organik überlagert werden. In den bei 500°C und 600°C gesintertem Pulver konnte deutlich die Anatas-Struktur durch die Raman-Moden 144, 197, 399, 519 und 639 cm^{-1} nachgewiesen werden. Bei 900°C hat die Umwandlung zu Rutil stattgefunden, zu erkennen an den Raman-Moden der Rutil-Struktur bei 242, 447 und 612 cm^{-1} .

3.2.1.3 Thermogravimetrische Analyse

Die Thermogravimetrie gibt Aufschluss über das thermische Verhalten von Flüssigkeiten und Feststoffen. Neben chemischen Reaktionen, Phasenübergängen und Phasenumwandlungen ist durch die Registrierung der Massenänderung auch eine Aussage über den Anteil der umgesetzten Substanzen möglich.

Die RAMAN- und TEM-Messungen konnten die Anatas-Struktur direkt nach der Synthese nachweisen. Dennoch ist ein Sinterschritt zum Entfernen der organischen Reste und zur Vernetzung der einzelnen Partikel notwendig. Durch die thermogravimetrische Untersuchung wurde der Einfluss der Sinter Temperatur auf die Entfernung von Wasser und organischer Reste deutlich. Die thermogravimetrische Analyse (TGA) wurde an einem TG 209 F1 der Firma Netzsch Gerätebau GmbH am Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung in Potsdam-Golm durchgeführt. Als Ausgangsmaterial wurden die Titandioxidpartikel verwendet, welche durch Eintrocknen (Verdunsten des Lösungsmittels Ethanol bei Raumtemperatur) der Dip-Suspension gewonnen wurden. In Abbildung 3.8 ist die aufgenommene TGA-Kurve dargestellt. Zunächst wird das restliche gebundene Wasser entfernt, dies entspricht einem Massenverlust von ~8 % und ist bei

Kapitel 3 Herstellung und Charakterisierung dünner Schichten aus Titandioxid

Temperaturen von $\sim 150^\circ\text{C}$ abgeschlossen. Anschließend werden organische Bestandteile (siehe Abbildung 3.3) bei ca. 200 bis 450°C entfernt. Dies entspricht einem weiteren Masseverlust von $\sim 16.5\%$. Unter Berücksichtigung der Dichten ($\rho_{\text{TiO}_2} = 3.8 \text{ g/cm}^3$ und $\rho_{\text{Organik}} = 1 \text{ g/cm}^3$) ergibt sich somit eine Volumenänderung von $\sim 43\%$ durch die Entfernung der Organik. Das Ergebnis deckt sich mit dem Aussehen der verschieden gesinterten TiO_2 -Pulvern, bei welchen zwischen 200°C und 300°C eine deutliche Schwarzfärbung durch Kohlenstoff zu erkennen ist, welche bis 500°C gänzlich verschwunden ist (Abbildung 3.8 rechts).

Die Anwesenheit organischer Bestandteile, welche durch die Raman-Spektroskopie sowie die TGA-Untersuchungen indirekt gemessen wurden, können an Hand der farblichen Veränderung des Titandioxidpulvers beim Sintern sichtbar gemacht werden. In Abbildung 3.8 rechts sind die Pulverrückstände nach dem Sintern bis 900°C gezeigt. Ab 100°C beginnt sich das Titandioxid bräunlich zu verfärben, bei $200\text{-}300^\circ\text{C}$ entsteht eine Schwarzfärbung. Dies kann auf das Umwandeln der organischen Reste zu Kohlenstoff zurück geführt werden. Die bei 400°C gesinterte Probe ist ebenfalls noch bräunlich gefärbt, erst ab 450°C erscheint das TiO_2 optisch frei von organischen Rückständen. Eine genaue Identifizierung der Organik ist jedoch weder mit Raman-Spektroskopie noch mit FT-IR-Spektroskopie (siehe Anhang Kapitel I) möglich, lediglich die Anwesenheit kann eindeutig bestätigt werden.

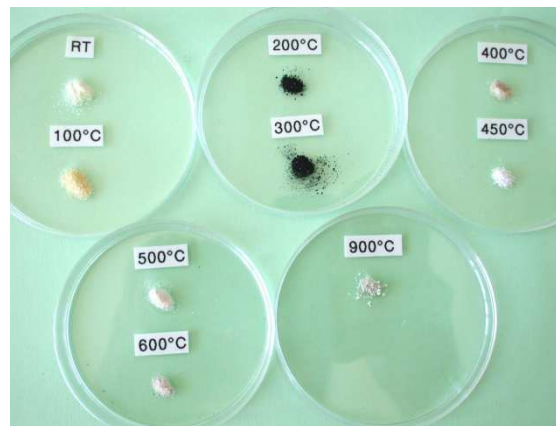
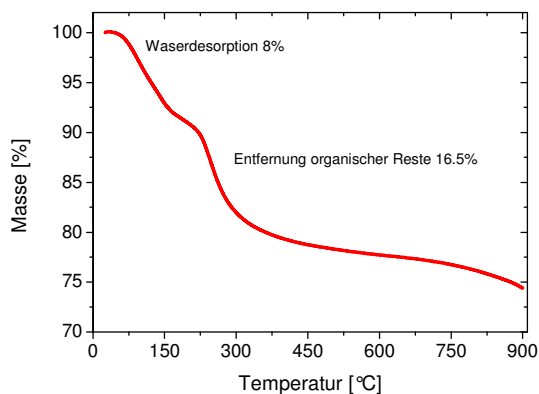


Abbildung 3.8: Links: Thermogravimetrische Kurve (2 K/min) der bei Raumtemperatur getrockneten Titandioxidpartikel. Der erste Masseverlust bei ca. 120°C entsteht durch die Entfernung des restlichen Wassers. Der Masseverlust von weiteren 16.5% rührt von der Entfernung der organischen Liganden im Temperaturbereich von $200\text{-}450^\circ\text{C}$ her. Rechts: Getrocknetes Titandioxidpulver, welches bei 100°C , 200°C , 300°C , 400°C , 450°C , 500°C , 600°C sowie 900°C gesintert wurde. Deutlich ist die Carbonisierung im Temperaturbereich 200 bis 300°C durch Schwarzfärbung des Pulvers zu erkennen.

3.2.1.4 Gas-Sorbtionsmessung

Mit Hilfe der Gasadsorptions- und Gasdesorptions-Isothermen können die freie Oberfläche, Porosität, Porengröße sowie Porengrößenverteilung einer pulverförmigen Probe bestimmt werden. Die spezifische Oberfläche kann mit der Methode von Brunauer, Emmett und Teller (BET) [132] und der Porendurchmesser nach der Methode von Barrett, Joyner und Halenda (BJH) [133] aus der Isotherme mit ihrem Adsorptions- und Desorptionszweig (Abbildung 3.9 links) berechnet werden. Eine detaillierte Beschreibung zur Ermittlung der spezifischen Oberfläche sowie des Porendurchmessers ist im Anhang I, Kapitel VII gegeben.

Die Messung wurde am Helmholtz-Zentrum Berlin an einem „Autosorb-1-MP“ der Firma Quantachrome durchgeführt, die Auswertung erfolgte nach der Methode von Barrett, Joyner und Halenda mit dem Programm *Autosorb 1*. Untersucht wurden Pulver aus Titandioxid-Nanopartikel, ungesintert und bei 400°C gesintert. Die Proben wurden vor dem Messvorgang nicht ausgeheizt. Die Isothermen sind in Abbildung 3.9 zu sehen. Die spezifische Oberfläche der lediglich bei Raumtemperatur getrockneten TiO₂-Nanopartikel beträgt 140 m²/g, die der bei 400°C gesinterten Partikel beträgt 112 m²/g. Die Isotherme des gesinterten Materials zeichnet sich durch einen charakteristischen Hysteresenverlauf des IV-Typs nach IUPAC²⁹ aus, welcher auf eine Mesoporosität³⁰ hindeutet (Abbildung 3.9). Dieser Kurvenverlauf entsteht durch die Kondensation des Messgases Stickstoff in den Kapillaren der Poren (siehe Anhang I, Kapitel VII). Dagegen weist das ungesinterte Material keine messbare Mesoporosität auf. Möglicherweise sind die Poren zwischen den Partikeln vor der Sinterung mit den organischen Syntheseresten verschlossen. Nach der Sinterung bilden die TiO₂-Partikel ein mesoporöses Netzwerk, wobei der Porendurchmesser von ~7.7 nm wahrscheinlich durch die Zwischenräume zwischen geordneten TiO₂-Partikeln zustande kommt.

Eine Analyse einer TiO₂-Schicht auf Silicium führte zu keinem verwertbaren Ergebnis, da diese Methode ein Minimum für die spezifische Oberfläche (*Oberfläche/Masse*) benötigt (ca. 5 m²/g). Dies ist bei einer ca. 100 nm dicken Titandioxidschicht auf einem 1 mm dicken Siliziumsubstrat, welches sehr dicht ist und nahezu keine Poren aufweist, nicht gegeben.

²⁹ IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)

³⁰ Porengröße bei Mesoporosität nach IUPAC 2-50 nm

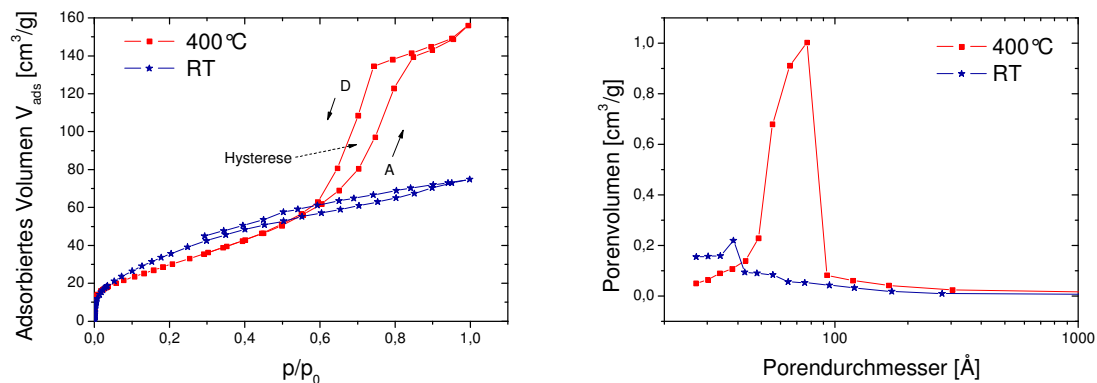


Abbildung 3.9: Links: N_2 -Adsorptions-(A)- und Desorptions-(D)-Isothermen des ungesinterten (blaue Sterne) und des bei 400°C gesinterten (rote Vierecke) TiO_2 -Nanopartikelpulvers. Rechts: Porendurchmesser des ungesinterten (blaue Sterne) und des bei 400°C gesinterten (rote Vierecke) TiO_2 -Nanopartikelpulvers ausgewertet nach der Methode von Barrett, Joyner und Halenda (BJH) [133].

3.3 Herstellung dünner Titandioxidfilme

Grundlegendes Ziel dieser Arbeit ist die Charakterisierung und die Verwendung verschieden hergestellter Titandioxidschichten in hybriden Solarzellen. Hierzu wurden einerseits „in-Haus-Verfahren“ wie das wässrige und nicht-wässrige Sol-Gel-Verfahren in Kombination mit Aufschleudern oder Tauchbeschichten angewendet. Andererseits wurden Titandioxidschichten extern mittels Sputtern³¹ oder Sprühpyrolyse hergestellt. Im folgenden Kapitel wird die Herstellung und Charakterisierung der einzelnen TiO_2 -Schichten beschrieben.

Für den Einsatz der Titandioxidschichten in Solarzellen ist es notwendig, diese auf einem Glassubstrat, welches mit einer etwa 100 nm dünnen, transparenten Elektrode aus Indium-Zinn-Oxid (ITO) beschichtet ist, zu präparieren. Da dies Einfluss auf die Schichteigenschaften des TiO_2 hat, bedingt z.B. durch Rauigkeit, wurden weitestgehend alle Untersuchungen (auch optische und strukturelle) auf ITO-beschichteten Substraten durchgeführt. Verwendet wurden $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$ große vollflächig beschichtete Substrate der Firma *Merck* sowie vorstrukturierte Substrate der Firma *OPTREX* mit den gleichen Abmessungen. Die vorstrukturierten Substrate besitzen einen 4 mm breiten, hufeisenförmigen ITO-Streifen, welcher Untersuchungen zur Schichtbeschaffenheit des TiO_2 auf ITO und auf Glas an derselben Probe ermöglicht.

³¹ Aus dem englischen *to sputter* = zerstäuben.

Kapitel 3 Herstellung und Charakterisierung dünner Schichten aus Titandioxid

Vor der Präparation der TiO₂-Schicht erfolgte im ersten Schritt eine gründliche Reinigung der ITO-Substrate nach folgendem Rezept:

- 15 min Ultraschallbad (USB) in Aceton
- 15 min USB in Hellmanex II (Glasreiniger)
- 15 min USB in destillierten Wasser
- 15 min USB in Isopropanol

Nach jedem einzelnen Schritt werden die Proben zehn Mal mit destillierten Wasser gespült und anschließend mit Stickstoff getrocknet.

3.3.1 Titandioxidfilme aus Sol-Gel Prozess

3.3.1.1 *Nach Arango mittels spincoating (in-Haus)*

Das nach Kapitel 3.1.1 hergestellte Sol wird durch Aufschleudern (spincoating) mit 1200 rpm auf die gereinigten ITO Substrate in der Glovebox aufgetragen. Das Substrat wird auf einen Drehteller (Chuck) mittels Vakuum fixiert und in Rotation versetzt. Das Auftragen des Beschichtungssols erfolgt mit einer 100 µl Eppendorf-Pipette. Nach der Beschichtung wird das Substrat vom Teller genommen und über Trocknungs- und Ausheizprozesse das kristalline Oxid ausgebildet. Die Schichtdicke ist dabei durch die Konzentration des Sols (siehe Rezeptur in 3.1.1) und die Drehgeschwindigkeit (i.d.R. 1200 rpm) bestimmt. Anschließend trocknet die Titandioxidschicht in der Glovebox 30 min bei 80°C auf einer Heizplatte. Das Sintern der Schichten erfolgte an Luft in einem *Carbolite*-Röhrenofen. Die Aufheizrate betrug 5°C/min bis auf 450°C, diese wird 30 min gehalten und die Proben anschließend langsam abgekühlt. Zum Schutz vor schwankender Luftfeuchtigkeit werden die Proben zur Lagerung in die Glovebox transferiert, dies ermöglicht eine definierte und gleichbleibende Beladung der Oxidoberfläche mit Wasser und Sauerstoff.

3.3.1.2 *Durch SgLux mittels dipcoating (extern)*

Als Substrat wurden 120x100 mm große ITO-Gläser der Firma Merck verwendet, welche zuvor an der Universität Potsdam durch Ätzen mit Eisen(III)chlorid und Salzsäure strukturiert wurden. Der Tauchvorgang wurde nach dem Standardverfahren der Firma

SgLux in deren vollautomatischen Produktionsanlage an Luft unter Laminar Flow³² durchgeführt. Zuerst erfolgte eine Reinigung der ITO-Substrate im Ultraschallbad mit einem Gemisch aus 1,1,2-Trichlorethan und 2-Propanol. Die Haltezeit im Sol (siehe Kapitel 3.1.2) betrug 30 Sekunden und die Ziehgeschwindigkeit 1 mm/s. Nach einer Wartezeit von 120 Sekunden wurde die Probe 10 Minuten bei 65°C im Ofen getrocknet. Anschließend wurden die beschichteten Substrate aus der Produktionsanlage entfernt und 50 Minuten bei 500°C im Muffelofen gesintert. Aus dem fertigen Groß-Substrat wurden mit einer Waferschneidmaschine die für die Solarzellen benötigten Substrate von 25x25 cm hergestellt. Pro Groß-Substrat konnten 16 Proben, welche eine identische Herstellung durchlaufen haben, erzeugt werden.

3.3.2 Titandioxidfilme aus Nanopartikeln (in-Haus)

Die verwendete Methode zur Herstellung dünner TiO₂-Schichten aus Nanopartikeln beruht auf dem Tauchverfahren. Dabei wird das Substrat in die Beschichtungslösung eingetaucht und nach einer Verweilzeit langsam mit definierter Geschwindigkeit herausgezogen. Für den Zusammenhang zwischen Ziehgeschwindigkeit (v) und Schichtdicke (d) kann in der ersten Näherung die Gleichung

$$d \sim \sqrt{\frac{\eta_{dyn.} \cdot v}{\rho}}$$

verwendet werden, wobei $\eta_{dyn.}$ die Viskosität und ρ die Dichte der Lösung ist: Werden ρ und $\eta_{dyn.}$ als konstant angesehen, so folgt $d \sim \sqrt{v}$. Entscheidenden Einfluss haben weiterhin die Bedingungen im Beschichtungsraum, d.h. Temperatur und Luftfeuchtigkeit in der näheren Umgebung der Schicht müssen sehr genau kontrolliert werden (siehe auch Abbildung 3.2). Diese Methode zeichnet sich durch sehr große Schichthomogenität und die Möglichkeit der industriellen Beschichtung großer Substrate aus [118].

Das zu beschichtende 25x25 cm ITO-Glas-Substrat wurde senkrecht in die alkoholische Dip-Suspension (Herstellung siehe Abbildung 3.4 und schematischer Aufbau der Beschichtungsanlage in Abbildung 3.10) eingetaucht und langsam wieder herausgezogen. Die Beschichtung erfolgte an Luft unter Laminar-Flow bei einer relativen Feuchtigkeit kleiner 10 % (Regelung über Stickstoffzufuhr) in einer eigens dafür aufgebauten halbautomatischen Anlage. Der schematische Aufbau dieser Anlage ist in Abbildung 3.10 dargestellt. Bei dieser Beschichtungsmethode kann die Schichtdicke

³² Englische Bezeichnung für „turbulenzarme Verdrängungsströmung“. Dabei strömt die Reinluft turbulenzarm und in der Regel vertikal in den Reinraum und bewirkt, dass die sensiblen Arbeitsbereiche und Maschinen möglichst gering mit Staub kontaminiert werden. Die Luft entweicht dann auf der gegenüberliegenden Fläche, in der Regel durch den perforierten Doppelboden, aus dem Raum und wird zur wiederholten Filterung zum Umluftgerät zurück geführt.

Kapitel 3 Herstellung und Charakterisierung dünner Schichten aus Titandioxid

(i.d.R. 80 nm) durch die Konzentration des Probematerials im Dispersionsmittel (Edukteinsatzmengen siehe Kapitel 3.2), die Ziehgeschwindigkeit (i.d.R. 0.25 cm/s) und die Anzahl der Wiederholungsschritte (i.d.R. 2) variiert werden. Die Schichten wurden nach jedem Tauchvorgang 2 min in der Box und anschließend 15 min bei 110°C in einem Ofen von *Heraeus Vacutherm* zwischentrocknet. Anschließend wurde die komplette Probe gesintert (i.d.R. 1h bei 450°C). Die Sinterung erfolgte zunächst in einem Röhrenofen, später in einem Hochtemperaturtrockenschrank von *Carbolite*. Der Unterschied beim Sintervorgang zwischen den beiden Öfen ist, dass der Röhrenofen offen und der Trockenschrank geschlossen ist. Beim offenen Röhrenofen konnte auf Grund des technischen Aufbaus die eingestellte Temperatur lediglich in den zentralen 5 cm gehalten werden, die Temperatur in den Randbereichen variierte. Somit war es nicht möglich, in dem Röhrenofen eine größere Menge gesinterte TiO₂-Schichten unter gleichen Bedingungen herzustellen. Mit dem Hochtemperaturtrockenschrank konnten hingegen bis zu 50 Substrate mit identischen Sinterparametern hergestellt werden.

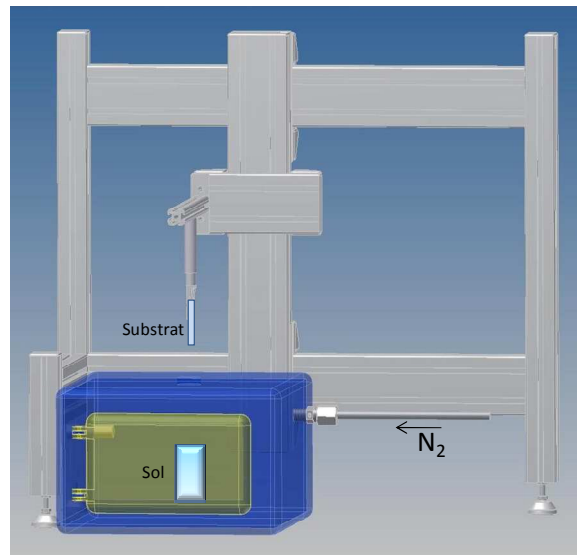


Abbildung 3.10: Schematischer Aufbau der Dipcoating-Apparatur mit automatischer Armführung der Firma Riegler&Kirstein und Luftfeuchtereduzierung mittels Stickstoffeinleitung.

3.3.3 Reaktives Hochfrequenzsputtern (extern)

Die Festkörperzerstäubung (Sputtern) ist ein Abtragen der Oberfläche eines Festkörpers durch energiereiche Teilchen. Das Grundprinzip des Sputter-Prozesses beruht auf einem atomaren Materialübertrag von einem Target auf das Substrat mit Hilfe eines ionisierten Edelgases. Als Ionenquelle dient hierbei in den meisten Anwendungen eine Gleichstrom-Gasentladung (DC-Sputtern; U=500-1000 V). Wenn zusätzlich unter dem Target ein

Kapitel 3 Herstellung und Charakterisierung dünner Schichten aus Titandioxid

Magnet angebracht ist, spricht man von Magnetronzerstäubung. In dieser Konfiguration können alle leitfähigen Materialien deponiert werden. Um auch Isolatoren bzw. Halbleiter sputtern zu können, kann das Plasma über ein hochfrequentes Wechselfeld erzeugt werden (HF-Sputtern). Die dafür notwendige Hochfrequenzspannungsquelle wird in Reihe mit einem Kondensator und dem Plasma geschaltet. Der Kondensator dient dazu, den Gleichspannungsanteil abzutrennen und das Plasma elektrisch neutral zu halten. Durch das Wechselfeld werden die Ionen (meist Argonionen) und die Elektronen abwechselnd in beide Richtungen beschleunigt. Ab einer Frequenz von ungefähr 50 kHz können die Ionen aufgrund ihres deutlich kleineren Ladung-zu-Masse-Verhältnisses dem Wechselfeld nicht mehr folgen. Die Elektronen oszillieren im Gebiet des Plasmas und es kommt vermehrt zu Stößen mit Argonatomen. Die positiven Ionen bewegen sich durch eine überlagerte negative Offsetspannung am Target in dessen Richtung und lösen dort wie beim DC-Sputtern durch Stöße Atome bzw. Moleküle aus dem Targetmaterial. Beim reaktiven Sputtern wird dem Arbeitsgas ein Reaktionsgas (Sauerstoff, Wasserstoff) zugesetzt. Dabei entstehen wie beim Arbeitsgas Ionen des Reaktionsgases, diese reagieren mit den gesputterten Schichtatomen in der Vakuumkammer. Die entstandenen Reaktionsprodukte scheiden sich anschließend an der Substratoberfläche ab. Der schematische Aufbau einer reaktiven Sputter-Anlage mit Hochfrequenz ist in Abbildung 3.11 dargestellt.

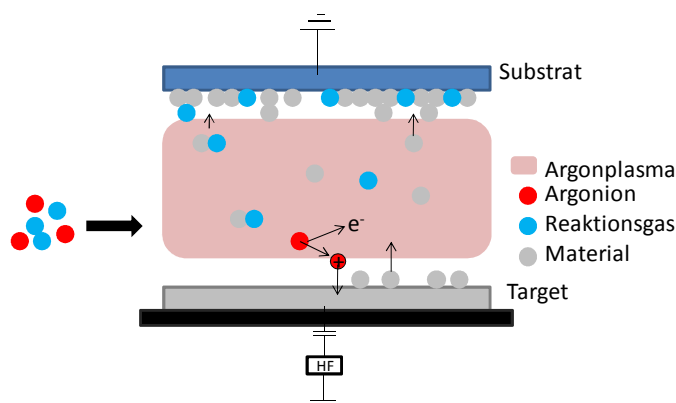


Abbildung 3.11: Schematischer Aufbau einer reaktiven Sputter-Anlage mit Hochfrequenz.

Die Beschaffenheit der abgeschiedenen Filme, speziell die Kristallinität, Transparenz und Leitfähigkeit, hängt von den Sputterparametern ab. Parameter, die variiert werden können, sind der Sputterdruck, die Sputterleistung, die Anregungsfrequenz, die Stärke des elektrischen und des magnetischen Feldes (sofern vorhanden), der Target-Substrat-Abstand, die Substrattemperatur sowie die Gasflussraten des Plasma- und Reaktivgases. Die angestrebten transparenten und leitfähigen Filme stellen einen Kompromiss zwischen den metallischen (gut leitfähig, nicht transparent) und stark oxidischen (transparent, nicht leitfähig) Filmen dar. Weiterhin ist für die Anwendung in hybriden

Kapitel 3 Herstellung und Charakterisierung dünner Schichten aus Titandioxid

Solarzellen eine gute Ladungsträgerbeweglichkeit notwendig. Daher sollten die Schichten im Idealfall vollständig kristallin (möglichst in der Anatas-Struktur) aufgewachsen sein und eine geringe Anzahl an Defektzuständen enthalten. Untersuchungen zu den optischen und elektronischen Eigenschaften bedingt durch die Sputterparameter speziell beim Abscheiden von Titandioxid wurden u.a. von H.Wang et al. [134], S.M. Lee et al. [135], P. Löbl et al. [42] und B. Karunagaran et al. [136] durchgeführt. Allerdings konnte kein allgemein gültiges Rezept zur Abscheidung kristalliner, transparenter sowie leitfähiger Oxidfilme ausfindig gemacht werden. Somit wurde an der Versuchsanlage des Helmholtz-Zentrums Berlin in der Arbeitsgruppe um Dr. Klaus Ellmer eine Vielzahl von Abscheidungen mit unterschiedlichen Parametern durchgeführt.

Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten und charakterisierten TiO₂-Schichten wurden unter oxidierenden Bedingungen in einer Argon/Sauerstoff-Atmosphäre oder reduzierend in einer Argon/Wasserstoff-Atmosphäre von einem keramischen Titandioxid-Target gesputtert. Der Sauerstofffluss wurde zwischen 0.2 und 2.0 sccm³³ variiert, wobei der Gesamtfluss, durch Anpassung des Argon-Flusses, konstant auf 50 sccm gehalten wurde. Vor und während des Sputterprozesses wurde das Substrat von der Rückseite mit Halogenlampen auf bis zu 500°C geheizt. Die Sputterzeit variierte zwischen 10 und 40 Minuten, wobei Schichtdicken von 30 bis 150 nm erzielt wurden.

Parameter	Einstellungen
<i>Sputterleistung</i>	100 W, HF
<i>Target-Substrat Abstand</i>	6 cm
<i>Sputter Druck</i>	1x10 ⁻⁷ mbar
<i>Sputter Temperatur</i>	30-500°C (Pyrometer, Thermoelement)
<i>Target</i>	keramisches Titandioxidtarget, Ø:76 mm
<i>Argon</i>	Reinheit 99.998 %; Linde
<i>Sauerstoff</i>	Reinheit 99.9995 %, Linde
<i>Argon/Wasserstoff</i>	Argon mit 20 % Wasserstoff, Linde
<i>Substrat</i>	Floatglas, ITO, Silizium (25x25 mm)
<i>Abscheiderate</i>	Zwischen 1 und 4 nm/min

Tabelle 5: Experimentelle Sputterparameter für die TiO₂-Schichtabscheidung..

³³ Aus dem englischen: *standard cubic centimeter per minute* = Standardkubikzentimeter pro Minute.

3.3.4 Thermisches Verdampfen (in-Haus)

Hierzu wurde Titandioxid (P25)³⁴ in ein Boot aus Molybdän gegeben und unter Hochvakuumbedingungen durch elektrischen Strom so stark erhitzt, dass das TiO₂ zunächst schmilzt und anschließend verdampft. Auf dem im Abstand von ca. 20 cm oberhalb der Quelle befindlichem Substrat kann so eine dünne und gleichmäßige Schicht abgeschieden werden. Die Schwierigkeit beim thermischen Abscheiden von TiO₂ besteht darin, dass der Schmelzpunkt (1855°C) und der Siedepunkt (2970°C) sehr hoch liegen und die Gefahr der Zersetzung des TiO₂ sowie eine Beschädigung der Anlage besteht [137]. Es wurden Schichtdicken zwischen 3 und 17 nm abgeschieden.

3.3.5 Sprühpolymerisation (extern)

Eine spezielle Form der Flammen- Aerosoltechnologie ist die Sprühpolymerisation, bei der eine Precursorlösung z.B. direkt in eine Flamme oder auf ein beheiztes Substrat fein versprüht wird. Dabei verdampft zunächst das Lösungsmittel. Die auskristallisierten Salze der Precursorlösung werden dann thermisch zersetzt, sodass ein Metalloxid als fester Rückstand verbleibt welcher sich auf dem Substrat als Schicht absetzt.

Die sprühpolymerisation hergestellten Titandioxidschichten wurden von der Firma *Solaronix* bezogen. *Solaronix* präparierte die ca. 180 nm dicken TiO₂-Schichten auf ITO-Substrate der Firma Merck im Handsprühverfahren. Die Proben wiesen großflächige Unregelmäßigkeiten auf der Oberfläche auf, so als ob die Precursorlösung nicht fein genug vernebelt worden ist.

3.4 Charakterisierung der Schichten

Um die verschiedenen hergestellten Titandioxidschichten untereinander vergleichen zu können, wurden die Schichtmorphologie mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM), Rasterkraftmikroskopie (AFM), Raman- und Absorptionsspektroskopie sowie Ellipsometrie untersucht.

3.4.1 Raman-Spektroskopie

Mit Hilfe der Raman-Spektroskopie lässt sich die Kristallmodifikation auch an dünnen TiO₂-Schichten bestimmen [138]. Die Messungen wurden wieder an einem Mikro-Raman-Spektrometer *LabRam* der Firma *DILOR* im Helmholtz-Zentrum Berlin durchgeführt. Für die Messung des Schichtsystems auf Glas wurde ein Helium-Neon-Laser mit $\lambda = 632.8$ nm verwendet, da der Laser mit $\lambda = 457.8$ nm aus technischen

³⁴ Titandioxid der Firma Evonik mit einer BET Oberfläche von 50±15 m²/g und einem Anatas-Rutil-Verhältnis von 80:20.

Kapitel 3 Herstellung und Charakterisierung dünner Schichten aus Titandioxid

Gründen nicht mehr verfügbar war. Das Licht des HeNe-Lasers geht durch das gesamte Schichtsystem, deshalb wurde die Referenzmessung des ITO, gemessen als Glas/ITO-System, subtrahiert. Die TiO_2 -Schichten der Firma SgLux und Solaronix, die durch das Sol-Gel-Verfahren hergestellt und bei 450°C gesinterten Schichten und die mittels Dippen der Nanopartikel-Suspension und anschließend Sintern bei 550°C präparierten Schichten weisen für die Anatas-Struktur charakteristische Schwingungsmoden im Raman-Spektrum auf (Abbildung 3.12). Die durch den Sputterprozess hergestellte TiO_2 -Schicht weist im Raman-Spektrum keine Kristallinität auf. Für die durch Aufdampfen hergestellte Schicht erwies sich die Schichtdicke von 3 nm als zu gering für die Messmethode, der Untergrund überlagert ein eventuell vorhandenes Signal. Für die gesputterten Schichten wurde mittels Raman-Spektroskopie nachgewiesen, dass es auch bei Variation der Sputter-Parameter (Reaktionsgas, Temperatur, Druck...) nicht gelingt, kristalline Schichten herzustellen. Hierfür bedarf es wahrscheinlich einer Feinjustierung der Sputter-Parameter speziell für die Versuchsanlage des HZB, was aus Zeitgründen in Rahmen dieser Arbeit nicht möglich war.

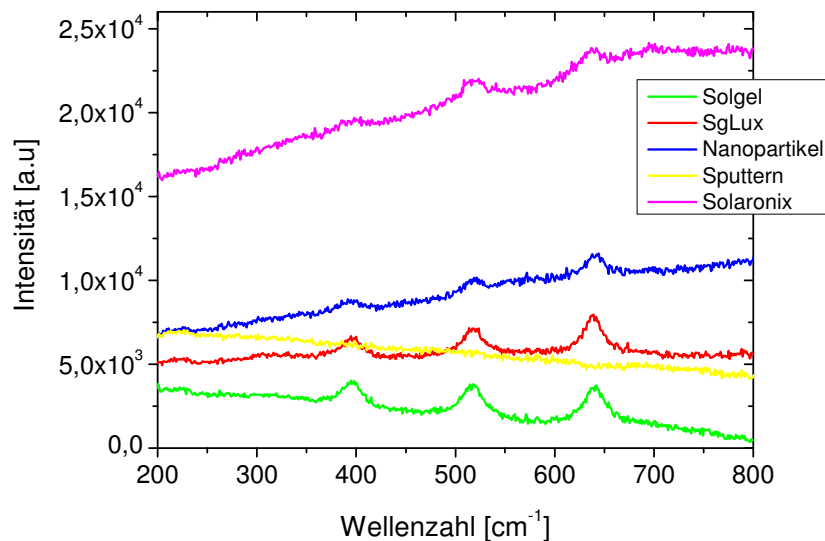


Abbildung 3.12: Raman-Spektren der verschieden präparierten Titandioxidschichten. Die Sol-Gel-, SgLux-, Solaronix- sowie die aus Nanopartikeln hergestellten Schichten liegen in der Anatas-Struktur [Raman-Moden: 399 , 519 und 639 cm^{-1}] vor. Die mittels Sputtern hergestellte TiO_2 -Schicht ist nicht kristallin. Die Schichtdicken betragen mindestens 80 nm.

3.4.2 Rasterkraftmikroskopie

Zur Charakterisierung der Oberflächenbeschaffenheit der verschiedenen hergestellten Titandioxid-Schichten wurden diese mittels AFM (atomic force microscopy) untersucht. Hierfür wurde ein *SOLVER Pro* der Firma *NT-MDT*, Zelenograd, Russland verwendet. Die Aufnahmen wurden im Proben- und Cantilever schonenden Tappingmode³⁵ aufgenommen. Dennoch erwies es sich als schwierig, artefaktfreie Abbildungen von TiO₂-Oberflächen aufzunehmen. TiO₂ ist sehr hart und somit wurde die Spitze des Cantilever schon nach kurzer Messzeit abgenutzt und beschädigt. Dies führte dazu, dass für die Aufnahmen der verschiedenen TiO₂-Schichten jeweils ein neuer Cantilever eingesetzt werden musste. Für den direkten Vergleich sind in Abbildung 3.13 Übersichtsaufnahmen in 10x10 µm und eine Detailaufnahme in 1x1 µm der Oberflächen der verschiedenen TiO₂-Schichten dargestellt. In Tabelle 6 sind weiterhin die Ergebnisse der Rauigkeitsanalyse³⁶ der 1x1 µm großen AFM-Aufnahmen zusammengefasst. Dabei werden gravierende Unterschiede zwischen den Schichten, bedingt durch die unterschiedlichen Herstellungsmethoden, sichtbar.

³⁵Abklopfmodus: Dabei oszilliert der Cantilever zur Probe, sodass er diese immer nur kurz berührt.

³⁶Ausgewertet wurde die Höhe der AFM-Aufnahme an Hand des Effektivwertes (englisch: root mean square, Abkürzung: RMS), welcher dem quadratischen Mittelwert entspricht. Hierzu wurde die Software des AFM-Gerätes genutzt.

Kapitel 3 Herstellung und Charakterisierung dünner Schichten aus Titandioxid

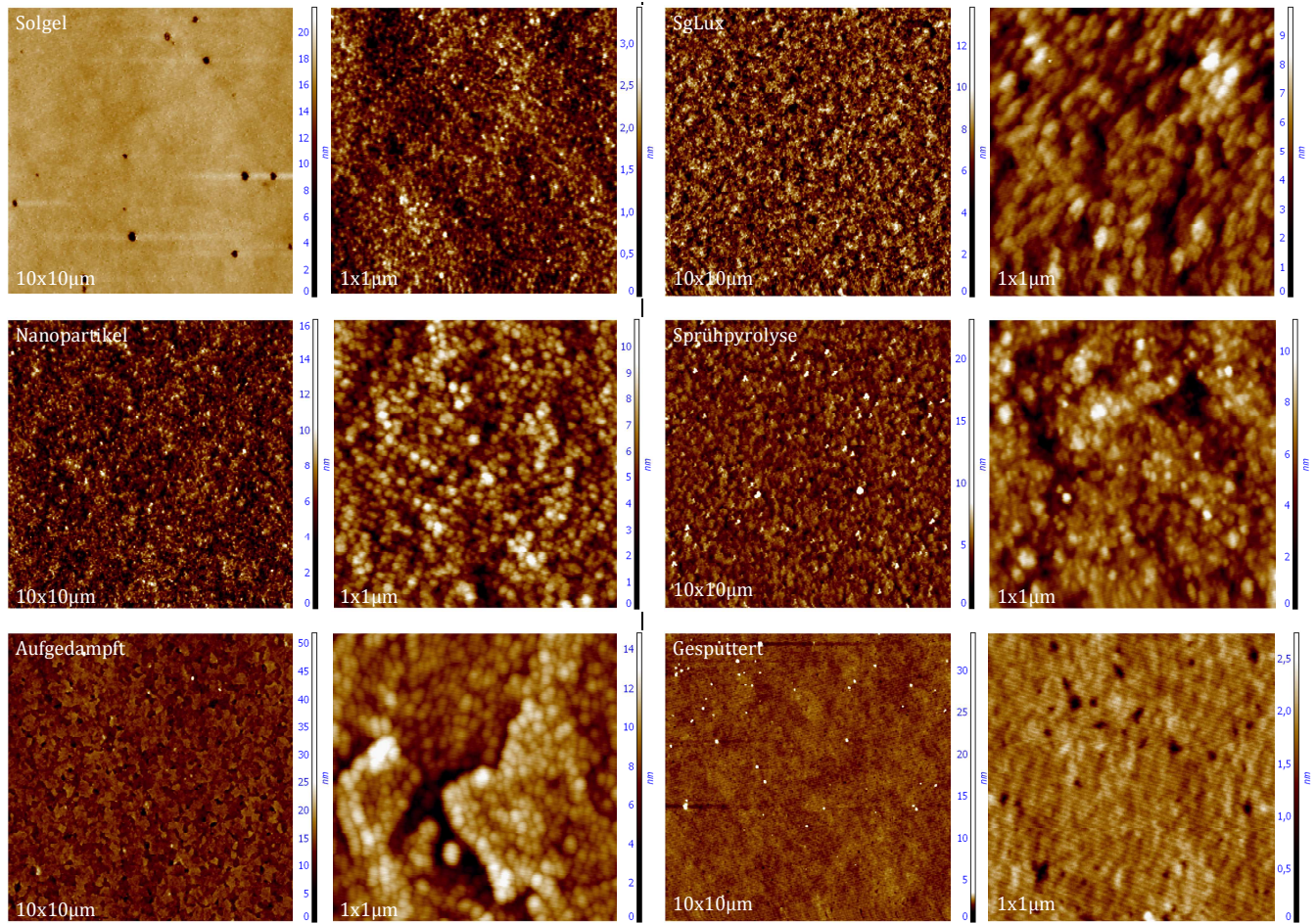


Abbildung 3.13: AFM-Aufnahme der verschieden hergestellten Titandioxidschichten. Dargestellt sind jeweils eine 10x10 μm Übersichtsaufnahme und eine 1x1 μm Detailaufnahme. Alle Schichten wurden auf ITO beschichtendem Glas präpariert. Der Sol-Gel-Film wurde bei 450°C, der SgLux-Film bei 500°C und der Nanopartikel-Film bei 550°C getempert.

Kapitel 3 Herstellung und Charakterisierung dünner Schichten aus Titandioxid

Tabelle 6: Rauigkeitsanalyse der 1x1 µm AFM-Aufnahmen der verschieden hergestellten TiO₂-Schichten.

Herstellungsverfahren	Rauigkeit _{rms} [nm]	Spitze-Spitze [nm]
<i>Sol-Gel</i>	3.4	0.3
<i>SgLux</i>	9.9	1.2
<i>Nanopartikel</i>	11.0	1.4
<i>Sprühpyrolyse</i>	11.2	1.3
<i>Aufgedampft</i>	14.8	1.7
<i>Gesputtert</i>	2.7	0.2

Die durch das Sol-Gel-Verfahren und Aufschleudern hergestellten TiO₂-Filme zeichnen sich durch eine sehr geringe Rauigkeit von ~3.4 nm [1x1 µm] und homogene Filmbildung aus. Auf der Übersichtsaufnahme sind jedoch in dem sehr glatten und homogenen Film „Löcher“ zu sehen. Diese ca. 0.3 µm großen Defekte können z.B. durch Entnetzung bei der Präparation entstanden sein. Sie wurden auf allen TiO₂-Schichten, die über das Sol-Gel-Verfahren hergestellt wurden, gefunden. Ob diese „Löcher“ durch die gesamte Schicht gehen, kann durch die AFM-Aufnahmen nicht ermittelt werden, bedingt durch die Geometrie des Cantilevers. Die durch die Firma SgLux hergestellten Filme zeichnen sich durch eine hohe Gesamthomogenität ohne nennenswerte Defekte aus. Dabei ist die Grundrauigkeit größer als bei den mit dem „In-Haus“ Sol-Gel-Verfahren hergestellten Schichten, die einzelnen Kristallite scheinen größer als die in den Filmen des eigenen Sol-Gel-Verfahren. Die Oberfläche des Nanopartikel-Films ähnelt der des SgLux-Films, welche beide mittels Tauchbeschichtung hergestellt wurden. Die Kristallite des Nanopartikel-Films sind feiner als die des SgLux-Films, bei vergleichbarer Rauigkeit von ~10 nm für SgLux und ~11 nm für die Nanopartikel. Verantwortlich hierfür ist der Einfluss des Sinterns auf die beiden Filme. Bei den Filmen der Firma SgLux bildet sich die kristalline Phase aus der amorphen Phase durch Temperaturerhöhung bis 500°C. Somit können größere Kristallite entstehen. Der Nanopartikel-Film hingegen ist schon vor dem Sintern kristallin, durch Temperaturerhöhung wird lediglich die Organik entfernt und die einzelnen kristallinen Partikel können sich im geringen Maße vernetzen. Dabei entsteht insgesamt eine feinkörnigere Oberfläche. Die Oberfläche des Nanopartikel-Films ist ebenfalls nahezu defektfrei und homogen. Die TiO₂-Schichten der Firma Solaronix, welche mittels Sprühpyrolyse im Handverfahren hergestellt wurden, weisen sehr große Unregelmäßigkeiten und Defekte im mm-Bereich auf. Zwischen den Defekten hingegen ist die Oberfläche durchaus homogen und hinsichtlich der Rauigkeit mit den Nanopartikel-Filmen zu vergleichen. Die Größe der Kristallite variiert

untereinander stärker als bei den Sol-Gel- und Nanopartikel-Filmen, bedingt durch die Art der Vernebelung des Precursors. Für die aufgedampften Schichten zeigt sich eine Plattenstruktur, welche mit kleinen Partikeln bedeckt sind. Die Struktur rührt höchstwahrscheinlich vom ITO her. Die Rauigkeit, bedingt durch die Plattenstruktur, liegt bei den aufgedampften Filmen höher als bei den anderen Filmen. Wie zu erwarten war, weist der gesputterte Film die glatteste Oberfläche auf. Bei der Übersichtsaufnahme sind lediglich Schmutzteilchen auf der Oberfläche, bedingt durch die Lagerung von mehr als einem Jahr vor der Messung zu sehen. Die $1 \times 1 \mu\text{m}$ Aufnahme zeigt kleine Löcher in der Oberfläche, diese gehen vermutlich nicht durch die Schicht.

3.4.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Aufnahmen wurden an einem *Ultra Plus* der Firma *Zeiss* an der Universität Potsdam aufgenommen. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen vor allem des Querschnittes der verschieden hergestellten Titandioxidschichten können Aufschluss über die Schichtmorphologie geben. Alle Titandioxidschichten wurden auf ITO-Substraten präpariert. Die Beschleunigungsspannung während der REM-Untersuchung variierte zwischen 2 und 8 kV. Detektiert wurde mit dem *Inlense*-Dektor. Die Aufnahmen sind in der Abbildung 3.14 und Abbildung 3.16 dargestellt.

Für die drei nasschemisch hergestellten Filme aus dem Sol-Gel-Verfahren, der Nanopartikel-Synthese und der Firma SgLux ist deutlich die poröse Grundstruktur zuerkennen, welche jedoch in Größe und Form untereinander stark abweicht. Die ausgeprägteste Struktur mit Korngrößen um die 30 nm weist die SgLux-Probe auf. Die Schichtdicke beträgt ~ 75 nm, das entspricht einem Tauchvorgang. Die Nanopartikel-Schichten sind dagegen feiner strukturiert, die Korngröße liegt bei 10-15 nm, wobei die einzelnen Segmente nicht so stark getrennt erscheinen wie beim SgLux-Material. Der ~ 80 nm dicke Film ist eher schwammartig strukturiert. Das Material aus dem Sol-Gel-Prozess nach Arango et al. weist eine sehr feinstrukturierte und dichte Morphologie auf. Die Strukturen in der Draufsicht ist kleiner 5 nm und der Film zeichnet sich durch eine sehr geringe Rauigkeit aus. Die Schichtdicke beträgt ~ 140 nm. Beim Abrastern der Oberfläche wurden jedoch auch relativ viele Defekte sichtbar, welche höchstwahrscheinlich durch Tropfenbildung mit unterschiedlicher Trocknung bei der Präparation entstehen (Abbildung 3.15).

Kapitel 3 Herstellung und Charakterisierung dünner Schichten aus Titandioxid

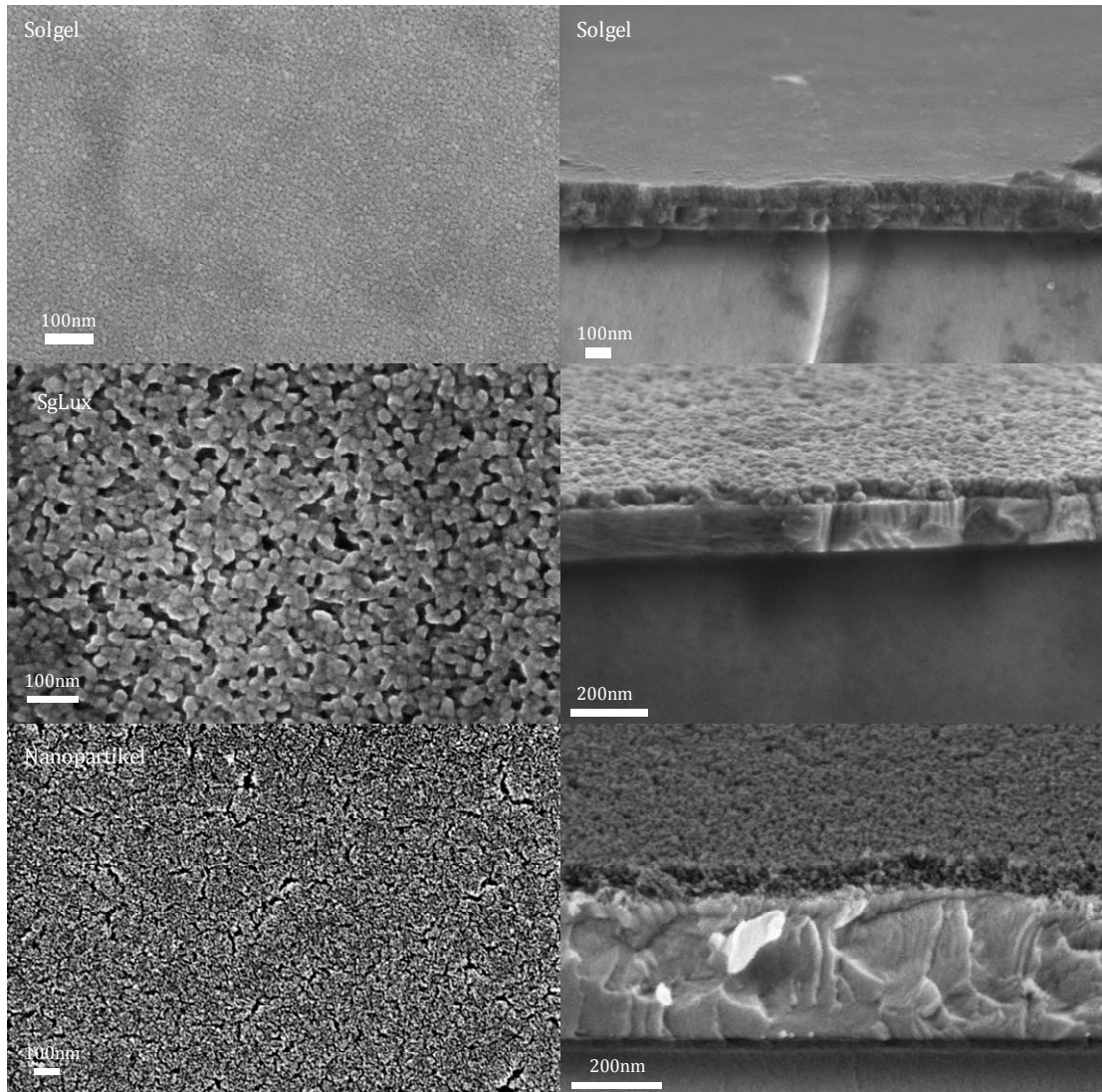


Abbildung 3.14: REM-Aufnahmen der Titandioxidfilme (Sol-Gel, SgLux, Nanopartikel) auf ITO-Substrat in der Draufsicht (links) und im Querschnitt (rechts). Alle Aufnahmen wurden mit dem InLense-Detektor und einer Beschleunigungsspannung von 2-8 kV aufgenommen. Die Aufnahmen der Querschnitte sind unter verschiedenen Winkeln erstellt, was eine Verzerrung der Größen zur Folge hat, sodass der Größenbalken lediglich eine Richtlinie darstellt.

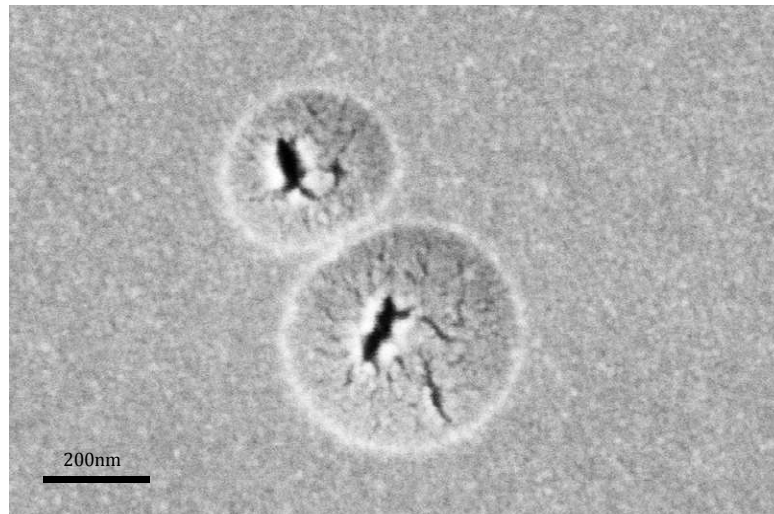


Abbildung 3.15: Defekte auf dem mittels Sol-Gel-Verfahren hergestellten TiO_2 -Film. Ursache ist wahrscheinlich ungleichmäßiges Trocknen eines Materialtropfens bei der Präparation. Der Defekt geht zum Teil durch den gesamten Film.

In Abbildung 3.16 sind die REM-Aufnahmen der mittels Sprühpyrolyse, Aufdampfen und Sputtern hergestellten TiO_2 -Schichten zu sehen. Der sprühpyrolytisch hergestellte Film weist im Querschnitt nahezu keine Porosität auf, die Oberfläche ist sehr fein strukturiert. Demnach scheint die Feinstruktur dieser Filme für die Solarzellen sehr geeignet, jedoch führen die vielen Defekte im Millimeterbereich zu gravierenden Störungen. Beim durch Aufdampfen von P25 hergestelltem Film konnte, wie zu erwarten war, lediglich das ITO abgebildet werden. Eine differenzierte Analyse der ~ 3 nm dicken TiO_2 -Schicht auf ITO ist mit dem REM nicht möglich. Der gesputterte Film weist die charakteristische völlig unporöse dichte Struktur auf. Auf der Oberfläche sind kleinen „Löcher“ zuerkennen, welche mit AFM ebenfalls abgebildet wurden und nicht durch die Schicht gehen (REM-Querschnittaufnahme in Abbildung 3.16).

Kapitel 3 Herstellung und Charakterisierung dünner Schichten aus Titandioxid

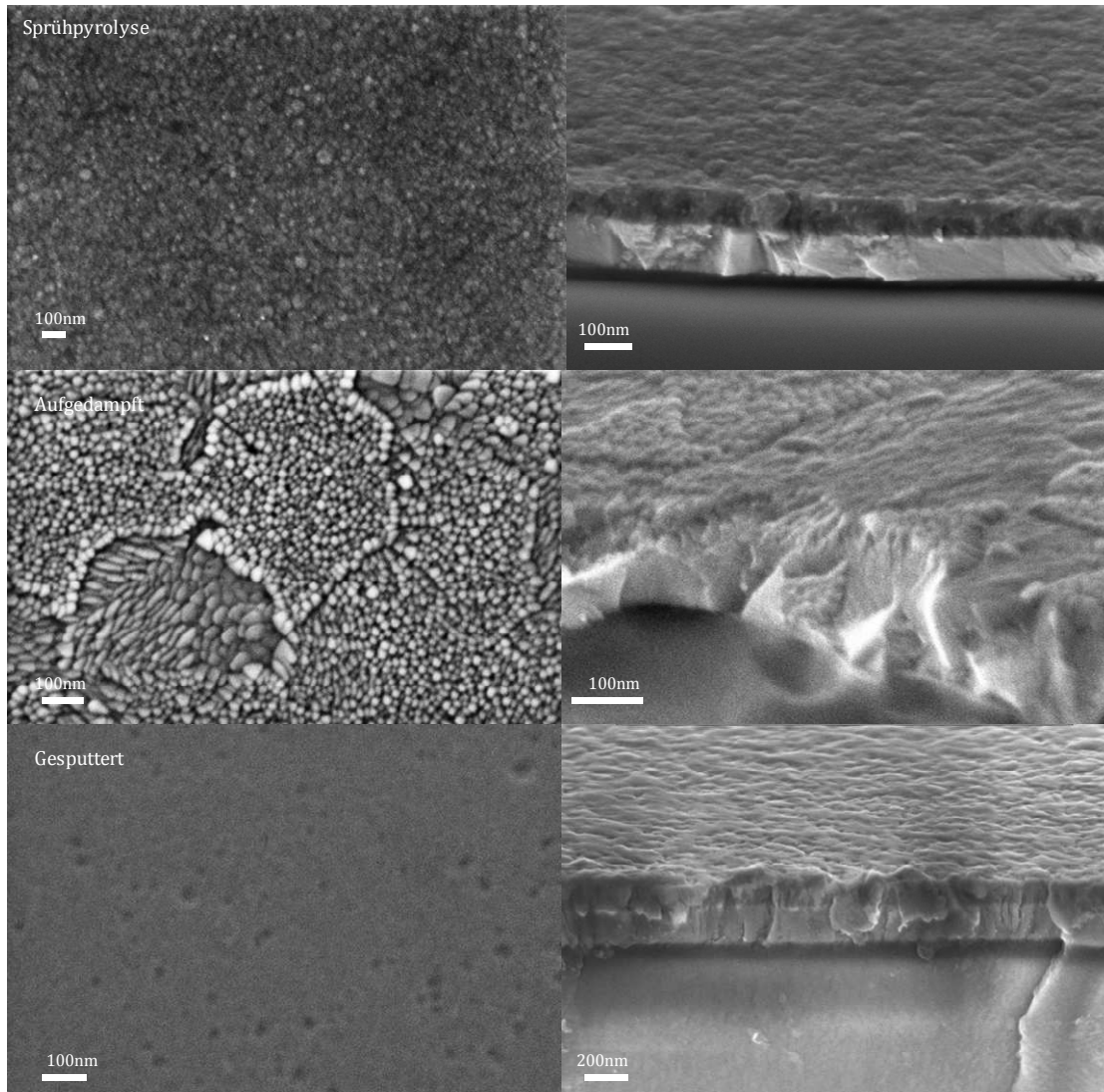


Abbildung 3.16: REM-Aufnahmen der Titandioxidfilme (Sprühpyrolyse, aufgedampft, gesputtert) auf ITO-Substrat in der Draufsicht (links) und im Querschnitt (rechts). Alle Aufnahmen wurden mit dem InLense-Detektor und einer Beschleunigungsspannung von 2-8 kV aufgenommen. Die Aufnahmen der Querschnitte sind unter verschiedenen Winkeln erstellt, was eine Verzerrung der Größen zur Folge hat, sodass der Größenbalken lediglich eine Richtlinie darstellt.

3.4.4 Ellipsometrie

Die Bestimmung der Schichtdicke sowie des Brechungsindex wurde an einem Multiskop der Firma *Optrel* durchgeführt. Alle Schichten wurden auf ITO beschichteten Substraten hergestellt. Die ermittelten Brechungsindices und Schichtdicken sind in Tabelle 7 dargestellt. Da die Porosität direkten Einfluss auf den Brechungsindex hat, können indirekt Aussagen zur Porosität der TiO₂-Schichten gemacht werden. Mit steigender Porosität sinkt der Brechungsindex und weicht von dem des Einkristalls ab. Wie zu erwarten war, weist das unporöse gesputterte Material einen hohen Brechungsindex auf. Der Messwert 2.24 deutet jedoch darauf hin, dass die Schicht eher amorph und nicht kristallin ist, was sich mit den Ergebnissen der Raman-Spektroskopie deckt. Bei den nasschemisch präparierten Schichten kann von einer Porosität, welche unterschiedliche stark ausgeprägten sein kann, ausgegangen werden, da alle Schichten kristallin sind. Somit liefern die unterschiedlichen Brechungsindices eine hohe Porosität für die kristallinen Schichten des Sglux- und Nanopartikel-Materials. Beim Sol-Gel-Film ist die Porosität deutlich geringer, was auch an Hand der AFM- und REM-Aufnahmen deutlich wird. Der sprühpyrolitisch hergestellte Film weist eine mittlere Porosität auf. Da die Schichtdicke des aufgedampften Films gut mit den Angaben der Schichtdickenbestimmung bei der Herstellung übereinstimmt, lässt sich aus dem sehr kleinen Brechungsindex schließen, dass die Schicht nicht kristallin ist.

Tabelle 7: Brechungsindex und Schichtdicke der verschieden hergestellten Titandioxidschichten. Der Brechungsindex von einkristallinem TiO₂ in der Anatas-Struktur liegt bei ~2.6 [13], der für amorphes TiO₂ bei ~1.9 [19]. Dargestellt ist der Mittelwert aus der Messung bei verschiedenen Winkeln und Orten auf der Probe und deren Abweichung. Die durch Ellipsometrie ermittelten Schichtdicken stimmen mit den direkt (REM, Dektak) bestimmten Schichtdicken überein.

Herstellungsverfahren	n	Schichtdicke [nm]
<i>Sol-Gel</i>	2.27±0.01	140±4
<i>SgLux (2x gedippt)</i>	1.30±0.09	161±24
<i>Nanopartikel</i>	1.36±0.03	86±1
<i>Sprühpyrolyse</i>	2.03±0.02	94±3
<i>Aufgedampft</i>	1.61±0.05	9±6
<i>Gesputtert</i>	2.24±0.03	175±6

3.5 Zusammenfassung

Die Untersuchung der TiO₂-Nanopartikel mit TEM ergab eine Kristallinität der ca. 5 nm großen Partikel direkt nach der Synthese, wobei die einzelnen Partikel von einer amorphen Schicht umgeben sind. Die Nanopartikel bilden ca. 15-25 nm große Agglomerate. An Hand der Raman-Pulverspektren konnte die Kristallinität bestätigt werden. Insbesondere bei dem bis 600°C gesinterten Pulver wurde die Anatas-Struktur, bei Temperaturen bis 900°C die Rutil-Struktur identifiziert. Die thermogravimetrische Analyse der Nanopartikel ergab nach der Wasserdesorption einen Massenverlust von ~16.5 % im Temperaturbereich von 200-450°C. Dies kann auf die Entfernung von organischen Syntheseresten zurückgeführt werden, was durch eine temperaturabhängige Farbänderung des Pulvers bestätigt wird. Somit ergibt sich eine Volumenänderung von ~43 %. Durch Gas-Sorbtionsmessung wurde für das bei 400°C gesinterte Pulver ein Porendurchmesser von ~7.7 nm ermittelt, dass ungesinterte Material wies hingegen keine messbare Porosität auf.

Für die Herstellung dünner Titandioxidschichten gibt es eine Vielzahl von Präparationsmöglichkeiten. Die hier verwendeten Methoden reichten von verschiedenen nasschemischen Prozessen bis zu physikalischen Abscheidungen aus der Dampfphase bzw. im Plasma. Bei der Charakterisierung wurden deutliche Unterschiede in der Morphologie sowie in der Kristallinität sichtbar. Demnach konnte für alle nasschemisch hergestellten Filme sowie den mittels Sprühpyrolyse präparierten Film die Kristallstruktur Anatas durch Raman-Spektroskopie direkt am z.T. temperaturbehandeltem Film nachgewiesen werden. Die gesputterte TiO₂-Schicht wies keine Kristallinität auf und der aufgedampfte Film war mit ~3 nm zu dünn für die Analysemethode. Durch AFM- und REM-Aufnahmen konnte die unterschiedliche Morphologie der einzelnen Schichten sehr gut dargestellt werden. Demnach zeigt der gesputterte Film keinerlei Porosität, er ist analog zum ITO als kompakte Schicht anzusehen. Der niedrige Brechungsindex weist jedoch auf eine amorphe Struktur hin. Die drei nasschemisch hergestellten TiO₂-Schichten sind alle porös, unterscheiden sich aber in Form, Größe und Ausprägung der Porosität. Der Nanopartikelfilm weist eine schwammartige Struktur mit kleinen Rissen in der Oberfläche auf, der Sol-Gel-Film ist sehr feinporös und, bis auf die präparationsbedingten Defekte, homogen. Der über das Sol-Gel-Verfahren der Firma SgLux hergestellte Film zeichnet sich durch eine deutliche gröbere Struktur aus, ist aber großflächig sehr homogen. Die Abschätzungen der Porosität aus den AFM- und REM-Aufnahmen decken sich mit den ermittelten Brechungsindices.

Demnach hat das Herstellungsverfahren direkten Einfluss auf die Schichtmorphologie und Kristallinität, wodurch sich beides auch damit steuern lässt.

Kapitel 4 Hybride Solarzellen mit unterschiedlichen Donar- und Akzeptorschichten

In diesem Kapitel wird zunächst die Herstellung hybrider Solarzellen erläutert. Im Abschnitt 4.2 erfolgt die Auswertung der Solarzellen mit den aus Kapitel 3 Abschnitt 3.3 hergestellten TiO₂-Schichten. Es folgt die Betrachtung verschiedener lochleitender Polymere im Absatz 4.3. Weiterhin sind Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit und zur Alterung hybrider Solarzellen dargestellt.

4.1 Solarzellenpräparation

4.1.1 Herstellung Hybrider Solarzellen

Auf die in Kapitel 3 beschriebenen Titandioxidschichten erfolgt im nächsten Präparationschritt das Auftragen der lochleitenden Polymerschicht in der Glovebox. Die hybriden Solarzellen wurden als Zweischichtstruktur aufgebaut (Abbildung 4.1). Zuvor wurden alle hergestellten Titandioxidschichten mindestens 3 Tage unter Stickstoff in der Glovebox gelagert, um eine möglichst vergleichbare Oberflächenbelegung von Sauerstoff und Wasser zu erhalten. Die Auftragung des lochleitenden Polymers erfolgte per spincoating aus einer konzentrierten Lösung in Chlorbenzol. Die Schichtdicke wurde dabei über die Konzentration (i.d.R. 10-15 g/l) und Drehgeschwindigkeit (i.d.R. 1200 rpm) eingestellt und lag im Standarddevice bei ~50 nm³⁷. Anschließend wurden die Polymerschichten bei 120°C für 30 Minuten im Vakuumofen getrocknet.

Die Komplettierung der Solarzellen erfolgt durch thermisches Aufdampfen der Metallelektrode, i.d.R. wird Gold verwendet. Das Metall wird in ein Molybdän-Boot gegeben, welches unter Hochvakuumbedingungen (i.d.R. 10⁻⁶ mbar) durch elektrischen Strom so stark erhitzt wird, dass das sich in ihm befindliche Gold zunächst schmilzt und anschließend verdampft. Die Aufdampftrate lag i.d.R. bei 2.5 Å/s. Auf der oberhalb der Quelle befindlichen Probe können durch Verwendung von Schattenmasken beliebige

³⁷ Bestimmt mit Oberflächen-Profilometer Dektak 3ST der Firma Veeco.

Kapitel 4 Hybride Solarzellen mit unterschiedlichen Donar- und Akzeptorschichten

Elektronenstrukturen abgeschieden werden. Durch den Einsatz der strukturierten ITO-Substrate wird durch den Überlapp von ITO-Elektrode und Gold eine aktive Fläche von 0.16 cm^2 definiert (Abbildung 4.1 rechts). Der schematische Schichtaufbau ist in Abbildung 4.1 links und der Querschnitt einer hybriden Solarzelle [Glass|ITO|TiO₂|Polymer|Au] im Rasterelektronenmikroskop in Abbildung 4.2 dargestellt. Dabei ist gut die Schichtfolge der einzelnen Materialien zu erkennen. Sichtbar wird auch der Morphologieunterschied zwischen der kommerziell per Sputtern hergestellten ITO-Schicht und der nasschemisch präparierten Titandioxid-Nanopartikelschicht, welche deutlich poröser ist.

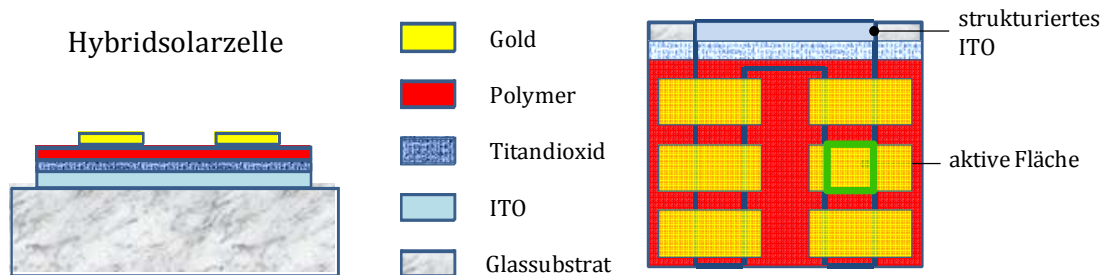


Abbildung 4.1: Aufbau einer Hybridsolarzelle: Querschnitt einer Probe mit Schichtaufbau (links). Draufsicht einer fertigen Probe mit sechs einzelnen Solarzellen (rechts). Die ITO-Elektrode ist hufeisenförmig strukturiert und durch die Überlappung mit den Goldkontakten werden aktive Flächen von 0.16 cm^2 erzeugt (grünes Viereck). Die Kontaktierung der ITO-Elektrode erfolgt am oberen Substratrand, bei welchem die Titandioxidschicht und die Polymerschicht entfernt wurde.

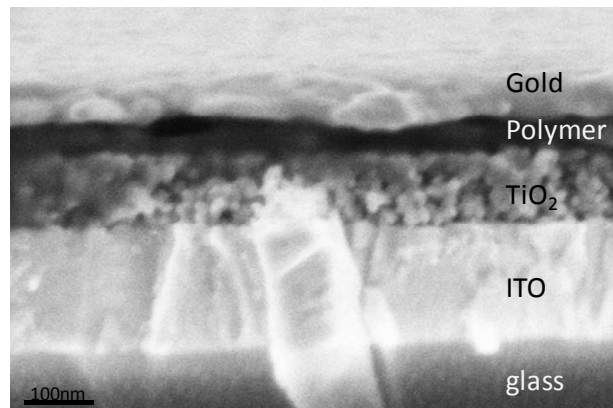


Abbildung 4.2: REM-Aufnahme des Querschnittes einer hybriden Solarzelle. Die Titandioxidschicht wurde durch die Nanopartikel-Synthese nach Niederberger [128] hergestellt (siehe Kapitel 3.2).

Die photovoltaische Charakterisierung erfolgt durch Messung der externen Quanteneffizienz (IPCE) als Funktion der Wellenlänge sowie durch Aufnahme von I - U -Kennlinien unter simulierten 1.5 AM Beleuchtung und daraus die Berechnung der Weißlichteffizienzen. Eine detaillierte Beschreibung der technischen Messaufbauten sowie der Auswertung befindet sich im Anhang I Kapitel III.

Kapitel 4 Hybride Solarzellen mit unterschiedlichen Donar- und Akzeptorschichten

4.1.2 Vergleich ITO und FTO

Bevor detailliert auf die Eigenschaften der hybriden Solarzellen mit ITO-Elektroden eingegangen wird, soll an dieser Stelle kurz Zellen mit einer ebenfalls gebräuchlichen FTO-Elektrode beschrieben werden.

ITO ist ein Mischoxid aus ca. 90% Indium(III)-Oxid (In_2O_3) und ca. 10% Zinn(IV)-Oxid (SnO_2), wobei das Zinnoxid als Dotierung für die hohe elektrische Leitfähigkeit verantwortlich ist. FTO ($\text{SnO}_2:\text{F}$) hingegen ist ein mit Fluor dotiertes Zinnoxid, es ist thermisch sowie chemisch stabiler als ITO [139]. Aus diesem Grund verwenden die Arbeitsgruppen um M.D. McGehee [78, 88, 89, 102] FTO als Elektrodenmaterial zum Aufbau ihrer hybriden Solarzellen. Begründet ist die Anwendung von FTO in hybriden Solarzellen mit der nasschemische Herstellung von Titandioxidfilmen, welche die Sinterung bei Temperaturen von 400-500°C erfordert. Nach Herstellerangaben³⁸ ist die Temperaturstabilität von ITO lediglich bis ca. 260°C gegeben, bei höheren Temperaturen wird vermutet, dass Indium ausdiffundiert [140]. Für diese höheren Temperaturen wurde in eigenen Messungen ein Anstieg des Flächenwiderstandes um das Sechsfache beobachtet (Abbildung 4.3). Die entstandene Veränderung im ITO ist nicht reversibel. Daraufhin erfolgten Untersuchungen, ob FTO einen geeigneten temperaturstabilen Ersatz für ITO in hybriden Dünnschicht-Solarzellen darstellt. Lancelle-Beltran et al. veröffentlichten einen kleineren Anstieg des Widerstandes bei FTO-Substraten von 6.5 auf $7.8 \cdot 10^{-4}$ Ohm/cm bei Temperaturen zwischen 400°C und 600°C [101] und begründen dies mit der Einlagerung von Sauerstoffatomen während der Sinterung an Luft.

Auch in OLEDs wurde FTO als Alternative zu ITO intensiv untersucht [139].

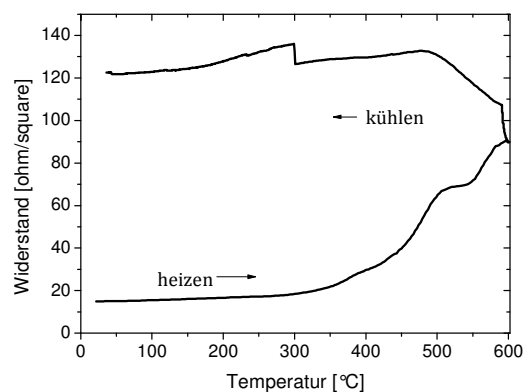


Abbildung 4.3: Widerstandsänderung beim Heizen von ITO und anschließendem Abkühlen. Das kontaktierte Substrat wurde im Carbolite-Röhrenofen mit 5°C/min auf 600°C erwärmt, diese Temperatur wurde 30 min gehalten und anschließend wurde das Substrat langsam abgekühlt.

³⁸ Präzisions Glas & Optik GmbH

Kapitel 4 Hybride Solarzellen mit unterschiedlichen Donor- und Akzeptorschichten

Für einen direkten Vergleich zwischen ITO und FTO wurden hybride Solarzellen mit beiden Elektrodenmaterialien aufgebaut. Eine ausführliche Beschreibung der durchgeführten Untersuchungen befindet sich in der Arbeit von Steve Albrecht [141] und eine Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse im Anhang II Kapitel II.

Die Solarzellen mit den von der Firma *Pilkington* hergestellten FTO beschichteten Substraten weisen der ITO-Referenz ähnliche Kenndaten auf, jedoch deuten hohe Dunkelströme auf Leckströme hin. Die Reproduzierbarkeit der Solarzellen mit FTO lag deutlich unter denen mit ITO. Zusammenfassend konnte weder eine Leistungssteigerung noch eine erhöhte Stabilität bei hohen Sinter-Temperaturen der TiO₂-Schicht durch die Verwendung von FTO erzielt werden. Umgekehrt konnte nicht nachgewiesen werden, dass ITO im Vergleich zu FTO in dem verwendeten System chemisch und thermisch weniger stabil ist. Beeinträchtigt werden die Ergebnisse durch die hohe Oberflächenrauigkeit der FTO-Substrate und die damit verbundenen Leckströme. Aus diesem Grund verwenden anderen Forschungsgruppen FTO-Substrate nur, wenn die TiO₂-Schichtdicken im Bereich von einigen µm liegen [79, 142] oder der Flächenwiderstand der Substrate dementsprechend hoch ist [102], da FTO im Vergleich zu ITO einen deutlich höheren spez. Widerstand hat. Durch einen hohen Flächenwiderstand ist bei gleichem spezifischem Widerstand die Elektrode viel dünner und im Allgemeinen auch glatter.

Daher ist FTO in der zur Verfügung stehenden Qualität keine Alternative zu ITO. Für alle im Folgenden beschriebenen Untersuchungen wurde deshalb ITO als Elektrodenmaterial verwendet.

4.2 Vergleich verschiedener Titandioxidschichten

Mit den in Kapitel 3 beschriebenen Titandioxidschichten wurden hybride Dünnschicht-Solarzellen aufgebaut. Dazu wurden ca. 50 nm dicke DMO-DO18-PPV³⁹-Schichten als Elektronendonator eingesetzt und die Zellen mit einer Gold-Elektrode komplettiert. Alle Zellen wurden bei gleichen Herstellungsparametern präpariert und vermessen, um eine größtmögliche Vergleichbarkeit zu erreichen. Die Messung erfolgte 24 h nach der Komplettierung der jeweiligen Zelle. Die Beschreibung der Messaufbauten zur Charakterisierung, das Mess- und Auswerteverfahren sind ausführlich im Anhang I Kapitel III beschrieben. Die Messung der Weißlichteffizienz wurde in diesen sondierten Experimenten ohne einen 400 nm Kantenfilter durchgeführt. Es zeigte sich später, dass

³⁹ Poly[2,5-dimethoxy-1,4-phenylene-1,2-ethenylene-2,5-dioctadecyloxy-1,4-phenylene-1,2-ethenylene] – ausführliche Beschreibung in Abschnitt 4.3.1.

Kapitel 4 Hybride Solarzellen mit unterschiedlichen Donor- und Akzeptorschichten

die Emission des Sonnensimulators im UV-Bereich das TiO_2 photodotiert. Eine detaillierte Beschreibung befindet sich im Anhang I Kapitel III.

In Abbildung 4.4 sind die I - U -Kennlinien für die mit den verschiedenen Materialien aufgebauten Zellen gezeigt. Mit dem Material von *SgLux* wurden die höchsten Leerlaufspannungen von über -0.8 V erzielt, allerdings fallen die Stromdichten mit ca. 0.13 mA/cm^2 vergleichsweise gering aus. Dieser Wert entspricht lediglich der Hälfte des in Solarzellen mit Nanopartikel-Filmen erreichten Stroms. Offenbar gibt es bei dem Titandioxid von *SgLux* Probleme bei der Dissoziation der Exzitonen und der Separation der Ladungsträger. Darauf lässt ebenfalls die geringe externe Quanteneffizienz von um die 1% schließen. Die TiO_2 -Filme aus dem „in-Haus“ Sol-Gel-Prozess, die gesputterten Filme und die der Firma *Solaronix* weisen alle ähnliche Leerlaufspannungen zwischen -0.38 und -0.49 V auf. Die Ströme variieren nur geringfügig, sie liegen bei $\sim 0.2\text{ mA/cm}^2$. Die Füllfaktoren der Solarzellen mit den Sol-Gel-, Nanopartikel- und gesputterten Schichten liegen mit ca. 30% sehr niedrig. Ursache hierfür ist das deutliche Abknicken der Hellkennlinie vor dem Erreichen der Leerlaufspannung. Dieses Verhalten wurde von Ravirajan et al. an einem MEH-PPV/ TiO_2 /Au-System ebenfalls beobachtet [81]. Das Abknicken der Kennlinie tritt zudem bei den Filmen der Firma *Sglux* auf. Die Kennlinien der Solarzellen mit den TiO_2 -Schichten, welche thermisch abgeschieden wurden, weisen dieses Abknicken nicht auf. Weitere Untersuchungen zum Verlauf der Kennlinien werden im Abschnitt 4.4.4 näher diskutiert. Im direkten Vergleich bei identischem Aufbau ergaben die Nanopartikel-Filme die besten Solarzellenleistungen. Der Kurzschlussstrom ist mit 0.27 mA/cm^2 gegenüber der Solarzelle mit dem *SgLux*-Material fast doppelt so hoch.

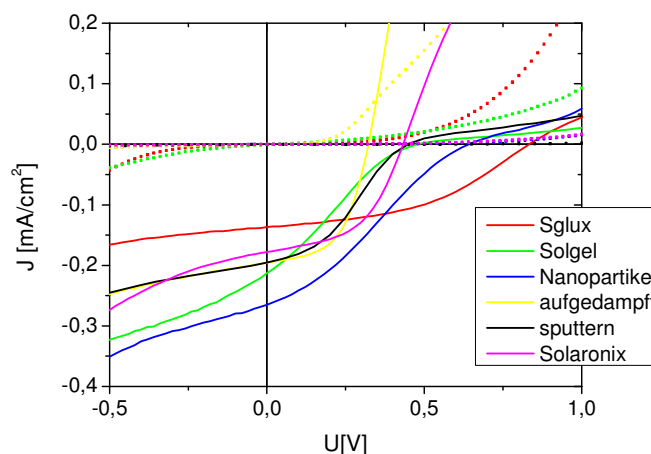


Abbildung 4.4: Strom-Spannungskennlinien analog aufgebauter hybrider Solarzellen ($\text{ITO}/\text{TiO}_2/\text{DMO-DO18-PPV}/\text{Au}$) mit unterschiedlich hergestellten Titandioxidschichten unter Beleuchtung und im Dunkeln. Die Aufnahme der Strom-Spannungskennlinien erfolgte ohne 400 nm Kantenfilter.

Kapitel 4 Hybride Solarzellen mit unterschiedlichen Donar- und Akzeptorschichten

Tabelle 8: Kenndaten analog aufgebauter hybrider Solarzellen (ITO/TiO₂/DMO-DO18-PPV/Au) mit unterschiedlich hergestellten Titandioxidschichten unter Beleuchtung ohne Kantenfilter.

TiO ₂	U _{oc} [V]	J _{sc} [mA/cm ²]	Füllfaktor [%]	ECE [%]	IPCE [%]
<i>Sglux</i> [500°C]	-0.83	0.14	44	0.05	1.2
<i>Sol-Gel</i> [450°C]	-0.49	0.20	26	0.03	2.9
<i>Nanopartikel</i> [450°C]	-0.64	0.27	28	0.05	3.7
<i>aufgedampft</i>	-0.32	0.20	53	0.03	-
<i>Sputtern</i>	-0.45	0.20	34	0.03	1.1
<i>Solaronix</i>	-0.38	0.17	49	0.03	-

Zusammenfassend weisen die verschiedenen Titandioxid-Schichten, bis auf das SgLux-Material, vergleichbare Kurzschlussströme auf. Die starken Variationen bei der Leerlaufspannung deuten auf ein kompliziertes Grenzflächenverhalten hin. Insgesamt wurden die besten Ergebnisse mit den TiO₂-Nanopartikel-Filmen erzielt. Aufgrund der Solarzellenergebnisse des 1. Versuchs wurden alle weiterführenden Arbeiten an Titandioxid-Filmen aus Nanopartikeln durchgeführt. Die Leistungsdaten der Solarzelle mit dem Nanopartikel-Film aus dem 1. Versuch wurden als Ausgangsdaten für die Weiterentwicklung und Modifikation der hybriden Solarzelle mit dem Ziel der Leistungssteigerung zugrunde gelegt.

4.3 Hybride Solarzellen mit verschiedenen Polymeren

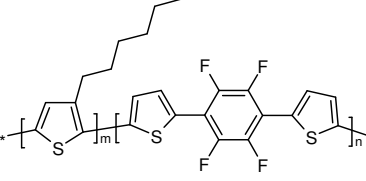
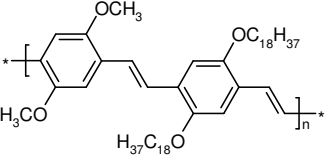
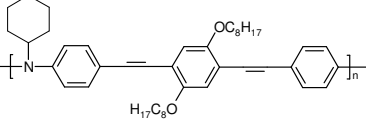
4.3.1 Verwendete Materialien

Als Donator wurden zwei Derivate des konjugierten Polymers Poly(p-Phenylen-Vinyl)en) sowie ein modifiziertes Poly(3-Hexylthiophen) verwendet. Die Strukturformeln sind in Tabelle 9 dargestellt. Poly(3-Hexylthiophen) (P3HT) ist ein sehr bekanntes und viel untersuchtes Donatorpolymer [143-154]. In Kombination mit TiO₂ als Akzeptormaterial wurden Arbeiten an Zweischichtsystemen und an nanostrukturierten TiO₂-Schichten [78, 100, 103, 107, 155-160] veröffentlicht. Weiterhin sind auch Studien mit anderen Oxidmaterialien, wie z.B. ZnO als Nano-Composite oder Nano-Faser in der Literatur zu finden [161-164]. Begründet ist der vielfache Einsatz von P3HT in der Forschung an polymeren Solarzellen vor allem mit der Absorption bis 630 nm, welche in hohen Strömen resultiert. Die Derivate des Poly(p-Phenylen-Vinyl)en) (PPV) zeichnen sich durch ein tief liegendes HOMO (ca. ~5.3 eV) und eine amorphe Struktur aus. Auch die Polymerklasse der PPV-Derivate wurde in Zusammenhang mit TiO₂ in hybriden Solarzellen vielfältig untersucht [77, 83, 84, 104, 165-167]. Nachteilig wirkt sich der deutlich kleinere Überlapp mit dem Sonnenspektrum aus.

Das in dieser Arbeit verwendete Polythiophen ist ein statistisches Copolymer mit 5.3 mol% 1,4-Dithienyl-2,3,5,6-tetrafluorobenzene (TFT) [168] und wird im Folgendem als P3HTTFT bezeichnet. Durch die Modifizierung des herkömmlichen Poly(3-Hexylthiophen) konnte das HOMO an die Bandlücke des TiO₂ angepasst werden (siehe Kapitel 2). Daraus resultierend steigt die Leerlaufspannung an. Die beiden PPV-Derivate Poly[cyclohexylimino-1,4-phenylene-1,2-ethenylene-2,5-dioctyloxy-1,4-phenylene-1,2-ethenylene-1,4-phenylene] [62, 169] und Poly[2,5-dimethoxy-1,4-phenylene-1,2-ethenylene-2,5-dioctadecyloxy-1,4-phenylene-1,2-ethenylene] [170] werden nachfolgend als P12/2 und als DMO-DO18-PPV bezeichnet. Die Absorptions- und PL-Spektren der einzelnen Polymere sind in Abbildung 4.5 dargestellt. Alle Polymere sind in Chlorbenzol (C₆H₅Cl) löslich, die Einwaage variierte i.d.R. zwischen 10 und 15 g/l. Die Schichtdicken lagen i.d.R. zwischen 50 und 60 nm und wurden via spincoating (i.d.R. 1200 rpm) erzeugt.

Kapitel 4 Hybride Solarzellen mit unterschiedlichen Donar- und Akzeptorschichten

Tabelle 9: Chemische Strukturformeln der verwendeten Donator-Polymere sowie Angaben zum Molekulargewicht, zu den relevanten Energieniveaus und zur Lochmobilität μ .

Poly[3-hexylthiophen-co-(1,4-(2,2-dithienyl)-5,5-2,3,5,6-tetrafluorbenzene)] (P3HTTFT) [168]	Poly[2,5-dimethoxy-1,4-phenylene-1,2-ethynylene-2,5-dioctadecyloxy-1,4-phenylene-1,2-ethynylene] (DMO-DO18-PPV) [170]	Poly[cyclohexylimino-1,4-phenylene-1,2-ethynylene-2,5-dioctyloxy-1,4-phenylene-1,2-ethynylene-1,4-phenylene] (PI2/2) [62, 169]
		
dunkel-violette Fasern	rote Fasern	gelbe Fasern
M_w : 25.400 g/mol M_n : 15.700 g/mol	M_w : 59.100 g/mol M_n : 18.300 g/mol	M_w^{40} : 58000 g/mol M_n^{41} : 10000 g/mol
HOMO ~ 5.05 eV LUMO ~ 2.75 eV	HOMO ~ 5.3 eV LUMO ~ 2.7 eV	HOMO ~ 5.60 eV LUMO ~ 2.6 eV
$\mu = 4.5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$	-	$\mu = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$

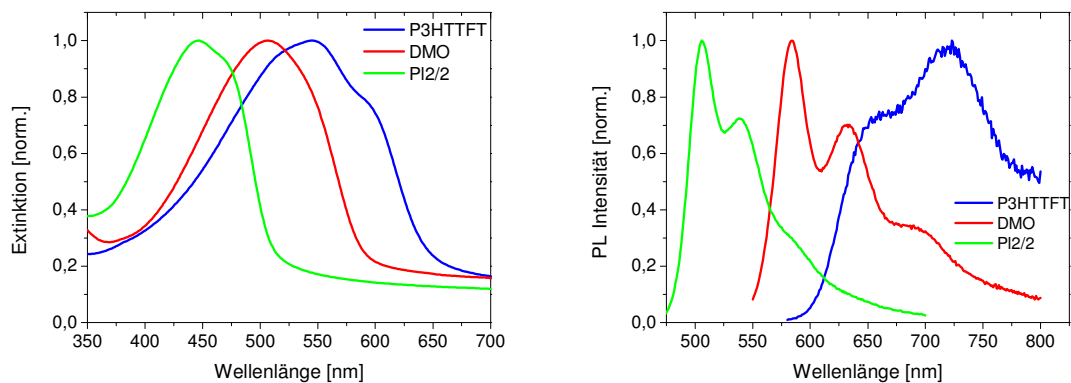


Abbildung 4.5: Normierte Absorption- (links) und Photolumineszenzspektren (rechts) der verwendeten Polymere P3HTTFT, DMO-DO18-PPV und PI2/2.

⁴⁰ Gewichtsmittel der Molmasse: $M_w = \sum_{i=1}^{\infty} w_i * M_i$

⁴¹ Zahlenmittel der Molmasse: $M_n = \frac{m}{n}$

w_i = Massenanteil, M_i = molare Masse, m = Gesamtmasse, n = Stoffmenge

Kapitel 4 Hybride Solarzellen mit unterschiedlichen Donor- und Akzeptorschichten

Aus dem HOMO/LUMO-Niveaus des Akzeptor- und Donator-Material ergibt sich eine theoretische Abschätzung der maximal erreichbaren Leerlaufspannung der Solarzelle:

$$U_{OC} = LUMO_{Akzeptor} - HOMO_{Donor}$$

Demnach hat das HOMO-Niveau des lochleitenden Polymers direkten Einfluss auf die Leerlaufspannung der hybriden Solarzelle [78, 171]. In Abbildung 4.6 sind die Energieschema der Zellen mit DMO-DO18-PPV, PI2/2 und P3HTTFT dargestellt. Bei der Verwendung von PI2/2 ist die höchste Leerlaufspannung mit ~1.4 V, für DMO-DO18-PPV ~1.1 V und mit P3HTTFT die geringste mit ~0.85 V zu erwarten. Weiterhin wird im Energieschema bei beiden PPV-Derivaten eine Energiebarriere für die Injektion von Löchern von Gold in das Polymer sichtbar, welche beim P3HTTFT aufgrund der höheren HOMO-Lage nicht auftritt.

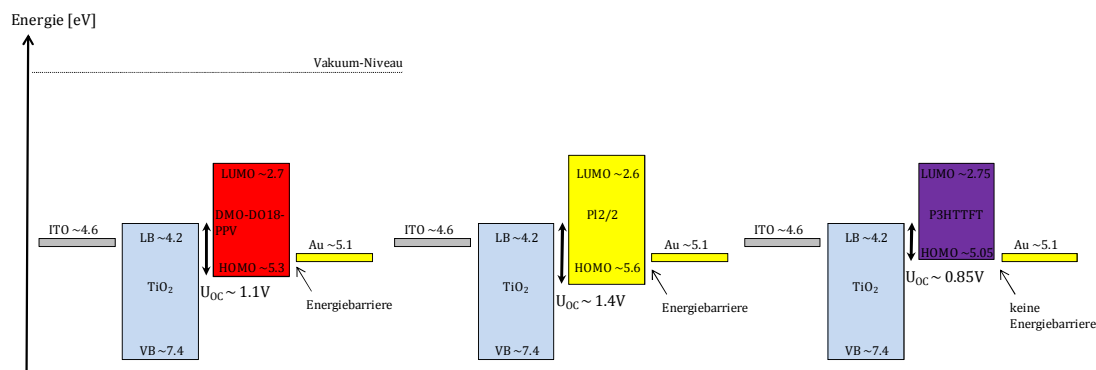


Abbildung 4.6: Energieschema der hybriden Solarzellen mit den verwendeten Polymeren DMO-DO18-PPV, PI2/2 und P3HTTFT. Die Angaben für ITO, Gold und TiO₂ [11] sind Literaturwerte. Die Bandlücke für PI2/2 und P3HTTFT wurde am IAP durch Cyclovoltametrie bestimmt. Das HOMO und LUMO für DMO-DO18-PPV ist der Referenz [170] entnommen. Eingezeichnet ist die theoretisch erreichbare Leerlaufspannung, welche sich aus dem LUMO des Akzeptors und dem HOMO des Donators ergibt. Demnach kann mit DMO-DO18-PPV ~1.1 V, mit PI2/2 ~1.4 V und mit P3HTTFT ~0.85 V maximal erreicht werden.

4.3.1.1 Solarzellen

Für die Charakterisierung der verschiedenen Polymere wurden identische Solarzellen im Standardaufbau mit einer ~80 nm dicken TiO₂-Nanopartikelschicht (Sinter Temperatur 550°C) als Elektronenakzeptor im Design ITO_{Merck}|TiO₂ Nanopartikel|Polymer|Au aufgebaut. Die IPCE-Spektren und die Kennlinien mit und ohne Beleuchtung (Kantenfilter 400 nm) sind in Abbildung 4.7 dargestellt. Die Leistungs-Kenndaten der Solarzellen sind in Tabelle 10 gezeigt. Das IPCE-Spektrum der Zellen mit PI2/2 folgt im Wesentlichen dem Absorptionsspektrum. Die maximale externe Quanteneffizienz beträgt 17 %. Im Gegensatz dazu ist das IPCE-Spektrum bei DMO-DO18-PPV und insbesondere bei P3HTTFT signifikant blauverschoben. Zudem liegen die

Kapitel 4 Hybride Solarzellen mit unterschiedlichen Donar- und Akzeptorschichten

maximalen Quanteneffizienzen mit ca. 8 % deutlich unter dem Wert für PI2/2. Diese Beobachtungen legen nahe, dass bei den besagten Polymeren nur ein kleiner Teil der optischen Anregungen zum Photostrom beiträgt. Die an Hand der Energieschemas abgeschätzte Korrelation zwischen HOMO-Niveau des Polymers und der Leerlaufspannung ist prinzipiell zu sehen. Demnach ist die Leerlaufspannung für P3HTTFT kleiner als bei den beiden PPV-Derivaten. Die tatsächlichen Leerlaufspannungen liegen für die beiden PPV-Derivate mit $\sim -0,8$ V jedoch deutlich unter den erwarteten Spannungen von über -1 V. Bei beiden PPV-Derivaten knickt die Hellkennlinie vor dem Erreichen der Leerlaufspannung deutlich ab, was zu einer Reduktion des Füllfaktors führt. Dieses Abknicken wird in der Literatur häufiger für Zwei- und Mehrschicht-Solarzellen beobachtet. Die Ursache dafür ist, dass ein deutlicher Photostrom nur auftritt, wenn die angelegte Spannung eine Extraktion der photogenerierten Ladungen ermöglicht. Bei den hier untersuchten Zellen muss hierfür die angelegte Spannung positiver als die Leerlaufspannung sein. Bei Spannungen negativer als die Leerlaufspannung muss daher der fehlende Photostrom durch einen schnell zunehmenden Dunkelstrom kompensiert werden. Dies erfordert im Zweischichtsystem die effiziente Injektion und Rekombination beider Ladungsträgerarten. Offensichtlich behindert das Auftreten einer Lochbarriere bei beiden PPV-Derivaten die effiziente Injektion von Löchern in das Polymer.

Der Kurzschlussstrom mit P3HTTFT entspricht mit $\sim 0,6$ mA/cm² dem maximal aus dem integrierten IPCE-Spektrum zu erwartendem Strom. Bei den PPV-Derivaten liegt der unter Beleuchtung⁴² gemessene Kurzschlussstrom ~ 30 % über dem aus dem IPCE-Spektrum ermittelten Wert. Die Ursache für diese Abweichung liegt im simulierten Spektrum des verwendeten Sonnensimulators, welcher vor allem im Bereich nahe des ultravioletten Lichts stark vom Referenzspektrum abweicht (Anhang I Abbildung 11.). Demzufolge ist der Einfluss bei PI2/2, welches einen schmalen Absorptionsbereich bei kleinen Wellenlängen aufweist, deutlich größer als bei P3HTTFT.

⁴² Sonnensimulator mit 1.5 AM, 100 mW/cm² und 400 nm Kantenfilter.

Kapitel 4 Hybride Solarzellen mit unterschiedlichen Donar- und Akzeptorschichten

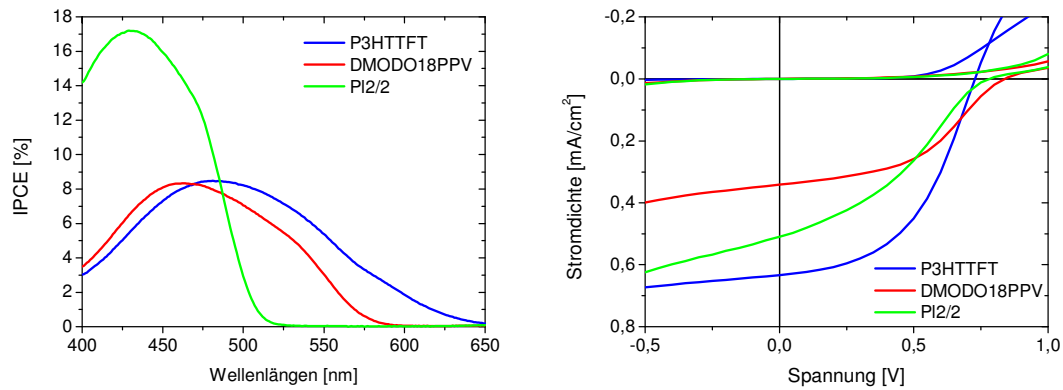


Abbildung 4.7: IPCE-Spektren (links) und Kennlinien (rechts) hybrider Solarzellen mit DMO-DO18-PPV 80nm (rot); P3HTTFT 50nm (blau) und PI2/2 60nm (grün).

Tabelle 10: Kenndaten der Solarzellen [ITO/TiO₂/Polymer/Au] mit den Donator-Polymeren P3HTTFT, DMO-DO18-PPV und PI2/2.

Polymer	U_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm ²]	Füllfaktor [%]	ECE [%]	IPCE [%]
P3HTTFT [50 nm]	-0.73	0.63	49	0.23	8.5
DMO-DO18-PPV [80 nm]	-0.84	0.34	45	0.13	8.3
PI2/2 [60 nm]	-0.78	0.51	35	0.14	17.2

4.4 Einfluss von Präparationsbedingungen auf das Solarzellenverhalten

Um die Leistungen der hybriden Solarzellen in den nachfolgenden Untersuchungen im gleichen Kontext betrachten zu können, werden im nächsten Abschnitt die wichtigsten Einflussparameter näher diskutiert. Hierzu werden die Reproduzierbarkeit der Zellen bei gleicher Herstellung der TiO₂-Schicht, die Lagerung der TiO₂-Schicht und der Einfluss der Polymerschichtdicke auf die Effizienz der Solarzelle untersucht. Ferner wird die Alterung der kompletten Zellen näher betrachtet. Resultierend aus der zeitlichen Änderung der Leerlaufspannung werden die weiteren Einflussparameter zwischen Polymer und Anode, wie Elektrodenmaterial, pre- und post-annealing und das Einfügen einer Zwischenschicht diskutiert.

Die Leistung hybrider Solarzellen hängt von der Beschaffenheit der Titandioxidschicht [79, 88, 89, 110, 161, 163, 172] sowie der Polymerschicht [149, 172] ab. Hinsichtlich der Polymerschicht haben die Schichtdicke [149], die Tempertemperatur [148, 153, 173] sowie das Lösungsmittel [158, 162, 174, 175] Einfluss auf die Leistung der hybriden Solarzelle. Die Morphologie beeinflussenden Parameter Tempertemperatur und Lösungsmittel werden separat im Kapitel 6 betrachtet.

Die im Folgenden diskutierten Solarzellen wurden unter Standardbedingungen hergestellt und vermessen (siehe Anhang I Kapitel II). Die Solarzellen beinhalten eine bei 550°C gesinterte TiO₂-Nanopartikel-Schicht, eine Präparation der Polymerschicht aus Chlorbenzol und ein anschließendes Tempern bei 120°C sowie eine ~70 nm Goldelektrode. Als Donatorpolymer wurden PI2/2, DMO-DO18-PPV und P3HTTFT verwendet. Für die Solarzellen mit PI2/2 wurde teilweise eine PEDOT⁴³-Schicht zwischen Polymer und Elektrode als Zwischenschicht eingefügt. Grundlagen hierfür sind im Abschnitt 4.4.6 beschrieben. Alle Solarzellen eines Teilversuchs wurden parallel hergestellt, es wurden dieselben Polymerlösungen verwendet und die Elektrode zeitgleich aufgedampft. Auch wurde darauf geachtet, dass die TiO₂-Schichten eines Teilversuches immer aus derselben Charge stammen. Somit können die Ergebnisse der Solarzellen innerhalb eines Teilversuchs direkt miteinander verglichen werden. Zur Charakterisierung neuer Polymere wurde im Rahmen dieser Arbeit meist eine Zelle mit dem neuen Polymer mit einer Referenzzelle parallel aufgebaut und verglichen.

⁴³ Mit Poly(styrenesulfonsäure) dotiertes Poly(3,4-ethylendioxythiophen) in wässriger Dispersion.

Kapitel 4 Hybride Solarzellen mit unterschiedlichen Donor- und Akzeptorschichten

4.4.1 Reproduzierbarkeit der Solarzellen-Eigenschaften

Die folgende Untersuchung zur Reproduzierbarkeit der Solarzellen-Parameter bei paralleler Herstellung soll Aufschluss geben, welche Reproduzierbarkeit innerhalb einer TiO₂-Charge erreicht werden kann.

Hierzu wurden parallel jeweils vier Solarzellen auf vier unterschiedlichen Substraten mit 46 nm PI2/2 (PEDOT-Zwischenschicht zwischen PI2/2 und Gold) bzw. 38 nm P2HTTFT (keine PEDOT-Zwischenschicht) aufgebaut, für welche die ~80 nm TiO₂-Schichten aus derselben Suspension und unter gleichen Beschichtungsbedingungen zeitgleich hergestellt wurden. Die Kennlinien mit und ohne Beleuchtung sowie die Mittelwerte der einzelnen Charakterisierungsgrößen mit ihrer Abweichung innerhalb der vier Proben sind in Abbildung 4.8 und Tabelle 11 dargestellt. Die Zellen wurden 24 h nach Präparation vermessen. Wie die Kennlinien zeigen, ist die Abweichung innerhalb eines Batches bei der Verwendung von PI2/2 minimal. Somit lassen sich Solarzellen mit einer Leerlaufspannung von $-0.87\text{ V}\pm 0.01\text{ V}$ und eine Stromdichte von $1.06\text{ mA/cm}^2\pm 0.04\text{ mA/cm}^2$ reproduzierbar herstellen. Die externe Quanteneffizienz liegt bei $17.3\%\pm 0.8\%$. Daraus lässt sich schließen, dass bei identischem Materialeinsatz und Präparationsbedingungen eine hohe Reproduzierbarkeit mit PI2/2 erzielt werden kann. Bei der Variation der Lagerzeit für die TiO₂-Schichten von bis zu 5 Monaten ist die Reproduzierbarkeit schlechter, vor allem die Leerlaufspannung sinkt mit steigender Lagerzeit (siehe Anhang II Kapitel III).

Die Abweichungen bei der Verwendung von P3HTTFT liegen geringfügig höher. Dies kann möglicherweise auf die Molekülstruktur des Thiophens und deren Ausrichtung im Polymer-Film zurückgeführt werden [176]. Im Unterschied zu den Solarzellen mit TiO₂-Schichten verschiedener Lagerzeiten (Ergebnisse im Anhang II Kapitel III, Abbildung 11.21 und Abbildung 11.22), bei welchen die Stromdichten um bis zu 0.5 mA/cm^2 variieren, liegen die Stromdichten bei der Verwendung von Schichten aus einem Batch alle im selben Bereich zwischen 0.62 und 0.67 mA/cm^2 . Die Leerlaufspannung liegt analog zum Versuch im Anhang II Kapitel III um $-0.48\text{ V}\pm 0.03\text{ V}$ und die externe Quanteneffizienz bei $7.2\%\pm 0.4\%$. Daraus lässt sich schließen, dass bei vergleichbarer Beschaffenheit der TiO₂-Schicht ebenfalls reproduzierbare Solarzellen mit P3HTTFT hergestellt werden können.

Demnach ist die Reproduzierbarkeit innerhalb einer Charge sehr gut, dennoch gibt es größere Batch-zu-Batch-Variation, welche u.a. stark mit der Beschaffenheit, Schichtdicke und Lagerung der Titandioxidschicht zusammenhängt.

Kapitel 4 Hybride Solarzellen mit unterschiedlichen Donar- und Akzeptorschichten

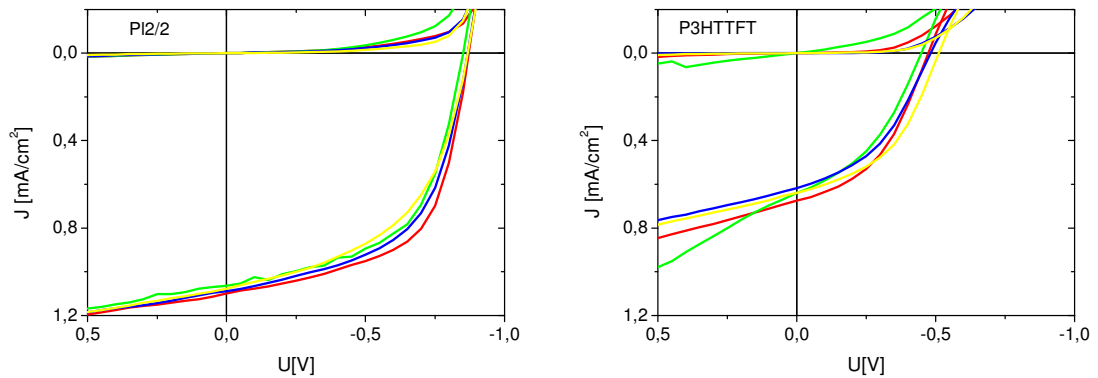


Abbildung 4.8 Strom- Spannungskennlinien hybrider Solarzellen mit PI2/2|PEDOT (links) und P3HTTFT (rechts). Die verwendeten TiO₂-Schichten wurden zur gleichen Zeit hergestellt, die Solarzellen zeitgleich aufgebaut und 24 h nach Präparation vermessen.

Tabelle 11: Mittelwerte und Standardabweichungen der Kenndaten hybrider Solarzellen mit TiO₂-Schichten aus einem Batch, ermittelt aus vier Proben. Verwendeter Solarzellenaufbau [ITO|TiO₂|PI2/2|PEDOT|Au] und [ITO|TiO₂|P3HTTFT|Au].

	PI2/2		P3HTTFT	
	Mittelwert	Standardabweichung	Mittelwert	Standardabweichung
U_{oc} [V]	-0.87	0.01	-0.48	0.03
J_{sc} [mA/cm ²]	1.06	0.04	0.64	0.02
FF [%]	55.3	3.3	42.8	2.2
ECE [%]	0.49	0.03	0.13	0.02
IPCE [%]	17.3	0.8	7.2	0.4

4.4.2 Variation der Polymerschichtdicken

Um im Hinblick auf die nachfolgenden Kenndaten der Solarzellen aus den verschiedenen Versuchen den Einfluss der Polymerschichtdicke auf hybride Solarzellen einordnen zu können, wird im nachfolgenden Abschnitt die Polymerschichtdicke für PI2/2 und P3HTTFT im Bereich 10-140 nm variiert. Beim Aufbau mit PI2/2 wurde eine Zwischenschicht aus PEDOT zwischen Polymer und Goldelektrode eingefügt. Die verwendeten TiO₂-Schichten stammen alle aus einer Produktionscharge und die Solarzellen wurden zeitgleich aufgebaut und 24 h nach der Präparation vermessen.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.9 schichtdickenabhängig für die Kenngrößen IPCE, Füllfaktor, Stromdichte, Leerlaufspannung und Effizienz im Vergleich der beiden Polymere PI2/2 und P3HTTFT dargestellt. Die externe Quanteneffizienz für PI2/2 nimmt, bis zu einer Schichtdicke von ca. 80 nm, um fast 40 % ab und bleibt anschließend konstant. Für das Polymer P3HTTFT fällt die IPCE mit steigender Schichtdicke ebenfalls von 11.5 % bei 20 nm auf 3.1 % bei 92 nm ab. Der schichtdickenabhängige Verlauf der Füllfaktoren unterscheidet sich für die beiden Polymere. Während mit der Verwendung von PI2/2 der Füllfaktor mit steigender Schichtdicke abnimmt, steigt der Füllfaktor bei P3HTTFT mit steigender Schichtdicke an. Bei den Stromdichten ist analog zur externen Quanteneffizienz der gleiche Verlauf für beide Polymere zu beobachten: Mit zunehmender Schichtdicke sinkt die Stromdichte. Dies deckt sich mit den Ergebnissen von Breeze et al. [77, 177], welche an einem TiO₂/M3EH-PPV:CN-ether-PPV-System und an einem TiO₂/MEH-PPV-System ebenfalls deutlich höhere Ströme und steigende Füllfaktoren bei geringeren Schichtdicken feststellten. Begründet wurde dies mit dem steigenden Widerstand bei dickeren Schichten. Mit PI2/2 können mit Schichtdicken kleiner 30 nm Stromdichten von über 1.1 mA/cm² erzielt werden, welche sich bei Schichtdicken ab ~80 nm zwischen 0.7 und 0.8 mA/cm² einpegeln. Die Leerlaufspannungen für die Solarzellen mit PI2/2 liegen nahezu schichtdickenunabhängig um -0.9 V. Für die Leerlaufspannung der Zellen mit P3HTTFT ist ein Anstieg der Spannung mit steigender Schichtdicke von -0.42 V bei 20 nm auf -0.55 V bei 92 nm zu verzeichnen.

Kapitel 4 Hybride Solarzellen mit unterschiedlichen Donar- und Akzeptorschichten

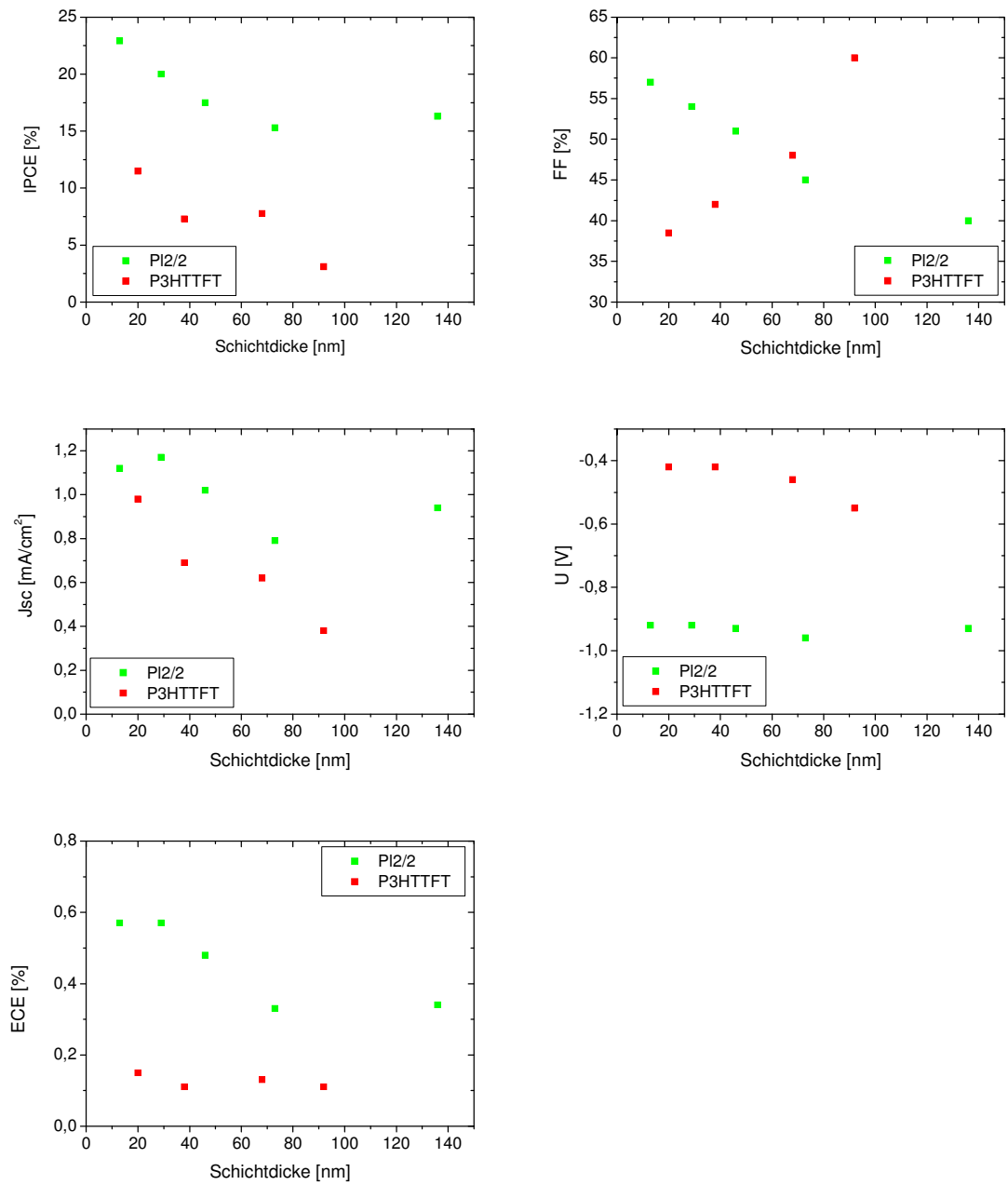


Abbildung 4.9: Darstellung der Kenndaten IPCE, Füllfaktor, Stromdichte, Leerlaufspannung und Effizienz für hybride Solarzellen mit den Polymeren PI2/2/PEDOT und P3HTTFT schichtdickenabhängig aufgetragen.

Kapitel 4 Hybride Solarzellen mit unterschiedlichen Donor- und Akzeptorschichten

Viele Studien haben gezeigt, dass sich aus der Messung der Intensitätsabhängigkeit des Photostromes Rückschlüsse auf den Transport und die Rekombination der photogenerierten Ladungsträger ziehen lassen [178-181]. In den folgenden Experimenten wurde die Intensität des Lichts mittels Graufilter von 100 mW/cm² auf 50, 25, 10, 3 bzw. 2.5 mW/cm² reduziert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.10 dargestellt. Die Auswertung erfolgt über die Steigung des logarithmisch aufgetragenen Photostroms (J_{photo}) über die logarithmierte Lichtleistung (P). Für P3HTTFT bleibt die Steigung für alle Schichtdicken nahezu gleich bei ~ 1.05 , lediglich der Strom nimmt mit steigender Schichtdicke ab. Eine Steigung nahe 1 für alle Schichtdicken belegt, dass die Photoströme weder durch Raumladungseffekte noch durch bimolekulare Rekombinationen limitiert werden und alle photogenerierten freien Ladungen extrahiert werden können. Die kontinuierliche Abnahme des Stroms mit zunehmender Schichtdicke kann daher nur durch eine Feldabhängigkeit der Photogenerierung der Ladungen verursacht sein. Diese Interpretation wird durch die Darstellung des normierten Photostroms über das interne Feld in Abbildung 4.11 links teilweise belegt. Ab $4 \cdot 10^6$ V/nm liegen die Photoströme aller Schichtdicken übereinander, wie es bei einem feldabhängigen Strom zu erwarten ist. Bei kleinen Feldstärken (z.B. $1 \cdot 10^6$ V/nm) wird jedoch deutlich, dass bei gleicher Feldstärke in der normierten Darstellung die dickeren Polymerschichten einen höheren Strom erzeugen. Dies deckt sich wiederum mit den schichtdickenabhängigen Verlauf der Füllfaktoren für P3HTTFT (siehe Abbildung 4.9), welcher mit steigender Schichtdicke größer wird. Ursache hierfür können z.B. Unterschiede in der Morphologie bei sehr dünnen und dickeren P3HTTFT-Filmen sein. Durch die Kombination dieser Effekte ist die Weißlichteffizienz bei P3HTTFT nahezu unabhängig von der Polymerschichtdicke.

Beim PI2/2 hingegen nimmt die Steigung im $\log J_{photo}/\log P$ -Plott mit steigender Schichtdicke ab (Abbildung 4.10 rechts). Demzufolge kommt es bei dickeren Polymerfilmen zu Raumladungen bzw. Transportproblemen. Bei gleichem internem Feld erzeugen die dickeren Schichten weniger Strom als die dünneren Schichten (Abbildung 4.11 rechts). Für dünne Schichten bis ca. 30 nm ist der Verlauf dagegen identisch, d.h. die normierten Photoströme liegen im Bereich kleiner Feldstärken übereinander. Ab Schichtdicken von ca. 50 nm nimmt der Strom bei gleichem internem Feld (z.B. $2 \cdot 10^6$ V/nm) kontinuierlich ab. Daraus lässt sich ein Zusammenhang zwischen Füllfaktor und Feldabhängigkeit ableiten: für PI2/2 nimmt der Füllfaktor mit steigenden Schichtdicken kontinuierlich ab (Abbildung 4.9). Das Auftreten von Raumladungseffekten bei dickeren PI2/2-Schichten kann mit der (im Vergleich zu P3HTTFT) kleineren Lochmobilität begründet werden.

Kapitel 4 Hybride Solarzellen mit unterschiedlichen Donar- und Akzeptorschichten

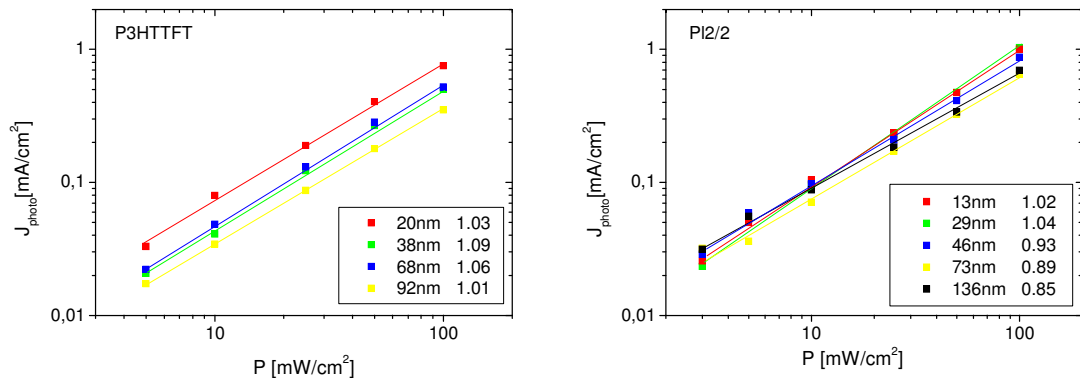


Abbildung 4.10: Intensitätsabhängige Photostrommessungen der verschiedenen Schichtdicken für die Polymere P3HTTFT und PI2/2|PEDOT. Die Auswertung erfolgte für P3HTTFT bei -0.25 V und für PI2/2 bei -0.5 V .

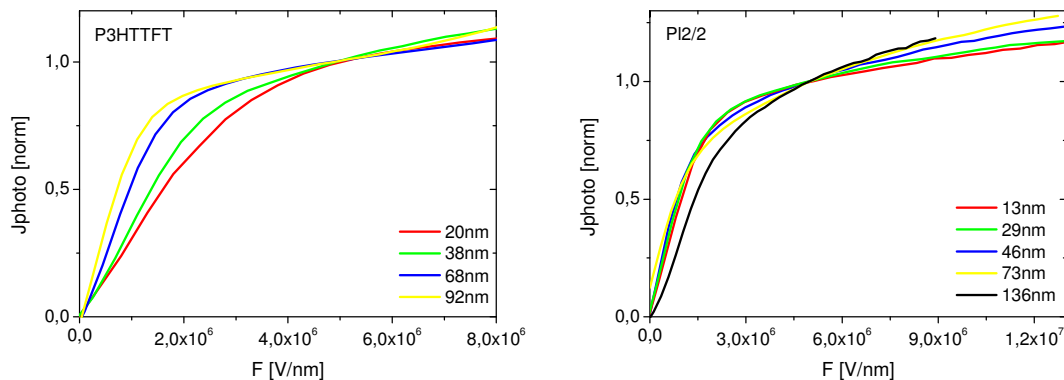


Abbildung 4.11: Darstellung des normierten Photostroms (bei 100 mW/cm^2) über das interne Feld der Solarzellen mit P3HTTFT und PI2/2 für verschiedene Schichtdicken. Es wurde auf die Feldstärke $5 \times 10^6\text{ V/nm}$, normiert.

4.4.3 Alterung

Zur Überprüfung der Stabilität der hybriden Solarzellen wurden Proben in regelmäßigen Abständen nach der Präparation vermessen. Die Lagerung und Messung erfolgten in der Glovebox. Die TiO_2 -Schicht bestand aus Nanopartikeln, welche bei 500°C gesintert wurde. Als Donator wurde ein PPV-Derivat (DMO-DO18-PPV) und P3HTTFT verwendet. Für die DMO-DO18-PPV-Zelle zeigte sich die in Abbildung 4.12 dargestellte zeitabhängige Veränderung der Solarzellencharakteristik. Der Kurzschlussstrom steigt 45 h nach der Präparation um ca. 15 % an, pendelt sich anschließend auf seinen Ausgangswert ein und bleibt nahezu konstant. Die Leerlaufspannung steigt ebenfalls über die Zeit kontinuierlich an und liegt nach 200 h bei $\sim 40\%$ über dem Ausgangswert. Mit zunehmender Lagerzeit wird der S-förmige Kennlinienverlauf geringer (grüne Kennlinien in Abbildung 4.12 links). Der betrachtete Zeitraum betrug 8 Tage. Der Trend

Kapitel 4 Hybride Solarzellen mit unterschiedlichen Donor- und Akzeptorschichten

für die Lagerung der aufgebauten Zelle ist gegensätzlich zu der Lagerung der reinen TiO_2 -Schicht. Hierbei wurden eine deutliche Reduktion der Leerlaufspannung mit steigender Lagerzeit beobachtet (Anhang II Kapitel III), jedoch war der Lagerzeitraum mit bis zu 5 Monaten deutlich länger.

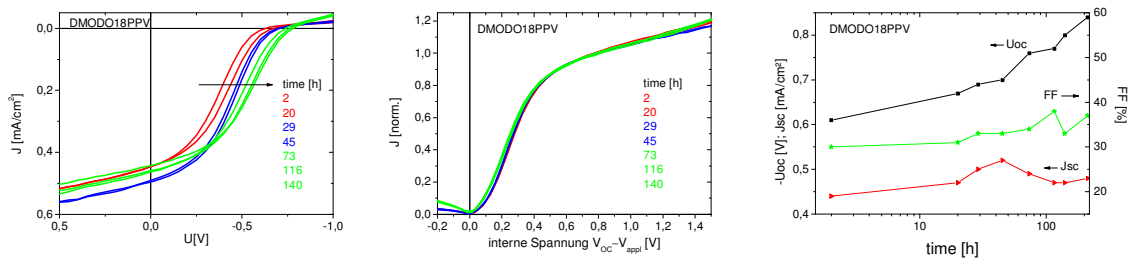


Abbildung 4.12: Links: Veränderung der J-U-Charakteristik einer hybriden Solarzelle mit DMO-DO18-PPV zu verschiedenen Zeitpunkten nach der Präparation. Mitte: Normierter Photostrom als Funktion der internen Spannung einer hybriden Solarzelle mit DMO-DO18-PPV. Rechts: Zeitabhängiger Verlauf der Leerlaufspannung, der Stromdichte und des Füllfaktors einer hybriden Solarzelle mit DMO-DO18-PPV.

Die Änderung der Leerlaufspannung bei Zellenlagerung wurde nur bei der Verwendung von PPV-Derivaten beobachtet. Solarzellen mit P3HTTFT als Donator zeigen keine langzeitabhängige Änderung der Leerlaufspannung (Abbildung 4.13 rechts), jedoch einen geringen Anstieg des Kurzschlussstromes nach mehreren Tagen. In der Literatur werden diese Effekte mit Wechselwirkungen zwischen Polymer und Sauerstoff aus dem Oxid in hybriden Solarzellen ($\text{TiO}_2/\text{P3OT}$) erklärt [110]. Demnach bilden sich reversible Ladungstransferkomplexe zwischen dem lochleitendem Polymer und Sauerstoff, was in einer Zunahme von Ladungsträgern und einer Abnahme der Ladungsträgermobilität resultiert. Ein Ansteigen der Ladungsträgerdichte führt zu einer höheren Spannung an der Donator- Akzeptor-Grenzfläche, woraufhin die Leerlaufspannung steigt [182]. Die Komplexbildung des Polymers mit dem Sauerstoff führt nicht zu einer Polymerdegradation, jedoch können photochemische Reaktionen nicht ausgeschlossen werden [183].

Kapitel 4 Hybride Solarzellen mit unterschiedlichen Donar- und Akzeptorschichten

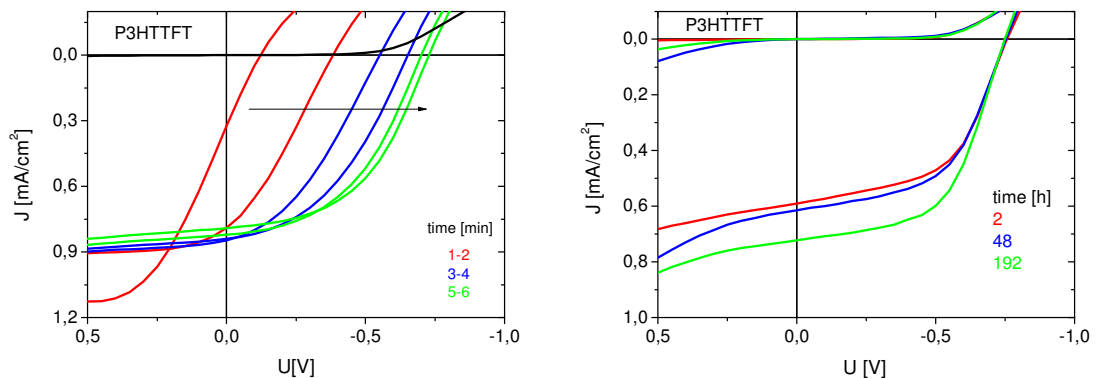


Abbildung 4.13: Links: Änderung der J-U-Charakteristik mit P3HTTFT in den ersten Minuten der Präparation. Die Leerlaufspannung steigt drastisch an. Rechts: J-U-Charakteristik einer anderen P3HTTFT-Zelle, welche nach verschiedenen Lagerzeiten gemessen wurden. Die Leerlaufspannung ist stabil.

Aufgrund der vergleichbaren Kurvenverläufe der J-U-Charakteristik der PPV-Hybridsolarzelle über die Zeit, wurde der Betrag des normierten Photostroms als Funktion der internen Spannung geplottet (Abbildung 4.12 Mitte). Der Strom wurde bei $V_{oc}=0$ V normiert. Die Normierung zeigt für alle Lagerzeiten den gleichen Verlauf der Kennlinien. Dies deutet darauf hin, dass sich bei Lagerung der kompletten Zellen in der Glovebox-Atmosphäre im Wesentlichen die Energetik verändert. Die sonstigen, explizit vom inneren Feld abhängigen Prozesse, werden durch die Lagerung nicht signifikant beeinflusst. Mögliche Ursachen sind z.B. eine Änderung der Energieniveaus des Polymers oder der Elektrode durch die Präparation, z.B. durch Temperaturschädigung beim Aufdampfen der Elektrode, Diffusion von Fremdatomen oder Reaktionen mit TiO_2 während bzw. durch das Aufdampfen im Hochvakuum. Untersuchungen von Ravirajan [81] und Lira-Cantu [84] zufolge gibt es eine Änderung des Au-Ferminiveaus gegenüber dem Polymer-HOMO beim thermischen Aufdampfen auf MEH-PPV um ~ 0.3 eV. Dies hätte eine schlechtere Leistungscharakteristik der Solarzellen zur Folge. Die Autoren führen die Änderung der Energieniveaus auf eine Schädigung der organischen Moleküle zurück, da keine Diffusion von Gold in das Polymer nachgewiesen werden konnte. Lira-Cantu [84] konnten weiterhin zeigen, dass diese Änderung reversibel ist, d.h. das Au-Ferminiveau steigt mit der Zeit an. Kahn et al. [184] hingegen konnten mittels UPS⁴⁴ nachweisen, dass beim thermischen Aufdampfen von Metallen auf organische Schichten Metallatome in die organische Oberfläche eindringen und somit eine diffuse Grenzfläche zwischen Metall und Organik entsteht (Abbildung 4.14). Ravirajan [81] behauptet, dass das Abknicken der Kennlinie vor dem Erreichen der Leerlaufspannung bei hybriden

⁴⁴ Ultraviolette Photoelektronenspektroskopie

Kapitel 4 Hybride Solarzellen mit unterschiedlichen Donor- und Akzeptorschichten

PPV-Solarzellen ebenfalls auf die Veränderung der Austrittsarbeit von Gold beim Abscheiden auf PPV zurückzuführen ist.

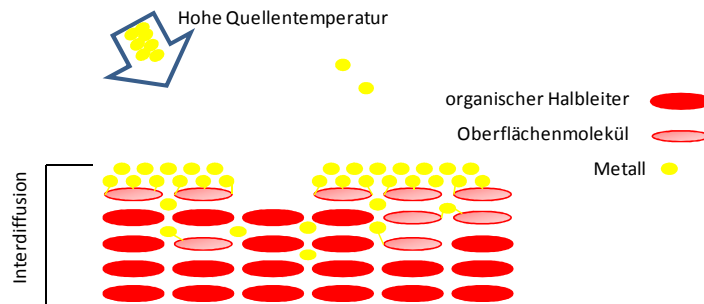


Abbildung 4.14: Schematische Darstellung der Interdiffusion von Metallatomen beim thermischen Verdampfen auf Organik. [Grafik nach Kahn et al. [184]]

Die Leerlaufspannung wird neben dem HOMO/LUMO-Niveau auch von dem Unterschied der Austrittsarbeiten der Anode und Kathode begrenzt (siehe Abschnitt 4.4.4). Demzufolge können die Zunahme der Leerlaufspannung und die geringe Verbesserung des S-shape für die PPV-basierte Solarzelle mit der Zeit konsistent mit der Absenkung des Au-Ferminiveaus und einer besseren Anpassung an das HOMO des Polymers erklärt werden. Beide Effekte, das Abknicken der Kennlinie und die Änderung der Leerlaufspannung über die Zeit, wurden bei Solarzellen mit P3HTTFT als Donator nicht beobachtet (Abbildung 4.13). Demzufolge können diese Effekte nicht ausschließlich durch TiO_2 hervorgerufen werden. Eine mögliche Erklärung für das unterschiedliche Verhalten der beiden Polymere liefert deren verschiedene chemische Struktur (Tabelle 9). Beim P3HTTFT könnte das aufgedampfte Gold über die Schwefelatome im Thiophen chemisch gebunden werden. Somit würde die Eindiffusion von Gold in das Polymer und damit eine Erniedrigung der Austrittsarbeit vermieden werden. Für P3HTTFT wurde eine Änderung in der Kennlinie in den ersten Minuten der Messung beobachtet, wobei die Leerlaufspannung zuerst sehr klein ist (siehe Abbildung 4.13 links). Dies deckt sich mit den Untersuchungen von Lyon et al. [151], die beim Deponieren von P3HT auf Gold ebenfalls eine Absenkung der Austrittsarbeit in vergleichbarer Größenordnung feststellten. Nach einer „Einfahrzeit“ von ca. 5-10 Minuten sind die Kenndaten konstant und die Leerlaufspannung deutlich angestiegen. Die veränderte Grenzflächenenergetik scheint sich also viel schneller als beim PPV-System stabilisieren zu können. Änderung der Kenndaten in den ersten Minuten der Messung wurde ebenfalls von Antoniadou et al. [110] an $\text{TiO}_2/\text{P3OT}$ Systemen beobachtet. Antoniadou et al. haben eine alternative Interpretation und führen das Problem auf das Sauerstoffverhältnis in der Zelle zurück. Dabei soll in der Zelle im Hochvakuum (beim Aufdampfen der Elektrode) ein Sauerstoffdefizit entstehen. Anschließend bilden sich unter Umgebungsatmosphäre (Luft) reversible Komplexe zwischen Sauerstoff und Polymer [183] und die

Kapitel 4 Hybride Solarzellen mit unterschiedlichen Donar- und Akzeptorschichten

Sauerstoffdefekte im nanokristallinen Metalloxid (TiO_2 , ZnO ...) werden gefüllt [84, 161, 183]. In wie weit die Sauerstoffbalance in den Zellen unter Glovebox-Bedingungen variiert, kann im Rahmen dieser Arbeit nicht eindeutig geklärt werden.

4.4.4 Variation des Kathodenmaterial (Gold, Palladium)

Bei hybriden Solarzellen mit PPV-basierten Donator knickt die Hell-Kennlinie vor bzw. beim Erreichen der vollen Leerlaufspannung ab, was in einem S-förmigen Kurvenverlauf resultiert. Dieses Verhalten wurde bei P3HTTFT-Zellen nicht beobachtet. Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Alterung der Solarzellen deuten darauf hin, dass die Leerlaufspannung im Wesentlichen durch die unterschiedlichen Austrittsarbeiten der Elektroden bestimmt wird. Die Energiediagramme der hybriden Solarzellen mit den verschiedenen Polymeren machen für die PPV-basierten Polymere eine Energiebarriere sichtbar (Abbildung 4.6), welche den S-förmigen Kurvenverlauf verursacht [85]. Zur Reduzierung der Injektionsbarriere wurde das Material der Deckelektrode geändert. Wegen seiner etwas höheren Austrittsarbeit erschien Palladium als geeignetes Material. Das entsprechende Energieschema ist in Abbildung 4.15 dargestellt. Unter Verwendung der Literaturwerte für die Austrittsarbeiten der Metalle wurde beim DMO-DO18-PPV mit Palladium eine höhere Leerlaufspannung und kein Abknicken der Hell-Kennlinie erwartet. Im Gegensatz dazu sollte bei P3HTTFT die Palladium-Elektrode keinem Einfluss auf die Kennlinie haben. Die Ergebnisse der Solarzellen sind in Abbildung 4.16 dargestellt.

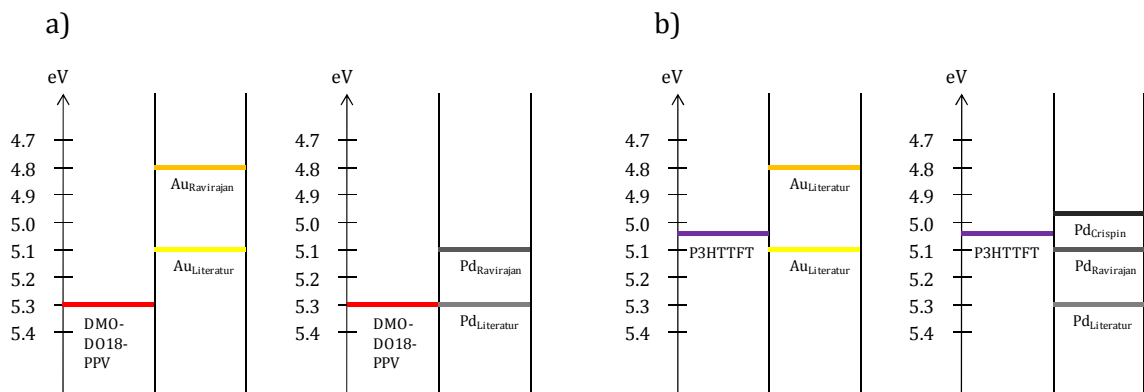


Abbildung 4.15: Energieschema der Grenzfläche Polymer/Elektrode für a) DMO-DO18-PPV und b) P3HTTFT. Aufgetragen wurde das HOMO der Polymere, die Austrittsarbeit der Metalle aus dem Bulk ins Vakuum (Au 5.1 eV und Pd 5.3 eV) sowie die verschobene Austrittsarbeit nach Ravirajan et al. [85] (Au 4.8 eV und Pd 5.1 eV) und die Verschiebung des Palladium in die Bandlücke des P3HTTFT nach Crispin et al. [185] und Koch [98].

Kapitel 4 Hybride Solarzellen mit unterschiedlichen Donar- und Akzeptorschichten

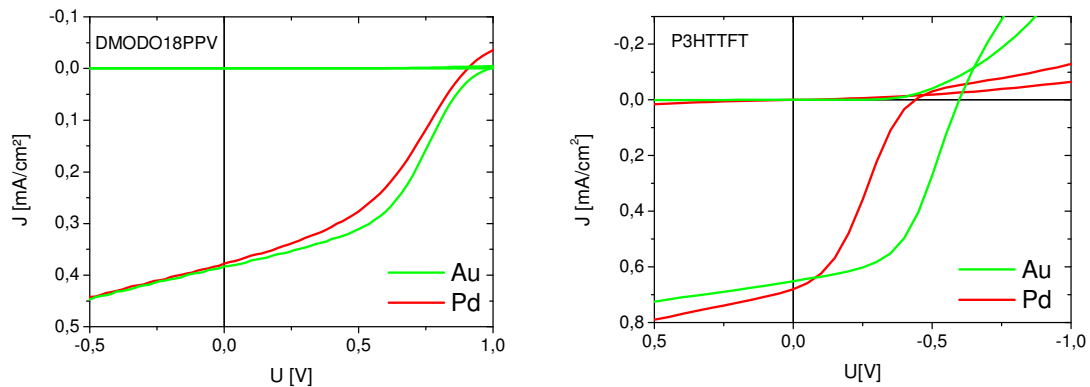
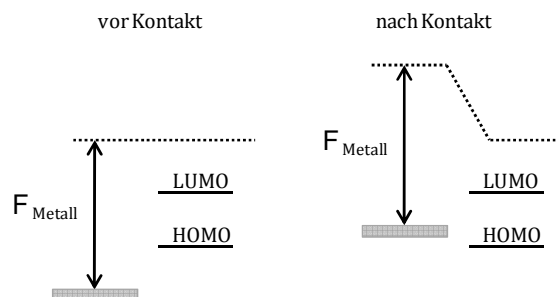


Abbildung 4.16: J-U-Charakteristiken hybrider Solarzellen mit DMO-DO18-PPV (links) sowie P3HTTFT (rechts) und Variation des Elektrodenmaterials: jeweils 70 nm Gold (grün) oder Palladium (rot). Die Messungen wurden 24 h nach der Präparation der Zellen durchgeführt.

Überraschenderweise führte die Palladium-Elektrode bei DMO-DO18-PPV zu keiner Verbesserung der Solarzellen. Mit P3HTTFT werden diese sogar deutlich schlechter, hierbei weist die Kennlinie ebenfalls einen S-förmigen Verlauf auf. Eine mögliche Erklärung liefern die Untersuchungen von Ravirajan et al. [85]. Wie bereits zuvor diskutiert, führen die Autoren diese Veränderung auf chemische Veränderung bzw. Defekte zurück. Arbeiten mehrere Gruppen (z.B. Koch und Crispin et al. [98, 185]) haben für eine Reihe von Materialien und Metallen signifikante Verschiebungen des Metall-Ferminiveaus, im Bezug auf die Austrittsarbeit im Vakuum, festgestellt und mit der Ausbildung von Grenzflächendipolen erklärt. Diese Effekte können demnach nicht ausschließlich auf chemische Defekte zurück geführt werden.

Systematische Untersuchungen an organischen Schichten auf Substraten unterschiedlicher Austrittsarbeit haben zudem gezeigt, dass die Änderung der Austrittsarbeit der Organik auf dem Metall nicht gleich der Änderung der Austrittsarbeit des reinen Metall ist, sondern eine Z-förmige Korrelation aufweist (siehe Abbildung 4.17). Insbesondere zeigt sich bei Elektroden mit hohen Austrittsarbeiten, dass das Metall-Ferminiveau an Zuständen deutlich oberhalb der HOMO-Kante pinnt:



Kapitel 4 Hybride Solarzellen mit unterschiedlichen Donar- und Akzeptorschichten

Dabei können sich auch bei „nominell“ unten liegenden Metallen für die Lochinjektion deutliche Injektionsbarrieren ausbilden.

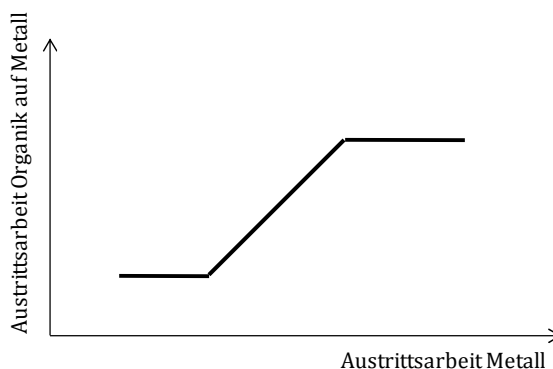


Abbildung 4.17: Schematische Darstellung der Z-förmigen Korrelation zwischen der Änderung der Austrittsarbeit der Organik auf Metall und der Änderung der Austrittsarbeit des Metalls bedingt durch pinning der Metallaustrittsarbeit an das LUMO/HOMO-Level des Polymers.

In Abbildung 4.15 sind aus der Literatur bekannte Energieniveaus für Gold und Palladium als reine Elektroden und in Kontakt mit organischen Halbleitern eingetragen. Zu beachten ist jedoch, dass die Werte nicht für den Kontakt der jeweiligen Metalle mit DMO-DO18-PPV bzw. P3HTTFT bestimmt wurden und daher nur mit Vorbehalt zu betrachten sind. Demnach entsteht auch bei der Verwendung von DMO-DO18-PPV mit Palladium eine Injektionsbarriere, wonach die Kennlinie ebenfalls einen Knick aufweist. Dadurch lässt sich auch das Verhalten der P3HTTFT/Palladium-Zelle erklären. Wenn das Fermi-niveau von Palladium oberhalb des HOMO-Niveaus von P3HTTFT anpinnt, entsteht ebenfalls eine Injektionsbarriere und die Hellkennlinie erhält einen Knick. Die abweichenden Ergebnisse der Zellen mit P3HTTFT und Gold, welche trotz theoretisch vorhandener Energiebarriere keinen S-förmigen Verlauf zeigen, deuten auf spezielle Wechselwirkungen zwischen Gold und P3HTTFT hin. Zusammenfassend ist die Situation an der Grenzfläche zwischen Polymer und Elektrode sehr komplex und kann im Rahmen dieser Arbeit mit den vorhandenen Möglichkeiten nicht vollständig geklärt werden.

4.4.5 Pre- und Post-annealing

Um den Einfluss des Temperns auf die Leistung der Solarzellen zu untersuchen, wurden Proben vor (pre-annealing) und nach (post-annealing) der Gold-Deposition bei 120°C für 30 min in der Glovebox getempert. Die Proben wurden direkt nach der Gold-Deposition bzw. nach dem Tempern vermessen.

Sohn et al. [143] konnte mittels Zwei-Photon-Photoemission zeigen, dass sich die Austrittsarbeit von PPV und P3HT auf Gold bei Temperaturen bis 150°C stark (bis zu 1.3 eV) verändert. Diese drastische Verschiebung wurde Grenzflächendipolen

Kapitel 4 Hybride Solarzellen mit unterschiedlichen Donor- und Akzeptorschichten

zugeordnet. Bei Untersuchungen von Huang et al. [186] an PCPDTTBT/C₆₀-Solarzellen wurden Leistungssteigerungen durch nachträgliches Erwärmen der kompletten Zellen auf bis zu 200°C nachgewiesen. Dies wurde mit einer besseren Reorganisation der Grenzfläche zwischen Donator und Akzeptor und daraus resultierend einer Vergrößerung der Grenzfläche begründet.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.18 dargestellt. Bei der Verwendung von DMO-DO18-PPV zeigt die vor der Gold-Deposition getemperte Probe deutlich bessere Leistungen als die nachträglich getemperte. Bei der nachträglich getemperten Probe weist speziell der Dunkelstrom nahezu ohmsche Charakteristik auf, was auch in einer veränderten Hellkennlinie resultiert. Dies deutet darauf hin, dass beim nachträglichen Erwärmen der Probe vermehrt Goldatome in das Polymer diffundieren und diese zu dem ohmschen Verhalten führen. Begründen lässt sich diese Annahme mit der Theorie von Kahn et al. [184], demzufolge Metallatome zur Interdiffusion in organische Halbleiterschichten bei erhöhter Temperatur neigen (siehe Abbildung 4.14). Nach Lagerung nähert sich die Kennlinie der nachträglich getemperten DMO-DO18-PPV-Probe der der vorher getemperten Probe an. Folglich gibt es ein Gleichgewicht, an welches sich die nachträglich getemperte Probe im Verlauf von ca. 7 Tagen angleicht. Für die Solarzellen mit P3HTTFT zeigt sich der umgekehrte Fall. Die nach der Goldpräparation getemperte Probe zeigt eine bessere J-U Charakteristik mit einem 30 % höheren Füllfaktor als die vor der Anodendeposition getemperte. In der Literatur gibt es Untersuchungen von Dannetun et al., welcher mit XPS⁴⁵ und UPS beim Deponieren von Aluminium auf P3HT eine Bindung zwischen Aluminiumatomen mit dem Kohlenstoff und Schwefel der Polythiophenketten nachweisen konnte [157]. Eine vergleichbare chemische Bindung zwischen Gold und dem Polymer könnte das Eindiffundieren der Goldatome und somit das Auftreten nahezu ohmscher Dunkelströme verhindern. Für die P3HTTFT-Proben zeigt die „pre-annealing“-Probe nach kurzer Lagerzeit die Solarzellenperformance der „post-annealing“-Probe, demzufolge stellt sich hier ebenfalls ein Gleichgewicht ein. Versuche zum Aufdampfen der Goldelektrode direkt nach der Polymertemperung bei 120°C (Standardherstellung) im Vergleich zum Aufdampfen der Elektrode 14 Tage nach der Polymerdeposition zeigten bei DMO-DO18-PPV wenig Einfluss und bei P3HTTFT eine Verbesserung der Leistungen (siehe Anhang II Kapitel IV). Ursache hierfür ist möglicherweise die vollständige Entfernung des Lösungsmittels durch die Lagerung.

⁴⁵ Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie. Aus dem englischen: x-ray photoelectron spectroscopy.

Kapitel 4 Hybride Solarzellen mit unterschiedlichen Donar- und Akzeptorschichten

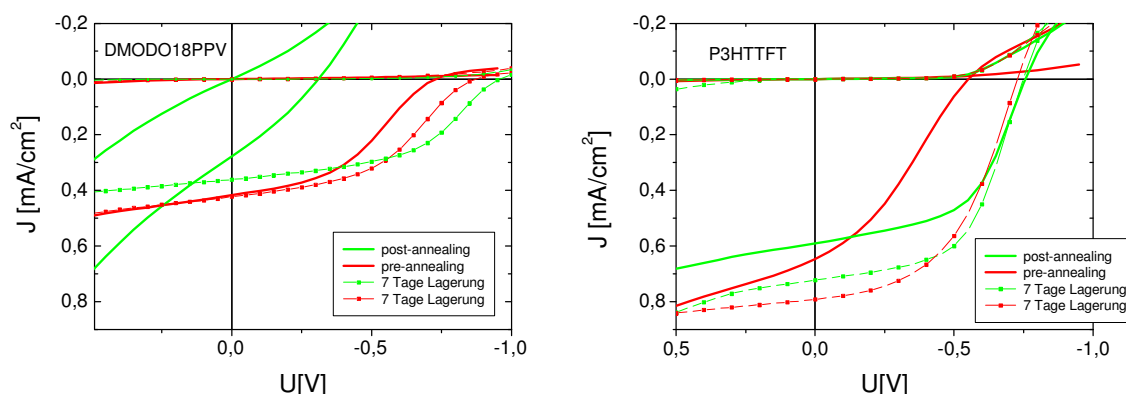
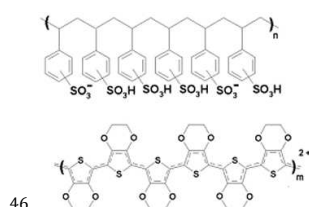


Abbildung 4.18: J-U-Charakteristik der Solarzellen mit DMO-DO18-PPV (links) und P3HTTFT (rechts), welche nach der Polymer-Deposition (rot) bzw. nach der Gold-Deposition (grün) bei 120°C getempert wurden. J-U-Charakteristiken nach 7 Tagen Lagerung in der Glovebox sind mit Punkt-Strich dargestellt. Gezeigt sind jeweils die ersten Kennlinien direkt nach Beleuchtung und nicht wie nach dem definierten Messverfahren (Anhang I Kapitel III) die dritte Kennlinie, um den Zustand möglichst ohne zeitabhängige Gleichgewichtseinstellung abbilden zu können.

4.4.6 PEDOT als Zwischenschicht

Ravirajan et al. [81] konnten zeigen, dass das Einbringen einer dünnen leitfähigen Polymerschicht zwischen dem halbleitenden Polymer und der Gold-Elektrode die Eigenschaften hybrider Zellen deutlich verbessert, da somit der direkte Kontakt zwischen Polymer und Metallatome verhindert wird. Hierzu wurde ein mit Poly(styren sulfonsäure) dotiertes Poly(3,4-ethylendioxi-thiophen) in wässriger Dispersion⁴⁶ (PEDOT:PSS) verwendet. PEDOT eignet sich als Zwischenschicht, da die Austrittsarbeit bei ~5.2 eV und damit in der Nähe von Gold liegt [184, 187]. Die ~30 nm dicke PEDOT-Schicht wurde in der Glovebox via spincoating nach der Polymer-Deposition aufgetragen und im Vakuum bei 120°C getrocknet. Hierzu wurde gefiltertes (0.2 µm) CLEVIOS™ P VP AI 4083 der Firma H.C.Starck 1:5 mit Isopropanol verdünnt und min. 48 h gerührt. Die Verdünnung mit Isopropanol begünstigt die Haftung der PEDOT-Schicht auf der Polymer-Schicht, löst die aus Chlorbenzol präparierte Schicht jedoch nicht an. Die resultierenden Ergebnisse der Solarzellen sind in Abbildung 4.19 dargestellt. Bei der Verwendung von DMO-DO18-PPV wird der positive Einfluss der



Kapitel 4 Hybride Solarzellen mit unterschiedlichen Donar- und Akzeptorschichten

Zwischenschicht deutlich, es ergibt sich eine fast ideale Kennlinie (Abbildung 4.19 links). Das Abknicken der Kurve kann demnach verhindert werden, womit gleichzeitig der Füllfaktor um 40% auf 0.6 und die Leerlaufspannung um 30% auf -0.91V steigt. Bedingt durch das „inerte“ PEDOT ändert sich die Metallaustrittsarbeit nicht mehr und die Lochinjektion steigt an. Bei der Verwendung von PI2/2 konnte ebenfalls der S-förmige Verlauf der Kennlinie ohne Zwischenschicht verhindert werden (Abbildung 4.19 Mitte). Demnach steigen auch hier der Füllfaktor und die Leerlaufspannung deutlich an. Der Kurzschlussstrom sinkt bei beiden PPV-Derivaten geringfügig. Die Stromdichte reduziert sich durch die Verwendung von PEDOT um fast 30% bei DMO-DO18-PPV und um ca. 15 % beim PI2/2. Die Ergebnisse decken sich mit denen von Song et al. [166], welcher PEDOT-Interlayer am TiO₂/MEH-PPV-System untersucht hat. In der Literatur wurden bei Verwendung von Zwischenschichten unterschiedliche Ergebnisse erzielt. Ravirajan et al. [82] konnten mit einem MEH-PPV-Derivat durch die Verwendung von PEDOT die Stromdichte deutlich erhöhen. Song et al. [166] hingegen zeigten lediglich eine Verdopplung des Füllfaktors an einem MEHPPV-System, bei Stromdichte und Leerlaufspannung wurden keine signifikanten Änderungen festgestellt. Diese Beobachtung deckt sich mit den Untersuchungen von Thakur et al. [144], welcher eine erhöhte Fallendichte an der Grenzfläche Polymer/Au gemessen hat. Diese reduzieren den Füllfaktor, indem sie die Löcher „einfangen“. Wenn die Fallen durch die Zwischenschicht reduziert werden, steigt der Füllfaktor.

Für die P3HTTFT-Proben zeigt der Einsatz von PEDOT eine geringfügig verbesserte Kurvenform bei deutlicher Strom- und Spannungsreduzierung (Abbildung 4.19 rechts). Lu et al. [188] erreichten durch den Einsatz von PEDOT an einem neuen, in situ polymerisiertem P3HT/TiO₂-System eine Verdreifachung der Effizienz [J_{sc} von 0.6 auf 1.27 mA/cm², U_{oc} von 0.4 auf 0.52 V und FF von 20 auf 24 %] und begründen dies mit der Minimierung der Energiebarriere zwischen Gold und Polymer. Dies kann an dem in dieser Arbeit verwendeten System nicht nachvollzogen werden. Eine mögliche Erklärung der hier gezeigten Ergebnisse wäre z.B. eine Stromreduzierung durch einen größeren Widerstand durch die PEDOT-Schicht. Weiterhin scheint der Kontakt zwischen Gold und P3HTTFT aufgrund der chemischen Bildung schon ohne eine PEDOT-Zwischenschicht recht ideal zu sein, was ebenfalls für eine Beeinträchtigung mit PEDOT, bedingt durch Widerstandserhöhung, spricht.

Kapitel 4 Hybride Solarzellen mit unterschiedlichen Donar- und Akzeptorschichten

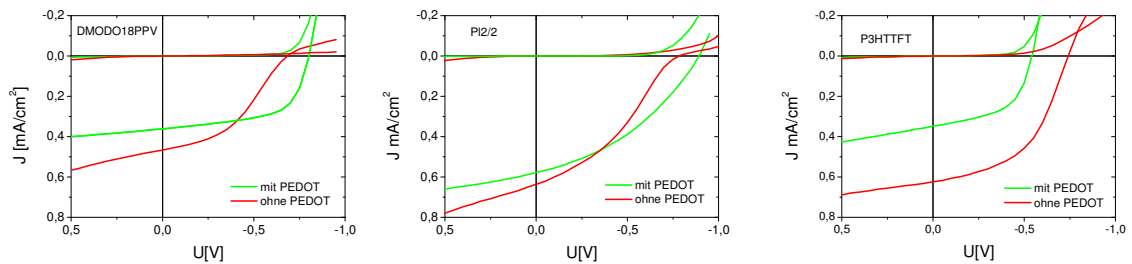


Abbildung 4.19: J-U Charakteristik hybrider Solarzellen mit DMO-DO18-PPV (links), P3HTTFT (rechts) und PI2/2 (Mitte). Die Zellen wurden mit PEDOT (grün) bzw. ohne PEDOT (rot) als Zwischenschicht aufgebaut. Die Polymerschichten bzw. die Polymer/PEDOT-Schichten wurden vor dem Auftragen der Goldelektrode bei 120°C getempert. Die Proben wurden 24 h nach der Präparation mit dem Standardverfahren vermessen.

4.5 Zusammenfassung

Aus dem Vergleich von FTO und ITO in Solarzellen mit TiO₂-Nanopartikeln und DMO-DO18-PPV geht hervor, dass FTO in der zur Verfügung stehenden Qualität keine Alternative zu ITO darstellt. Demnach wurde ausschließlich ITO als Elektrode verwendet. Die Untersuchungen der verschiedenen Titandioxidschichten in hybriden Solarzellen mit DMO-DO18-PPV zeigten, bis auf SgLux, vergleichbare Kurzschlussströme. Die starke Variation der Leerlaufspannung deutet auf ein kompliziertes Grenzflächenverhalten bei den unterschiedlichen Schichten hin. Zusammenfassend wurden die besten Ergebnisse mit den TiO₂-Nanopartikelfilmen erzielt. Alle weiterführenden Arbeiten wurden demzufolge am TiO₂-Nanopartikel-System durchgeführt. Bei der Verwendung der Nanopartikelfilme mit verschiedenen lochleitenden Polymeren wurden deutliche Unterschiede festgestellt. Mit PI2/2 wurden hohe externe Quanteneffizienzen erzielt. Die IPCE-Spektren liefern eine gute Übereinstimmung mit dem Absorptionsspektrum. DMO-DO18-PPV und P3HTTFT zeigen eine deutliche Blauverschiebung zwischen IPCE- und Absorptionsspektrum. Die Korrelation zwischen dem HOMO des Polymers und der Leerlaufspannung stimmt prinzipiell überein. Die Effizienz der PPV-Device wird jedoch durch die vorhandene Energiebarriere und der dadurch bedingten schlechten Lochinjektion beeinträchtigt. Diese resultiert in einen S-förmigen Kennlinienverlauf bei PPV, wohingegen der Kurvenverlauf für P3HTTFT gerade ist. Schlussfolgernd ist die Energetik der hybriden Solarzellen nicht wie erwarten nur vom HOMO/LUMO-Niveaus von Akzeptor und Donator abhängig.

Es konnte weiterhin nachgewiesen werden, dass mit der Verwendung von TiO₂-Schichten aus einem Batch nahezu unabhängig vom Polymer sehr gute

Kapitel 4 Hybride Solarzellen mit unterschiedlichen Donor- und Akzeptorschichten

Vergleichbarkeiten beim Aufbau mehrerer Solarzellen erreicht werden können. Die Vergleichbarkeit bei der Verwendung von TiO_2 -Schichten aus verschiedenen Herstellungsserien mit unterschiedlichen Lagerzeiten hängt stark vom verwendeten Polymer ab. Hier wurde deutlich, dass mit PI2/2 die Abweichungen geringer sind als bei der Verwendung von P3HTTFT, jedoch die Reproduzierbarkeiten insgesamt deutlich unter denen für TiO_2 -Schichten aus einem Batch liegen.

Weiterhin wurde der Einfluss der Polymerschichtdicke untersucht. Hierbei konnte für beide Polymere nachgewiesen werden, dass vor allem die Stromdichte und der Füllfaktor stark schichtdickenabhängig sind. Mit steigender Schichtdicke nimmt die Stromdichte für beide Polymere ab. Die Leerlaufspannung wiederum ist, ebenfalls für beide Polymere, nahezu unabhängig von der Schichtdicke. Durch die intensitätsabhängigen Photostrommessungen und die Darstellung des Photostroms über das interne Feld werden weitere Unterschiede zwischen beiden Polymeren deutlich. Für P3HTTFT ist der Strom abhängig vom internen Feld. Mit steigender Schichtdicke nimmt das interne Feld ab und der Strom sinkt. Aus der Intensitätsabhängigkeit folgt gleichzeitig, dass keine Raumladungen und Transportprobleme auftreten. Weiterhin konnte nachgewiesen werden, dass die Stromerzeugung in dickeren Schichten effektiver ist. Dies folgt aus den größeren Strömen bei gleicher (geringer) Feldstärke für dickere Schichtdicken. Daraus resultiert ebenfalls das Ansteigen der Füllfaktoren mit steigender Schichtdicke. Für das Polymer PI2/2 weisen die intensitätsabhängigen Photostrommessungen und der sinkende Strom bei Zunahme der Schichtdicke und gleichbleibenden internen Feld auf Raumladungen und Probleme beim Ladungstransport für Schichtdicken ab ca. 50 nm, bedingt z.B. durch zu geringe Mobilität, hin. Dies führt zu einer Abnahme des Füllfaktors bei steigender Schichtdicke.

Weiterhin ergeben sich starke Unterschiede zwischen DMO-DO18-PPV und P3HTTFT im Solarzellenverhalten bei Alterung. Die Leerlaufspannung der Solarzellen mit PPV steigt mit der Zeit an, bei dem Thiophen bleibt diese konstant (Kapitel 4.4.3). Auf der anderen Seite wurden drastische Änderungen in den ersten Minuten der Beleuchtung bei P3HTTFT beobachtet, anschließend sind die Zellen sehr stabil. Demzufolge scheint sich die Grenzfläche PPV/Au im Gegensatz zur Thiophen/Au-Grenzfläche nicht so schnell zu stabilisieren. Eine thermische Behandlung nach Anodendeposition (post-annealing) zeigt ebenfalls verschiedene Auswirkungen auf die beiden Polymer-Systeme. Während der Effekt bei PPV äußerst negativ ist, verbessern sich die Solarzelleneigenschaften mit Thiophen deutlich. Eine mögliche Erklärung kann das unterschiedliche Diffusionsverhalten von Gold in die Polymerschicht sein. Bei PPV dringt es offenbar tiefer ein, was durch Tempern noch begünstigt wird und bis zur Ausbildung von Kurzschlüssen führen kann (ohmsche Dunkelströme im Anhang Abbildung 11.23) Beim Thiophen scheint diese Eindiffusion, möglicherweise durch die Ausbildung einer

Kapitel 4 Hybride Solarzellen mit unterschiedlichen Donar- und Akzeptorschichten

Bindung zwischen dem Schwefelatom im Thiophenring und dem Gold, stark unterdrückt zu sein. Die Verwendung von Palladium als Elektrode mit P3HTTFT zeigt trotz der formal geringeren Energiebarriere als bei Verwendung von Gold S-förmige Kennlinien, wie sie auch im PPV-System (mit Au und Pd) auftreten. Das legt die Vermutung nahe, dass sich mit Palladium die Energetik analog zu Gold auf PPV verhält. Das abweichende Verhalten bei P3HTTFT und Gold deutet wiederum auf spezielle Wechselwirkungen zwischen Au und dem Thiophen hin. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Verwendung einer PEDOT-Zwischenschicht die Solarzellen mit PPV-Derivaten stabilisiert. Die Leerlaufspannung und der Füllfaktor können somit deutlich erhöht und der S-förmige Kurvenverlauf verhindert werden. Das P3HTTFT-System zeigt diese Tendenz nicht, hierbei wurde durch den Einsatz von PEDOT die Solarzellenleistung reduziert. Ursache könnte eine signifikante Widerstandserhöhung sein.

Auf Grund dieser Ergebnisse wurde bei den hybriden Solarzellen mit PPV-Derivaten eine PEDOT-Zwischenschicht standardmäßig eingefügt, bei dem P3HTTFT-System wurde darauf verzichtet.

Kapitel 5 Einfluss des Sinterns auf Schichtmorphologie und Solarzellen-Eigenschaften

Die Beschaffenheit der Titandioxidoberfläche sowie dessen Morphologie ist sehr stark von der Sinterung abhängig. Im nachfolgenden Kapitel wird der Einfluss der Sintertemperatur auf die Morphologie sowie die Möglichkeit der UV-Sinterung von TiO₂-Nanopartikelschichten bei Raumtemperatur näher untersucht.

5.1 Sintertemperatur

In dem folgenden Abschnitt wird die Morphologieänderung der Titandioxidschicht durch Temperatureinfluss näher betrachtet und deren Auswirkung auf Solarzellen untersucht.

5.1.1 Charakterisierung der Filme

Zur Identifizierung der Kristallmodifikation der auf ITO gedippten und gesinterten Titandioxidschichten wurden Raman-Spektren der ca. 80 nm dicken Titandioxidschichten aufgenommen. Es war zu überprüfen, ob bei höheren Temperaturen eine mögliche Strukturumwandlung von Anatas zu Rutil stattfindet und sichtbar gemacht werden kann. Die Messungen wurden an einem *LabRam* von *Dilor*, bei $\lambda=457.8$ nm und 12 mW, am Helmholtz-Zentrum Berlin durchgeführt. Die bis 600°C gesinterten TiO₂-Schichten wurden auf ITO beschichtetem Substratglas präpariert. Das ITO wird mittels sputtern auf Float-Glas aufgetragen, welches einem Glas mit variierendem Metalloxidanteil (meist Alkalimetalle) entspricht. Durch diese Metalloxide verändert sich die Polymerisierung des Silicat-Netzwerkes (depolymerisiert), was zu stark ausgeprägten Banden bei 1100, 1000, 950 oder 850cm⁻¹ im Raman-Spektrum führt [189]. Da Float-Glas nicht bis Temperaturen von 900°C beständig ist, wurde für das Tempern bei 900°C die TiO₂-Schicht nach dem gleichen Verfahren auf Quarzglas (ohne ITO) präpariert. Quarzglas besteht aus reinem SiO₂, welches in einem polymerisierten Netzwerk aufgebaut ist. Die charakteristische Raman-Schwingung ist bei 430 cm⁻¹ zu finden [189]. Sie liegt zwischen den Anatas-Moden und ist im Spektrum deutlich zu erkennen. Die unterschiedlichen Substratmaterialien führen zu Unterschieden im

Kapitel 5 Einfluss des Sinterns auf Schichtmorphologie und Solarzellen-Eigenschaften

Untergrund der Spektren. Für die in Abbildung 5.1 gezeigten Spektren wurde die Untergrundmessung an einem ITO beschichtetem Substrat für die bis 600°C gesinterten Schichten subtrahiert.

Bei den Untersuchungen erwiesen sich die Messungen an ungesinterten dünnen Schichten als schwer auswertbar. Bei kurzen Messzeiten kann nicht genügend Signalintensität von den Anatas-Schwingungsmoden detektiert werden und bei längeren Messzeiten überlagern die organischen Bestandteile mit ihren hohen Raman-Intensitäten das Messsignal der Anatas-Schwingungsmoden. Die gesinterten Schichten sind frei von Organik, wodurch die Anatas-Schwingungsmoden schon bei geringen Messzeiten ausreichend detektiert werden können. Die Messzeiten lagen im Bereich von 0.5-4 Stunden. Für die bei 600°C gesinterte Schicht wurde eindeutig die Anatas-Struktur mit ihren Schwingungsmoden 144, 197, 399, 519 und 639 cm^{-1} identifiziert (Abbildung 5.1). Im Gegensatz zum Pulverspektrum (Abbildung 3.7), bei welchem bei 900°C eine vollständige Umwandlung zu Rutil nachgewiesen wurde, wurde auch bei der bei 900°C gesinterten dünnen TiO_2 -Schicht nur die Anatas-Struktur nachgewiesen. Eine Ursache ist sicherlich, dass die hier untersuchten TiO_2 -Schichten mit 80 nm sehr dünn sind. Die Transformation von Anatas zu Rutil beinhaltet ein drastisches Kristall- bzw. Kornwachstum [190], wobei die Oberflächenenergie für Rutil sehr viel höher ist als bei der Anatas-Modifikation [191]. Weiterhin werden der temperaturabhängige Transformationsanteil sowie die Transformationsrate von der Sinterzeit und von der Partikelgröße des Anatas-Ausgangsmaterials bestimmt [191]. Daher ist für die Phasenumwandlung in dünnen Schichten mit entsprechend geringem Volumen und großer Oberfläche ein größerer Energieeintrag notwendig.

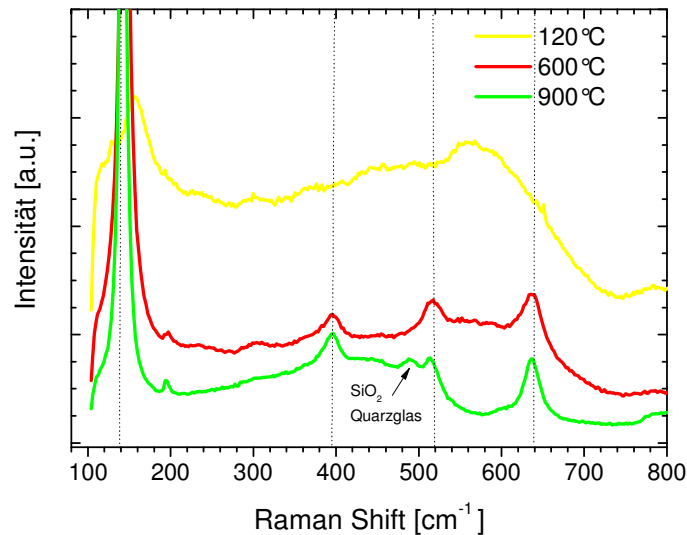


Abbildung 5.1: Raman-Spektren der bei verschiedenen Temperaturen gesinterten TiO₂-Schichten, wobei die ungesinterte, lediglich bei 120°C getrocknete Schicht (gelb) und die bei 600°C (rot) gesinterte Schicht auf mit SiO₂ passiviertem und ITO beschichtetem Float-Glas (Kalk-Natronglas) und die bei 900°C (grün) gesinterte Probe auf temperaturstabilem Quarzglas (ohne ITO) präpariert wurden. Die charakteristischen Raman-aktiven Schwingungsmoden liegen für die Anatas-Struktur bei 144, 197, 399, 519 und 639 cm⁻¹ und für Rutil 230, 447 und 612 cm⁻¹. In den Spektren der bei 600°C und 900°C gesinterten Proben sind deutlich die Schwingungsmoden der Anatas-Modifikation zu erkennen. Bei der ungesinterten Schicht überlagern die Schwingungsmoden der noch vorhandenen Organik die Schwingungsmoden des Titandioxides.

In der Literatur lassen sich Untersuchungen an 2 µm dicken TiO₂-Nanotube-Schichten aus dem Bereich der Farbstoff-Solarzellen finden, an welchen bei 600°C eine beginnende Umwandlung von Anatas zu Rutil nachgewiesen werden konnte [192]. Auch Untersuchungen zum Einfluss der Sintertemperatur auf Titandioxidschichten aus dem Sol-Gel-Verfahren für Farbstoffzellen, welche eine Dicke im µm-Bereich aufweisen, wurden bei 600°C Sintertemperatur sowohl Anatas als auch Rutil gemessen [193]. In dünnen 250 nm TiO₂-Schichten konnte keine Umwandlung von Anatas zu Rutil ermittelt werden, jedoch eine Verringerung des Porendurchmessers bei 600°C [101]. Auch konnte gezeigt werden, dass eine Dotierung zur späteren Umwandlung von Anatas zu Rutil führt [194].

Für die in dieser Arbeit verwendeten TiO₂-Schichten kann bei den verwendeten Temperaturen (bis 600°C) eine Phasenumwandlung der Titandioxidschichten von Anatas zu Rutil ausgeschlossen werden.

Kapitel 5 Einfluss des Sinterns auf Schichtmorphologie und Solarzellen-Eigenschaften

In weiteren Untersuchungen wurde die Mobilität der bei verschiedenen Temperaturen gesinterten TiO₂-Schichten gemessen. Die mittels Injection-CELIV⁴⁷ [195] erhaltenen Mobilitäten steigen mit der Sintertemperatur deutlich an, was auf eine Verbesserung des Interpartikel-Kontakts hindeutet. Die Mobilität für eine bei 450°C gesinterte Probe liegt bei ca. $0.7 \cdot 10^{-5}$ cm²/Vs und steigt bei einer Sintertemperatur von 550°C auf $\sim 1.5 \cdot 10^{-5}$ cm²/Vs und bei 600°C auf $\sim 2.8 \cdot 10^{-5}$ cm²/Vs [196]. Damit liegt die Mobilität in diesen aus ca. 5 nm großen nanokristallinen TiO₂-Partikeln aufgebauten Filmen deutlich unter den Werten für ein- und polykristalline Schichten. Für TiO₂ in der Anatas-Struktur wird in der Literatur die Mobilität mit ~ 10 cm²/Vs angegeben [13, 197].

Zum Abbilden der Schichtmorphologie wurden Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen an einem *ULTRApplus* der Firma *Zeiss* in deren Applikationslabor in Oberkochen aufgenommen. Die Titandioxidschichten wurden auf einem vollflächig mit ITO beschichteten Glas via Dippen präpariert und bei 300°C, 500°C und 600°C jeweils 1 Stunde gesintert. Die dabei entstandenen temperaturabhängigen Änderungen der Morphologie können sehr gut durch die REM-Aufnahmen (siehe Abbildung 5.2) sichtbar gemacht werden. Die Oberfläche der ca. 80 nm dicken TiO₂-Schichten wird mit steigender Temperatur strukturierter. Die Strukturen bei 600°C liegen in der Größenordnung 10-20 nm. Im Querschnitt ist diese Strukturierung ebenfalls sichtbar. Der bei 300°C präparierte TiO₂-Film zeigt eine schwammartige Morphologie. Mit steigender Temperatur nimmt die Porosität der Schicht deutlich zu. Dies wird besonders im Querschnitt der bei 600°C gesinterten TiO₂-Schicht deutlich. Die Schicht besteht aus nahezu kugelförmigen Partikeln und weist eine mesoporöse Struktur auf. Analoge temperaturabhängige Morphologieänderungen wurden in der Literatur für Farbstoffzellen ebenfalls gefunden [108, 193]. Die Ergebnisse der REM-Aufnahmen decken sich mit den Untersuchungen der Gas-Sorptionsmessung, bei welcher für das bis 500°C gesinterte pulverförmige Material eine Porosität mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 7-10 nm ermittelt wurde, während das ungesinterte Material eher unporös erschien (Kapitel 3.2.1.4, Seite 34 sowie Tabelle 13). Der bei 500°C gesinterte Film weist eine geringfügig höhere Porosität als der bei 300°C gesinterte Film auf (Abbildung 5.2). Mit Hilfe der Raman- und der FT-IR-Spektren konnte die Kristallinität der gesinterten und ungesinterten Schichten nachgewiesen werden (Abbildung 11.19 im Anhang und Abbildung 5.1). Demzufolge ist die Veränderung der Morphologie wahrscheinlich mit der Entfernung der organischen Reste zu erklären, welche bei geringen Temperaturen die einzelnen TiO₂-Partikel umgeben und somit die Zwischenräume „verschließen“ (Abbildung 3.3). Die temperaturabhängige Veränderung der Schichtzusammensetzung wurde durch die Ermittlung des Massenverlustes bei der

⁴⁷ Charge extraction with linearly increasing voltage – Beweglichkeitsmessung.

Kapitel 5 Einfluss des Sinterns auf Schichtmorphologie und Solarzellen-Eigenschaften

Thermogravimetrischen Analyse nachgewiesen (Abbildung 3.8). Nach der Entfernung der Organik bis $\sim 450^{\circ}\text{C}$ kommt es zur Verdichtung der einzelnen Partikel.

Der Sinterprozess erfolgt in Form von Festphasensintern, d.h. Sintern ohne Ausbildung einer flüssigen Phase. Der Sintervorgang läuft in drei Stadien ab, während derer sich die Porosität und das Volumen deutlich verändern. Im ersten Stadium, dem Anfangsstadium, erfolgt lediglich ein Volumenschwund kleiner 5 %, die Zahl der Poren bleibt konstant und die Körner ändern sich mit Ausnahme einer beginnenden Halsbildung nicht. Im Zwischenstadium geht das Wachstum der Sinterhalse weiter (siehe Abbildung 5.2, 600°C) und es beginnt die Annäherung der Körner durch Diffusion (Oberflächen- und Volumendiffusion). Die Poren nehmen in ihrer Zahl ab, wobei durch Porenvereinigung auch größere und einzelne isolierte Poren entstehen können. Das Gefüge besteht nun aus vielen, in ihrer Form noch erkennbaren Körnern, die von einem Netz kanalförmiger Poren durchzogen sind. Im Zwischenstadium kann die Verdichtung bis zu 95 % betragen. Im Endstadium beginnt das Kristallwachstum, wobei sich die Grenzen im Gefüge verschieben (Grenzflächendiffusion) und es damit zum Übergang von der offenen zur geschlossenen Porosität kommt [43, 198-209].

Die REM-Aufnahmen zeigen, dass die Sinterung bis 600°C dem Anfangs- bzw. beginnenden Zwischenstadium zuzuschreiben ist. Das Gefüge ist gekennzeichnet durch eine Verknüpfung der Pulverteilchen über Sinterhalse, Kontaktpunkte haben sich zu kleinen Kontaktflächen erweitert. Die Teilchen bilden die typischen kettenförmigen Koordinationen bzw. lokal bereits eng zusammengelagerte Cluster, die von größeren Hohlräumen umgeben sind (600°C Abbildung 5.2). Eine teilweise Verschiebung der Korngrenzen hat schon stattgefunden, die Poren haben sich an einigen Stellen zu größeren kanalförmigen Poren vereinigt und bilden sogenannte Teilchenkette, während sie an anderer Stelle fast verschwinden. Der Übergang zur geschlossenen Porosität hat jedoch noch nicht begonnen. Eine Vergrößerung der Poren durch Temperatursteigerung von 300 auf 600°C ist deutlich in den Detail-Aufnahmen in Abbildung 5.3 zu erkennen und wird durch Gassorptionsmessung am Pulver bestätigt, bei welcher die Porengröße von ~ 7 nm bei 400°C auf durchschnittlich 12.5 nm bei 600°C steigt, wobei die Porengrößenverteilung für 600°C stark streut und auch größere Porendurchmesser gefunden wurden.

Kapitel 5 Einfluss des Sinterns auf Schichtmorphologie und Solarzellen-Eigenschaften

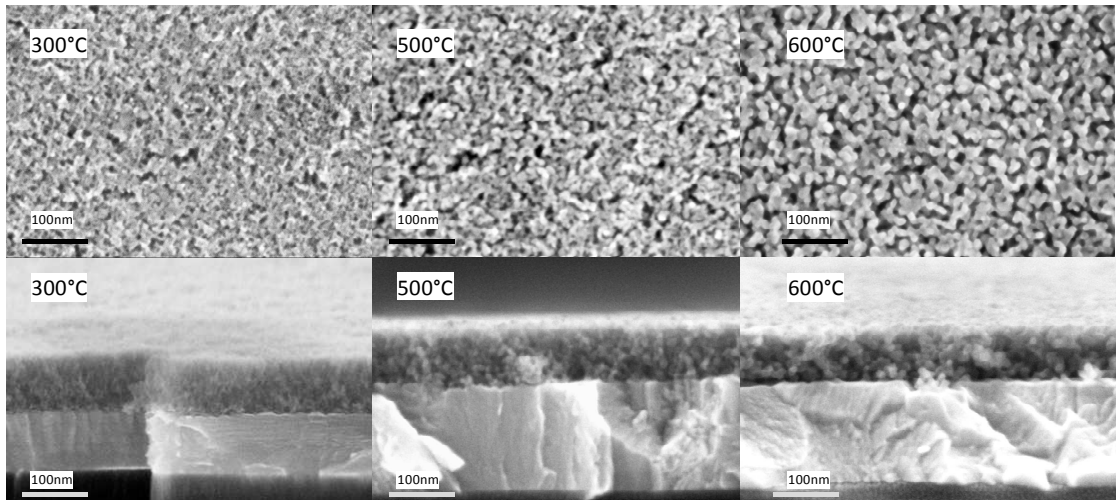


Abbildung 5.2: REM-Aufnahmen der Oberfläche und des Querschnittes von TiO_2 -Schichten, welche bei 300°C, 500°C und 600°C getempert wurden. Das Titandioxid wurde auf ITO abgeschieden, welches im Querschnitt hellgrau erscheint. Die Änderung der Morphologie mit steigender Temperatur ist deutlich zu erkennen. Sie ändert sich mit steigender Sintertemperatur von schaumartig zu poröserer, deutlich ausgeprägter Struktur.

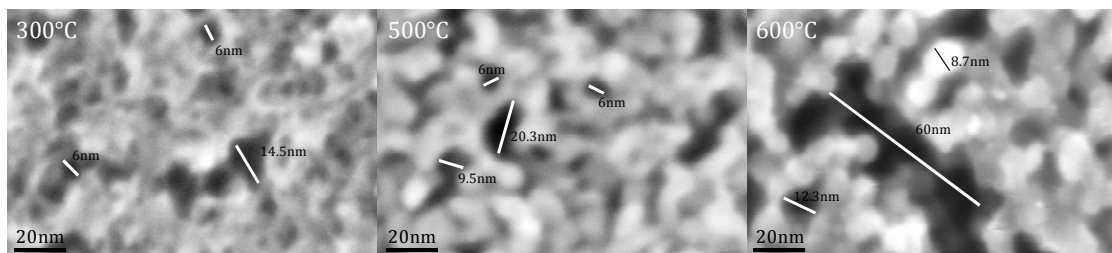


Abbildung 5.3: In den Detail-Aufnahmen wird die unterschiedliche Porosität der verschiedenen gesinterten Schichten deutlich. Die Porengröße bei 300°C liegt zwischen 5 und 15 nm und nimmt mit steigender Sintertemperatur zu. Im bei 600°C gesintertem Film liegen die Poren z.T. im makroporösen Bereich, also größer 50 nm. Der bei 300°C gesinterte Film enthält noch sehr viel Organik. Es ist zu beachten, dass diese während der REM-Messung abgebaut wird und der Film somit poröser erscheint, als er ist.

Die Veränderung der Porosität wird auch durch den temperaturabhängigen Verlauf des Brechungsindex sichtbar (Abbildung 5.4). Demnach nimmt der Brechungsindex bis 450°C ab und steigt anschließend stetig an. Bei der ellipsometrischen Bestimmung des Brechungsindex der TiO_2 -Schichten ist jedoch auch die Streuung der Proben, bedingt durch die strukturierte Oberfläche, zu beachten, sodass der Fehlerbalken⁴⁸ vor allem für die unregelmäßig strukturierten Oberflächen bei 300-400°C sowie bei 600°C recht groß wird. Dem Brechungsindex gegenüber gestellt weist die spez. Oberfläche des bei

⁴⁸ Ermittelt aus vier Messreihen mit Schichtdickenvariation von 30-200 nm.

Kapitel 5 Einfluss des Sinterns auf Schichtmorphologie und Solarzellen-Eigenschaften

verschiedenen Temperaturen gesinterte TiO_2 -Pulver einen umgekehrten Verlauf auf, sie nimmt bis 400°C zu und anschließend bis 600°C stark ab (Abbildung 5.4 rechts). Die spez. Oberfläche wurde mittels BET-Analyse aus den Adsorptions- und Desorptionskurven der Gassorptionsmessung bestimmt (Abbildung 5.4 links). Die Messung wurde an der Universität Gießen an einem „Autosorb-6“ der Firma Quantrochrome durchgeführt, wobei die Proben ab 200°C Sintertertemperatur zuvor bei 120°C ausgeheizt wurden. Eine ungesinterte und nicht ausgeheizt Probe zeigte dieselben Werte der Gassorptionsmessung zuvor beim HZB Berlin (Abbildung 3.9), $\sim 120 \text{ m}^2/\text{g}$ und keine auswertbare Hysterese (nicht gezeigt). An Hand der Kurvenverläufe für die verschiedenen gesinterten Pulver wird deutlich, dass die Auswertung bezüglich der Porengröße für das bei 200°C und 300°C gesinterte TiO_2 -Pulver nicht möglich ist, da keine eindeutige Hysterese zwischen Adsorptions- und Desorptionskurve entsteht. Für das bei 400 - 600°C gesinterte Material entsprechen die Kurvenverläufe dem Typ IV (Details siehe Anhang I Kapitel VII), woraus sich eine Mesoporesität ableiten lässt. Deutlich wird auch, dass das bei 600°C gesinterte TiO_2 eine sehr geringe spez. Oberfläche von $40 \text{ m}^2/\text{g}$ und eine Vergrößerung des Porendurchmessers auf durchschnittlich 12.5 nm , gegenüber $\sim 7 \text{ nm}$ bei 400°C , aufweist. Die Porengröße wurde mit der BJH-Analyse am vorletzten Adsorptionspunkt bestimmt, wobei für die Berechnung zylindrische Poren angenommen wurden. Ein Vergleich der temperaturabhängigen Porengröße mit Literaturwerten ist in Tabelle 13, Abschnitt 5.1.2 dargestellt.

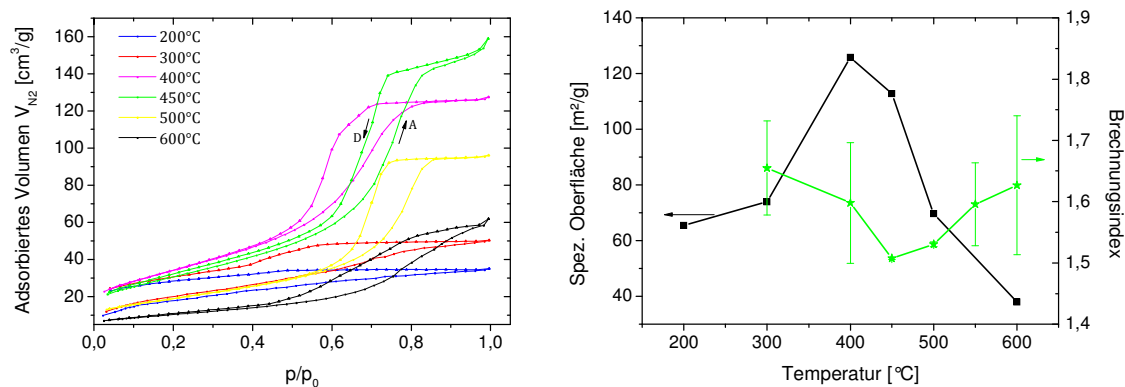


Abbildung 5.4: Links: Adsorptions- und Desorptionskurven der Gassorptionsmessung zur Bestimmung der spez. Oberfläche sowie der Porengröße für bei verschiedenen Temperaturen gesintertes TiO_2 -Nanopartikelpulver. Rechts: Temperaturabhängiger Verlauf der spez. Oberfläche (am Pulver bestimmt) und des Brechungsindex der TiO_2 -Nanopartikel-Filme. Für den Brechungsindex ist der Fehlerbalken, bestimmt aus mehreren Proben mit Schichtdicken zwischen 30 und 200 nm, für die einzelnen Temperaturen dargestellt.

Kapitel 5 Einfluss des Sinterns auf Schichtmorphologie und Solarzellen-Eigenschaften

5.1.2 Solarzellen

Aus den bei verschiedenen Temperaturen gesinterten Titandioxidschichten wurden Solarzellen mit verschiedenen Donator-Polymeren (DMO-DO18-PPV, PI2/2 und P3HTTFT) präpariert. Für die unterschiedlichen Sintertemperaturen ergaben sich eindeutige, nahezu polymerunabhängige Ergebnisse. Somit kann ein direkter Einfluss der Sintertemperatur auf die Solarzellenperformance nachgewiesen werden. Im Folgenden soll lediglich auf die hybriden Solarzellen mit PI2/2 als Donator-Polymer eingegangen werden. Die Ergebnisse mit PI2/2 sind nahezu identisch mit den Polymeren DMO-DO18-PPV und P3HTTFT. Die gesinterten Schichten wurden nach 3 tägiger Lagerung in der Glovebox mit Polymer beschichte, eine PEDOT:PSS Zwischenschicht aufgetragen und die Zellen mit einer Gold-Elektrode komplettiert. Die Schichtdicke der PI2/2-Schicht betrug für alle Proben 50 nm. Die in Abbildung 5.5 dargestellten J - U -Charakteristiken wurden 5 Tage nach der Präparation sowie nach 6-monatiger Lagerung gemessen. In Tabelle 12 sind die dazugehörigen Leistungsdaten gezeigt.

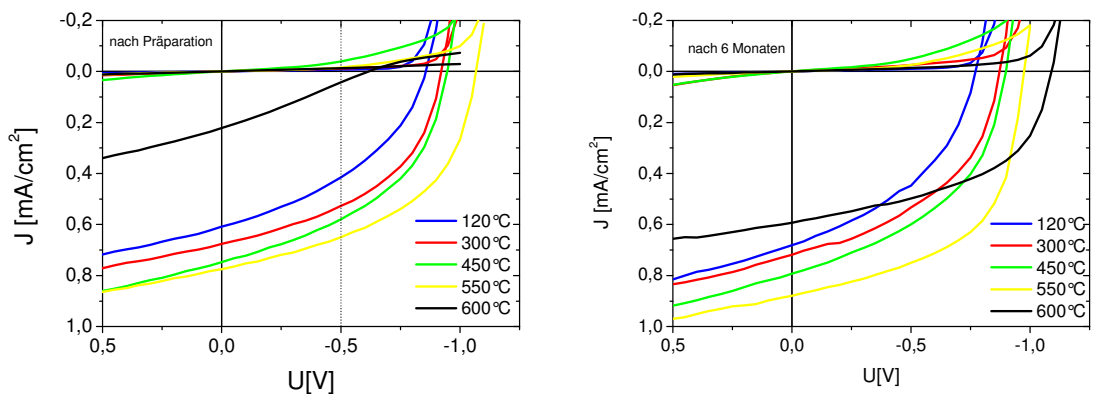


Abbildung 5.5: Strom- Spannungscharakteristik der Solarzellen [ITO/TiO₂/PI2/2_{50 nm}/PEDOT/Au] mit unterschiedlich gesinterten Titandioxidschichten 5 Tage nach der Präparation (links) und nach 6-monatiger Lagerung (rechts).

Kapitel 5 Einfluss des Sinterns auf Schichtmorphologie und Solarzellen-Eigenschaften

Tabelle 12: Leistungskenndaten der Solarzellen [ITO/TiO₂/PI2/2_{50nm}/PEDOT/Au] mit unterschiedlich gesinterten Titandioxidschichten 5 Tage nach der Präparation (erster Wert) und nach 6-monatiger Lagerung (zweiter Wert).

Sintertemperatur TiO ₂	U _{oc} [V]	J _{sc} [mA/cm ²]	Füllfaktor [%]	ECE [%]
120°C	-0.83/-0.77	0.65/0.68	43/43	0.24/0.21
300°C	-0.91/-0.87	0.75/0.72	51/45	0.35/0.27
450°C	-0.97/-0.93	0.76/0.84	48/42	0.36/0.31
550°C	-1.07/-0.99	0.8/0.88	53/55	0.46/0.45
600°C	-0.61/-1.1	0.22/0.59	23/50	0.04/0.31

Nach der Präparation weisen die Solarzellen mit Titandioxidschichten, welche bei Temperaturen bis 550°C gesintert wurden, eine geringfügige Temperaturabhängigkeit auf, wobei die Effizienz der Solarzellen mit steigender Sintertemperatur der TiO₂-Schicht zunimmt. Dieses Verhalten lässt sich damit begründen, dass die Ladungstrennung bzw. der Transport durch die bei niedrigen Sintertemperaturen noch im TiO₂ vorhandene Organik sowie die beginnende Morphologieänderung der TiO₂-Schicht mit steigenden Sintertemperaturen beeinflusst werden. Je weniger Restorganik vorhanden ist und je poröser die Titandioxidschicht wird, desto besser wird die Solarzellencharakteristik. Die starke Änderung der Leerlaufspannung deutet weiterhin auf eine Veränderung der Energetik an der Grenzfläche ITO/TiO₂ oder im TiO₂ selbst hin.

Die Probe mit bei 600°C gesintertem TiO₂ zeigt nach der Präparation ein deutlich abweichendes Verhalten. Kurzschlussstrom und Leerlaufspannung liegen mit -0.61 V und 0.22 mA/cm² deutlich unter den Kennwerten der Solarzellen mit bei tieferen Temperaturen gesintertem TiO₂. Trotz der Verwendung einer PEDOT-Zwischenschicht knickt bei dieser Probe die Kurve beim Erreichen der Leerlaufspannung ab. Nach 6-monatiger Lagerzeit in der Glovebox verändert sich das Verhalten der Solarzelle mit dem bei 600°C gesintertem TiO₂ drastisch. Der Kennlinienverlauf entspricht dem der Solarzellen mit bei tieferen Temperaturen gesinterten Schichten, das Abknicken tritt nicht mehr auf. Die Stromdichte liegt mit 0.59 mA/cm² unter den Solarzellen mit dem bei tieferen Temperaturen gesintertem TiO₂, die Leerlaufspannung ist mit -1.1 V jedoch höher. Für die Sintertemperaturen bis 550°C zeigt sich kein Effekt der Lagerzeit auf das Solarzellenverhalten (Abbildung 5.6). Dieses auch mit den anderen Polymeren

Kapitel 5 Einfluss des Sinterns auf Schichtmorphologie und Solarzellen-Eigenschaften

gefundenen Verhalten zeigt deutlich, dass die Effekte ausschließlich eine Folge der unterschiedlichen Morphologien bzw. Beschaffenheiten der TiO₂-Schichten sind.

In der Literatur sind ähnliche Untersuchungen und Ergebnisse mit Farbstoffzellen zu finden. Lancelle-Beltran et al. [101] erzielten eine Leistungssteigerung bei Erhöhung der Sintertemperatur von 450°C bis 550°C und deutlich schlechtere Stromdichten bei einer Sinterung mit 600°C. Auch Jo et al. [193] konnten einen Zusammenhang zwischen Sintertemperatur und Solarzellenleistungen nachweisen, jedoch ermittelten Jo et al. für 400°C die höchste Effizienz, welche dann bei Sintertemperaturen bis 800°C stetig abnahm. Hierbei wurde schon bei 600°C ein geringer Anteil an Rutil in der deutlich dickeren TiO₂-Schicht gemessen. Weiterhin sind in der Literatur auch Daten veröffentlicht, die eine Leistungssteigerung von Farbstoffzellen bedingt durch die Sinterung von 600°C im Vergleich mit 450°C erzielen [64].

Eine Möglichkeit für die geringe Leistung der bei 600°C gesinterten Titandioxidschicht nach der Präparation könnte die starke Verdichtung und Isolierung der einzelnen Partikel sowie die dadurch entstehenden Hohlräume sein. Bei vergleichbaren Ergebnissen aus dem Bereich der Farbstoffzellen werden hauptsächlich die Veränderung der Porengröße und die damit veränderte freie Oberfläche als Ursache angeführt. Laut Lancelle-Beltran et al. [101] ergeben sich die in Tabelle 13 dargestellten temperaturabhängigen Änderungen der Porengröße und der Oberfläche eines 250 nm dicken TiO₂-Films. Die ermittelten temperaturabhängigen Änderungen decken sich mit den Analyseergebnissen des hier verwendeten Materials, somit nimmt die spez. Oberfläche mit steigender Temperatur sehr stark ab. Die mittels Sintern bei 600°C entstandene Struktur könnte dazu führen, dass das Polymer anders als bei den bei geringeren Temperaturen gesinterten Schichten in das TiO₂ eindringt. Somit führt die Porenvergrößerung zum besseren Infiltrieren der Polymerschicht in die bei 600°C gesinterte Titandioxidschicht, die geringe spez. Oberfläche reduziert die aktive Grenzfläche jedoch deutlich. Auch kann eine reversible oder auch irreversible temperaturabhängige Veränderung der ITO-Elektrode nicht vollständig ausgeschlossen werden.

Kapitel 5 Einfluss des Sinterns auf Schichtmorphologie und Solarzellen-Eigenschaften

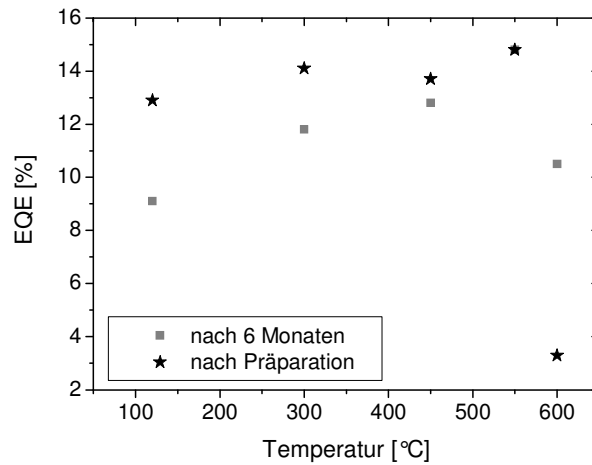


Abbildung 5.6: Sinter temperaturabhängige Effizienz der hybriden Solarzellen [ITO/TiO₂/PI2/2/PEDOT/Au] nach der Präparation (rote Dreiecke) und nach 6 monatiger Lagerung (grüne Vierecke).

Tabelle 13: Parameter mesoporöser TiO₂-Filme (250 nm), welche bei verschiedenen Temperaturen gesintert wurden [101] sowie die in dieser Arbeit verwendeten TiO₂-Nanopartikel, wobei die spez. Oberfläche sowie die Porengröße am Pulver durch die BET bzw. BJH-Methode bestimmt wurde.

Sinter-Temperatur [°C]	TiO ₂ -Filme (250nm) Lancelle-Beltran et al.		TiO ₂ -Nanopartikel-Pulver (diese Arbeit)	
	Porengröße in Längs- und Querrichtung [nm]	Spez. Oberfläche [m ² /cm ³]	Porengröße [nm]	Spez. Oberfläche [m ² /cm ³]
300	-	-	-	74
350	3.9/2.0	493	-	-
400	-	-	6.9	126
450	8.8/3.5	251	9.0	113
550	14/5.9	173	-	-
500	-	-	10.1	70
600	8.5/4.5	168	12.5	38

5.1.3 Intensitätsabhängige Photostrommessung

Um die Mechanismen, die zu dem deutlich schlechteren Bauteilverhalten der bei 600°C gesinterten TiO₂-Schicht führen, besser zu verstehen, wurden intensitätsabhängige Photostromexperimente durchgeführt. Die Ergebnisse der intensitätsabhängigen Photostrommessungen sind in Abbildung 5.7 dargestellt. Für die Solarzelle mit der bei 550°C gesinterten Schicht ändert sich die Kennlinie bei Reduktion der Lichtintensität kaum, was zu einer fast linearen Steigungen von ~ 0.85 im $\log J$ - $\log P$ -Plot führt. Ausgewertet wurden die drei markanten Punkte der Kennlinie bei 0.95 V, 0 V und -0.5 V für jede Lichtintensität. Der $\log J$ - $\log P$ -Plot weist jeweils einen nahezu identischen Verlauf auf. Die bei tieferen Temperaturen gesinterten Schichten weisen untereinander ähnliches Verhalten auf, welches sich auch nach längerer Lagerung nicht ändert. Die Steigungen kleiner 1 weisen auf Raumladungseffekte und leichte Rekombinationen hin, welche jedoch nicht der limitierende Faktor für die bis 550°C gesinterten TiO₂-Schichten zu sein scheint. Die getrennten Ladungsträger können größtenteils extrahiert werden. Die kontinuierliche und leicht sublineare Intensitätsabhängigkeit wurde im Kapitel 4.4.2 ausführlich diskutiert.

Die Kennlinien der bei 600°C gesinterten Schicht weisen einen andersartigen Verlauf auf, wobei zwei Abweichungen auftreten. Zum einen hängt der Photostrom sehr stark von der angelegten Spannung ab, was in kleinen Füllfaktoren resultiert. Zum anderen tritt eine deutliche Zweiteilung im intensitätsabhängigen Verlauf bei einer angelegten Spannung nahe der Leerlaufspannung auf. Bei kleinen Intensitäten ist der Verlauf nahezu linear mit Steigungen um 1 und für hohe Intensitäten deutlich sublinear. Dies deutet auf signifikante bimolekulare Rekombination bei hohen Intensitäten und kleinen internen Feldern hin. Die Ströme sind bei -0.5 V um den Faktor 10 kleiner als für die 550°C gesinterte Schicht und die Kennlinie knickt beim Erreichen der Leerlaufspannung ab. Das deutet ebenfalls auf eine beeinträchtigte Ladungsträgererzeugung hin.

Nach der Lagerung gleicht sich das Verhalten der bei 600°C gesinterten TiO₂-Schicht dem bei tieferen Temperaturen gesinterten TiO₂-Schichten an (Abbildung 5.8). Alle Temperaturen zeigen bei den intensitätsabhängigen Photostrommessungen nach der Lagerung eine nahezu lineare Abhängigkeit des Photostroms von der Bestrahlungsstärke. Der Strom der bei 600°C gesinterten Schicht bleibt weiterhin unter den Zellen mit der bis 550°C gesinterten Schichten. Daraus lässt sich schließen, dass nach längerer Lagerung der Zellen annäherungsweise keine Rekombination der generierten Ladungsträger auftritt.

Kapitel 5 Einfluss des Sinterns auf Schichtmorphologie und Solarzellen-Eigenschaften

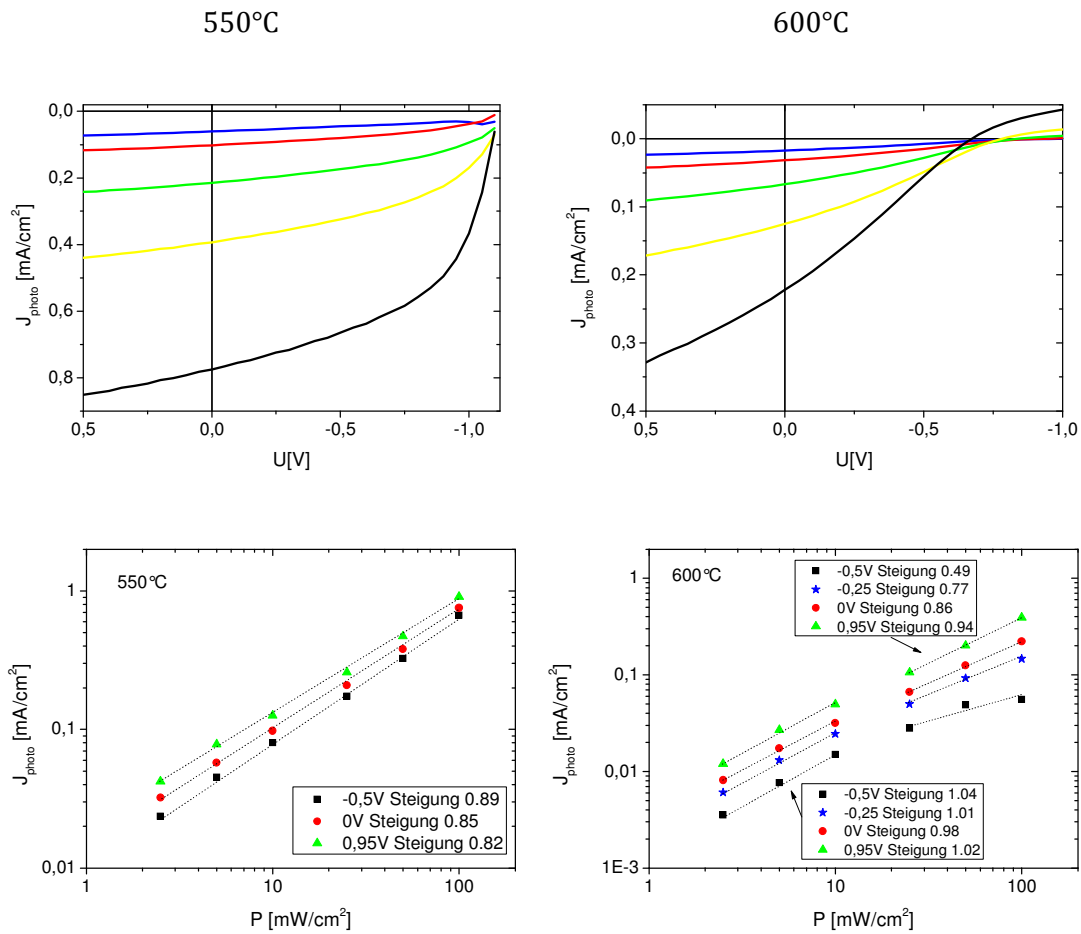


Abbildung 5.7: Intensitätsabhängige Photostrommessung für Solarzellen [ITO/TiO₂/PI2/2_{50nm}/PEDOT/Au]. Die Titandioxidschicht wurde bei 550°C bzw. bei 600°C gesintert. 5 Tage nach der Präparation weist die bei 600°C gesinterte Probe einen deutlich geringeren Strom und im Bereich hohen Intensitäten einen von der bei 550°C gesinterten Probe abweichenden Verlauf des Photostroms als Funktion der Intensität auf.

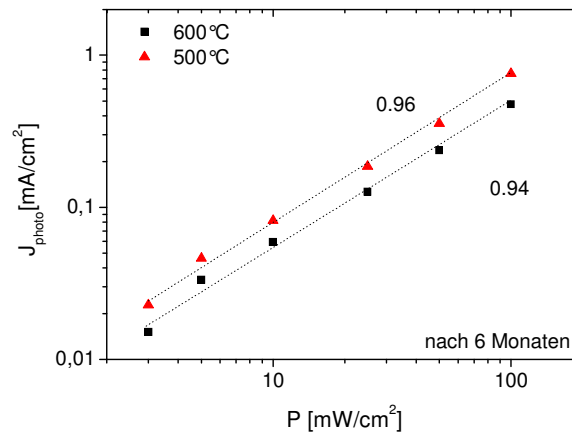


Abbildung 5.8: Intensitätsabhängige Photostrommessung für Solarzellen [ITO/TiO₂/PI2/2_{50nm}/PEDOT/Au] nach einer 6-monatigen Lagerung.

5.1.4 Stationäre und zeitaufgelöste Photolumineszenz

Die Messungen und Auswertung der stationären und zeitaufgelösten PL sind in Zusammenarbeit mit Beate Reinhold entstanden.

Die grundlegenden Prozesse, die die Effizienz und Lebensdauer der Photolumineszenz bestimmen, sind der strahlende Zerfall der photogenerierten Exzitonen innerhalb der Polymerschicht in Konkurrenz zur Exzitonen-Trennung an der Grenzfläche Polymer/TiO₂. Dabei führt die Exzitonendissoziation zur Reduktion der absoluten PL-Intensität und der PL-Lebensdauer.

Zur näheren Untersuchung der Polymerinfiltration in die TiO₂-Schicht wurden die Veränderungen der stationären PL-Intensität und die Entwicklung der PL-Lebensdauer in Abhängigkeit von der Polymerschichtdicke untersucht. Die Schichtdicken wurden mit AFM und Dektak auf Glas bestimmt. Bei der stationären PL wird durch die Aufnahme der PL-Spektren des Polymerfilms auf Glas und des Zweischichtsystems (TiO₂/Polymer) die Fluoreszenzauslöschung (engl.: Quenchen) berechnet [80]. Die absolute PL von Polymer auf TiO₂ wurde z.B. von Mani et al. [210] benutzt, um Diffusionslängen von Exzitonen zu messen. Untersuchungen zum Exziton Quenching an PPV-Derivaten mittels zeitaufgelöster PL wurden ebenfalls von Mikhnenko et al. [211] beschrieben. Hierfür wird die Intensität des PL-Spektrums über die Wellenlänge (465-650 nm für das Polymer PI2/2) integriert und das Quenchen wie folgt berechnet:

$$\text{Quenching} [\%] = \frac{\int_{465\text{nm}}^{650\text{nm}} \text{Intensität}_{\text{Polymer}} - \int_{465\text{nm}}^{650\text{nm}} \text{Intensität}_{\text{Bilayer}}}{\int_{465\text{nm}}^{650\text{nm}} \text{Intensität}_{\text{Polymer}}} \cdot 100$$

Mit der Annahme, dass für ein nahezu 100 % Quenching das Polymer stark in die TiO₂-Schicht penetriert und somit die im Polymer erzeugten Exzitonen nahezu vollständig an der Grenzfläche TiO₂/Polymer getrennt werden, kann über die Variation der Polymerschichtdicke indirekt die effektive Eindringtiefe ermittelt werden. Demnach ist beim Auftragen des prozentualen Quenchens über die Schichtdicke bei einem quasi-Zweischichtsystem ein schneller exponentieller Abfall von kleinen zu großen Schichtdicken zu erwarten, welcher durch die Exzitonendiffusionslänge im Polymer charakterisiert ist. Im Falle einer kompletten Durchdringung ist hingegen ein nahezu 100 % Quenching über den gesamten Schichtdickenbereich zu beobachten. Eine teilweise Durchdringung resultiert in einem verschmiertem Stufenverhalten zwischen dem exponentiellen Abfall mit steigender Schichtdicke und dem von der Schichtdicke unabhängigen Quenching. Es gilt zu beachten, dass die Experimente der stationären PL z.T. fehlerbehaftet sind, da sowohl die absorbierte Lichtleistung als auch die im Detektor nachgewiesenen PL durch Interferenz und Streuung innerhalb der Probe stark beeinflusst werden.

Die PL-Spektren der verkapselten Pl2/2-Proben wurden an einem Fluorolog-3 Spectrofluorometer der Firma *Horiba Jobin Yvon* aufgenommen. In Abbildung 5.9 links ist die Abnahme des Quenchings mit zunehmender Polymerschichtdicke für die bei verschiedenen Temperaturen gesinterten TiO₂-Schichten dargestellt. Dabei wird der Unterschied zwischen der bei 600°C und den bei tieferen Temperaturen gesinterten TiO₂-Schichten deutlich. Für die bis 550°C gesinterten Schichten nimmt das Quenching bis ca. 80 nm kontinuierlich ab. Für die bei 600°C gesinterte TiO₂-Schicht ergibt sich über den gesamten Schichtdickenbereich ein sehr effizientes Quenching mit Effizienzen um 80 und 90 %. Dies lässt sich mit der Morphologie der Oberfläche erklären (Abbildung 5.2). Das Polymer kann offenbar durch die poröse Struktur besser, nahezu komplett, in die TiO₂-Schicht eindringen und bildet somit eine größere Grenzfläche TiO₂/Polymer als die bei tieferen Temperaturen gesinterten Schichten.

Bei der Untersuchung des Schichtsystems TiO₂/Polymer mittels zeitaufgelöster Photolumineszenz kann der Einfluss von Streuung und Reflektion minimiert und mögliche Fehler, vor allem bei kleinen Schichtdicken, z.B. durch Interferenzen, nahezu ausgeschlossen werden. In der Literatur finden sich Untersuchungen zur Ladungsträgerdynamik [212] und zum Elektronentransfer [213] an TiO₂ mit

Kapitel 5 Einfluss des Sinterns auf Schichtmorphologie und Solarzellen-Eigenschaften

zeitaufgelöster PL. Die hier verwendete Methode der zeitaufgelösten Photolumineszenzmessung ist die TCSPC (Time-correlated single photon counting). Die TCSPC misst die Zeit, in der ein einzelnes emittiertes Photon nach Anregung der Probe durch einen kurzen Laserimpuls detektiert wird. Die Verteilung der Ankunftszeiten für die einzelnen Photonen repräsentiert die Abklingzeit der PL-Intensität der Probe [214]. Dabei ergibt die vielfach wiederholte Messung der exponentiellen kurzen Abklingzeiten durch Aufsummierung die Abklingkurve.

Die verkapselten Proben wurden bei einer Anregungswellenlänge von 470 nm (Lasodiode von *Picoquant* mit ~80 ps) mit einem 16-Kanal-Photomultiplier der Firma *Becker&Hickl* detektiert. Der Messbereich der Detektion lag zwischen 500 und 687.5 nm, verteilt auf 16 Kanäle. Basierend auf den stationären PL-Spektren wurden die Daten für das Polymer P12/2 bei 500 nm und bei 537.5 nm ausgewertet, welche identische Ergebnisse liefern. Dies ist verständlich, da bei 537.5 nm die erste vibronische Schwingung von 500 nm liegt. Daraus resultiert das gleiche Verhalten für beide Wellenlängen, sodass im Folgenden lediglich die Auswertung bei 500 nm dargestellt wurde. Die Auswertung der Abklingkurven, jeweils für den Polymerfilm und das Zweischichtsystem, erfolgte über einen triexponentiellen Fit mit Hilfe der Software „FluoFit“ der Firma *Picoquant*. Im Vergleich von Polymerfilm und Bilayer ist die Lebenszeit τ des Zweischichtsystems kürzer. Dies erfolgt aus der Annahme, dass sich die PL-Effizienz aus strahlenden und nicht strahlenden Prozessen (Dissoziation) zusammensetzt. Bei einem Einschichtsystem (Polymerfilm) erfolgen die Anregung und der Zerfall innerhalb des Polymerfilms strahlend oder nicht strahlend. Bei einem Zweischichtsystem kommt zusätzlich die Exzitonen-Trennung an der Grenzfläche (Polymer/TiO₂) hinzu, welche die absolute PL reduziert. Unter der Bedingung, dass sich die Kinetik der strahlenden und nicht strahlenden Prozesse im Polymerfilm sonst nicht ändert, führt diese zusätzliche Exzitonen-Trennung zu einer Reduktion der Fluoreszenzlebensdauer und, proportional davon, zu einer Abnahme der PL-Effizienz. Die prozentuelle Reduktion der Lebenszeit τ berechnet sich wie folgt:

$$\text{Reduktion } \tau [\%] = \frac{\tau_{\text{Polymer}} - \tau_{\text{Bilayer}}}{\tau_{\text{Polymer}}} \cdot 100$$

Die Ergebnisse der prozentualen Änderung der Abklingzeit, basierend auf den Daten bei 500 nm, sind in Abbildung 5.9 rechts dargestellt. Zur Auswertung wurde τ_2 verwendet, da dies die größte Amplitude aufwies. Für die bei 600°C gesinterte TiO₂-Schicht liegt das Niveau nunmehr bei 75 %. Für den Schichtdickenbereich 10-30 nm ist ein Abfall um ~30 % zu verzeichnen, ab ca. 50 nm ist die Reduktion der Zeitkonstante identisch mit der für sehr kleinen Schichtdicken. Demnach ist die Abnahme von τ für die bei 600°C gesinterte Schicht ebenfalls nahezu schichtdickenunabhängig. Die Abnahme für die bei tieferen Temperaturen gesinterten Schichten ist identisch mit den Ergebnissen vom

Kapitel 5 Einfluss des Sinterns auf Schichtmorphologie und Solarzellen-Eigenschaften

Quenching der stationären PL. Bei größeren Schichtdicken ab ca. 80 nm ist eine Reduzierung von τ im Rahmen des Messfehlers nicht mehr feststellbar.

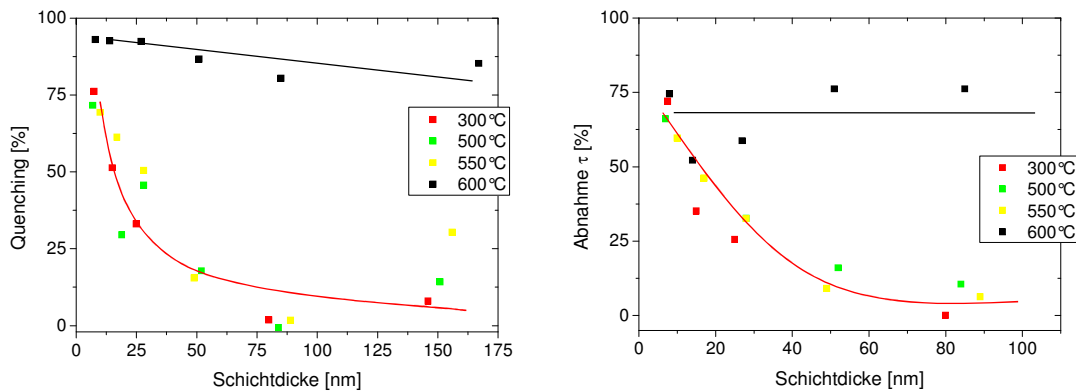


Abbildung 5.9: Prozentuale Abnahme des PL-Quenchings (links) und der PL-Lebenszeit τ (rechts) über die Polymerschichtdicke ($PI_2/2$) für bei verschiedenen Temperaturen gesinterte TiO_2 -Schichten.

Die Untersuchungen zur Photolumineszenz erlauben Aussagen zur Dissoziation der photogenerierten Exzitonen an der Grenzfläche zwischen TiO_2 und dem Polymer. Demzufolge kann lediglich die Polymerinfiltration im Kontext mit der Schichtmorphologie für die bei unterschiedlichen Temperaturen gesinterten TiO_2 -Schichten nachgewiesen werden. Sie machen aber keine Aussagen dazu, wie effizient freie Ladungen gebildet werden und wie gut diese die Elektroden erreichen. Für die bei 600°C gesinterte TiO_2 -Schicht ist die Dissoziation offensichtlich nicht der limitierende Faktor. Im Gegensatz zur Leistung der Gesamtzellen wird die Dissoziation der Exzitonen durch Sintern bei 600°C sogar verbessert.

Die stationären und zeitaufgelösten Experimente legen nahe, dass bei Proben mit TiO_2 -Filmen, die bei Temperaturen bis 550°C gesintert wurden, das Polymer nur wenig in die mesoporöse TiO_2 -Schicht eindringt. Daher sollte der Photostrom fast ausschließlich durch die Exzitonendissoziation und nachfolgende Ladungsträgertrennung in einem engen Bereich der Probe bestimmt sein. Diese Vermutung bestätigen die in Abbildung 5.10 gezeigten Werte für die interne Quanteneffizienz [215] bei verschiedenen Polymerschichtdicken. Die interne Quanteneffizienz [IQE] berechnet sich aus der Summe der extrahierten Ladungen geteilt durch die Summe der absorbierten Photonen. Dies entspricht der externen Quanteneffizienz [EQE oder IPCE] multipliziert mit dem Quotienten der einfallenden Photonen und der absorbierten Photonen. Demzufolge entspricht IQE dem Quotienten von ECE und der Absorption. Die Messung und Berechnung der internen Quanteneffizienz wurde im Anhang I Kapitel II beschrieben. In Abbildung 5.10 ist neben der internen Quanteneffizienz auch der Füllfaktor für Solarzellen mit einer bei 550°C gesinterten TiO_2 -Schicht schichtdickenabhängig

Kapitel 5 Einfluss des Sinterns auf Schichtmorphologie und Solarzellen-Eigenschaften

dargestellt. Die Darstellung zeigt analog zu den PL-Messungen eine kontinuierliche Abnahme der internen Quanteneffizienz von ~50 % für eine 12 nm dicke PI2/2-Schicht auf ca. 20 % für eine ~70 nm dicke Schicht. Für höhere Schichtdicken bleibt die interne Quanteneffizienz konstant. Auch der Füllfaktor sinkt mit steigender Schichtdicke von fast 60 % für 12 nm auf 40 % für über 100 nm. Dies ist konsistent mit den Ergebnissen in Kapitel 4.4.2, wo ebenfalls eine Abnahme des Füllfaktors mit zunehmender Schichtdicke bei PI2/2 registriert wurde.

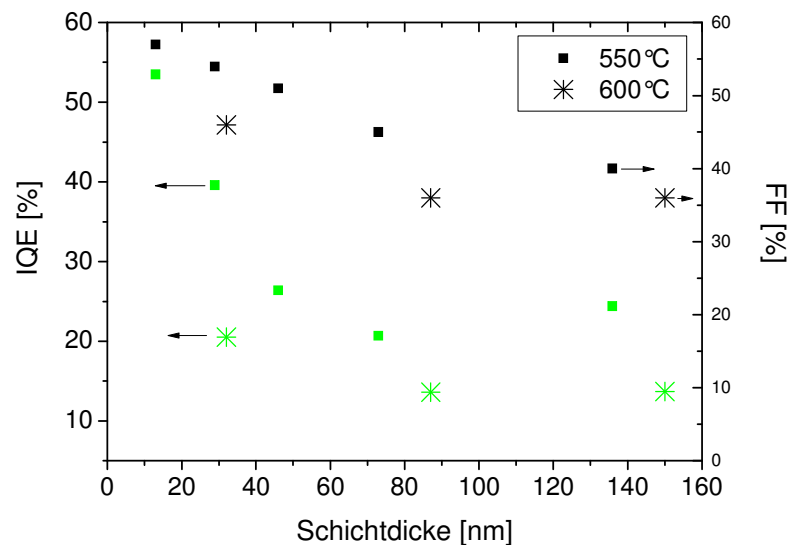


Abbildung 5.10: Schichtdickenabhängige interne Quanteneffizienz (grün) sowie Füllfaktor (schwarz) der Solarzellen [ITO/TiO₂/PI2/2/PEDOT/Au] mit einer bei 550°C bzw. 600°C gesinterten Titandioxidschicht.

5.1.5 Diskussion und Zusammenfassung

Der Einfluss der temperaturabhängigen Morphologieänderung der Titandioxidschichten auf die Funktion der Solarzellen wurde mit verschiedenen Untersuchungen zur Grenzfläche TiO₂/Polymer näher betrachtet. Es gibt grundlegende Unterschiede zwischen den bis 550°C gesinterten Schichten und der bei 600°C gesinterten Schicht. Die Effizienzen der Solarzellen mit den 600°C gesinterten Schichten liegen deutlich unter den bei tieferen Temperaturen gesinterten.

Die bei 300°C gesinterte Titandioxidoberfläche weist nahezu keine Hohlräume auf, in die kompakte, geschlossenporige Struktur dringt das Polymer kaum ein (Abbildung 5.11 links). Die Generation und Trennung der Ladungsträger folgt der eines Zweischichtsystems (siehe Kapitel 1). Bei der bei 550°C gesinterten TiO₂-Schicht

Kapitel 5 Einfluss des Sinterns auf Schichtmorphologie und Solarzellen-Eigenschaften

entstehen kleine Hohlräume, welche zu einer nur geringfügigen Durchdringung der Oberfläche mit dem Polymer PI2/2 führen (Abbildung 5.11 mittig). Die Generation und Trennung der Ladungsträger erfolgt bei 550°C an einer im Vergleich zu 300°C minimal vergrößerten TiO_2 /Polymer-Grenzfläche, welche ein diffuses Zweischichtsystem bildet. Der größte Teil des Polymers bildet eine kompakte Schicht auf dem Titandioxidfilm. Dies wird bei den REM-Aufnahmen der Querschnitte [ITO| TiO_2 |PI2/2] sichtbar (Abbildung 5.12).

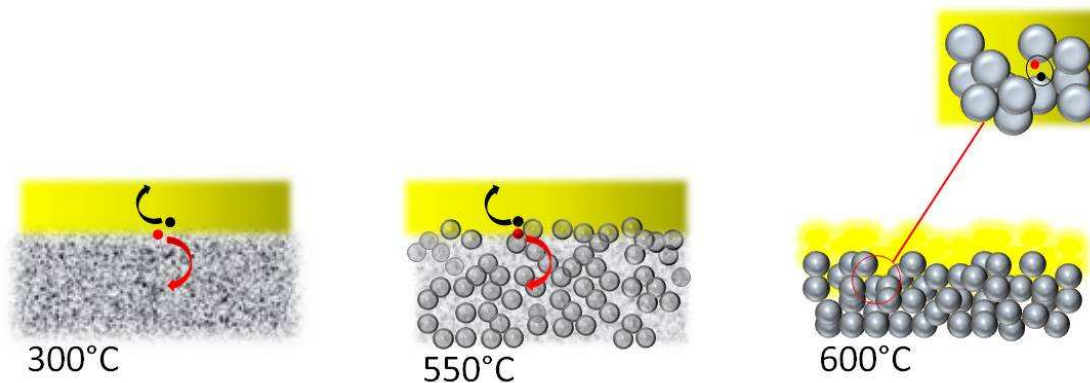


Abbildung 5.11: Schematische Darstellung der Grenzfläche TiO_2 /Polymer bei verschiedenen gesinterten TiO_2 -Schichten. Bei einer bei 300°C gesinterten Schicht entsteht eine kompakte schaumartige Struktur ohne zugängliche Hohlräume, sodass das Polymer nicht in die TiO_2 -Schicht eindringen kann. Bei der bei 550°C gesinterte TiO_2 -Schicht sind kleine Hohlräume entstanden. Es erfolgt eine Durchdringung des Polymers nur an der Oberfläche. Die Sinterung bei 600°C führt zu großen Hohlräumen, das Polymer kann partiell tief in die TiO_2 -Schicht eindringen. Die Trennung der generierten Ladungen erfolgt bei 300°C und bei 550°C wie in einem reinem Zweischichtsystem. In der bei 600°C gesinterten Schicht kommt es zu einer hohen Durchmischung von Akzeptor und Donator. Dies kann vermehrt zu Rekombinationen der generierten Ladungen führen.

Kapitel 5 Einfluss des Sinterns auf Schichtmorphologie und Solarzellen-Eigenschaften

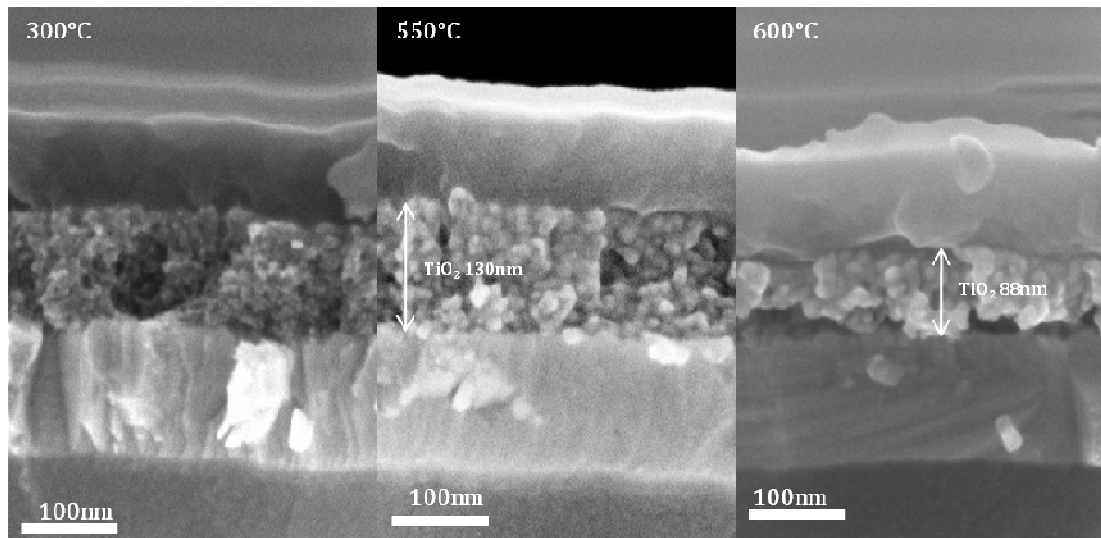


Abbildung 5.12: REM-Aufnahmen des Querschnittes Glas/ITO/TiO₂/PI₂/2 wobei das TiO₂ bei 300°C, 550°C und 600°C gesintert wurde. Die Dicke der aufgetragene Polymerschicht lag für 300°C bei 146 nm, für 550°C bei 156 nm und für 600°C bei 167 nm.

Da in einem Zweischichtsystem die Exzitonendissoziation demnach nur nahe der Grenzfläche stattfindet, nimmt das PL-Quenching mit zunehmender Dicke der Polymerschicht stark ab (Abbildung 5.9). Die Ladungsträger können in den jeweiligen kompakten Schichten gut zur Elektrode transportiert werden, somit ist die Rekombination generierter Ladungsträger bei Sinter temperaturen bis 550°C nicht limitierend. Diese Ergebnisse werden durch die intensitätsabhängige Photostrommessung verdeutlicht, bei welcher der Photostrom fast proportional zur Intensität ist (Abbildung 5.8). Bei kleinen Polymerschichtdicken wird nur eine geringe Anzahl von Photonen absorbiert, aber fast alle Exzitonen erreichen die Grenzfläche. Zudem führen kleinere Schichtdicken (bei gleicher externer Spannung) zu großen internen Feldern, was in einer guten Trennung der Ladungen an der Grenzfläche resultiert. Bei Erhöhung der Polymerschichtdicke werden mehr Photonen absorbiert, aber die Effizienz der Exzitonen-Trennung sinkt (Abbildung 5.9) und das interne Feld wird kleiner. Daraus erklärt sich das Absinken der internen Quanteneffizienz (IQE) und des Füllfaktors mit steigender Schichtdicke in Solarzellen mit einer bei 550°C gesinterten TiO₂-Schicht (Abbildung 5.10).

Für die bei 600°C gesinterten TiO₂-Schichten zeigen die REM-Aufnahmen (Abbildung 5.2 rechts) deutlich vergrößerter Hohlräume. In diese kann das Polymer sehr tief eindringen (Abbildung 5.11 rechts), was sich durch ein gutes Quenchverhalten für alle Polymerschichtdicken äußert (Abbildung 5.9). Dies wird beim Abziehen des Polymerfilms von der Titandioxidschicht mit Hilfe eines Klebers ebenfalls deutlich. In

Kapitel 5 Einfluss des Sinterns auf Schichtmorphologie und Solarzellen-Eigenschaften

Abbildung 5.13 sind einmal die Titandioxidschichten (550°C und 600°C) mit dem angehobenen Polymerfilm sowie die Rückseiten der abgezogenen Polymerfilme dargestellt. Dabei wird sichtbar, dass die Grenzfläche Polymer/TiO₂ für die bei 600°C gesinterte Schicht eindeutig vergrößert ist. Zusammen mit den REM-Aufnahmen (Abbildung 5.13, 600°C Mitte) wird deutlich, dass der Polymerfilm sich dem gegebenen Untergrund anpasst.

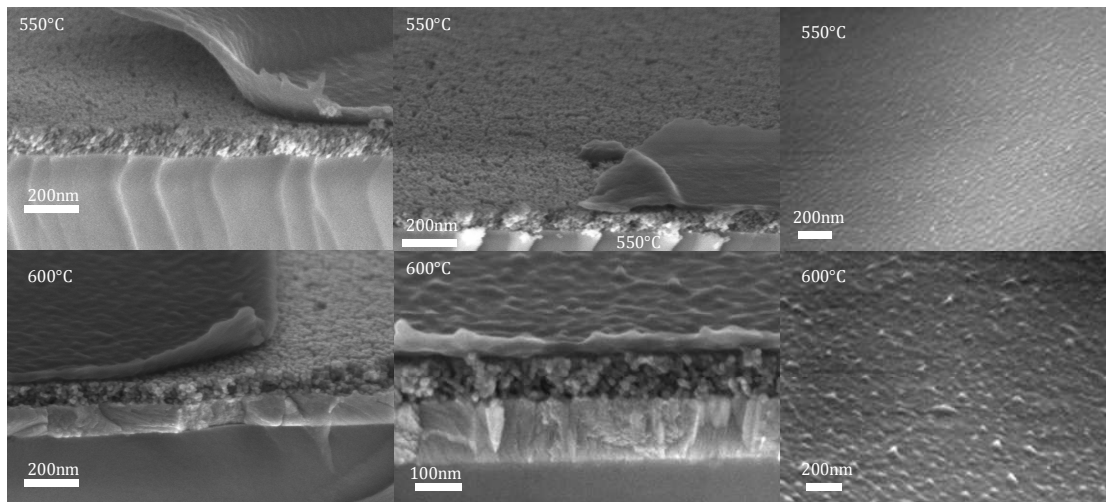


Abbildung 5.13: REM-Aufnahmen der bei 550°C und 600°C gesinterten Titandioxidschichten, bei welchem das Polymer (50 nm PI2/2) mit einem Kleber von der Oberfläche gelöst wurden. Rechts ist die Rückseite des abgezogenen Polymerfilms abgebildet, wobei die deutlich vergrößerte Polymeroberfläche sichtbar wird.

Bei den direkt nach der Präparation gemessenen Solarzellen weist die bei 600°C gesinterte Schicht eine geringe IPCE und einen geringen Füllfaktor auf. Die intensitätsabhängigen Photostrommessungen machen Rekombinationsprobleme bei hohen Intensitäten deutlich (Abbildung 5.8). Die Steigung 0.5 im $\log I$ - $\log P$ -Plot für -0.5 V bei hohen Intensitäten weist auf bimolekulare Rekombination hin. Dies kann zwei Ursachen haben. Zum einen erhöht sich bei starker Durchdringung von Elektronen- und Lochtransportierender Phase die Wahrscheinlichkeit, dass Elektronen und Löcher vor dem Erreichen der Elektroden rekombinieren. Zudem können sich in der mesoporösen Struktur der bei 600°C getemperten TiO₂-Schicht isolierte Domänen von TiO₂ bzw. des Polymers bilden. Die Extraktion der auf diesen Domänen gebildeten Ladungen ist sehr ineffizient. Das deckt sich mit der Reduktion der inneren Oberfläche bei 600°C auf ~30 % der bei 400°C gemessenen inneren Oberfläche, wobei der Porendurchmesser mit steigender Sintertemperatur deutlich zunimmt (siehe Abbildung 5.3 und Abbildung 5.4).

Auffällig ist die Ähnlichkeit der Oberflächenmorphologie der bei 600°C gesinterten Schicht mit der TiO₂-Schicht der Firma SgLux (Vergleich Abbildung 5.2 und Abbildung

3.14). Auch bei den Kenndaten der Solarzellen gibt es Gemeinsamkeiten. Demnach weisen beiden Zellen (die 600°C Probe nach Lagerung) sehr hohe Leerlaufspannungen bei vergleichsweise niedrigen Kurzschlussströmen auf.

Eine eindeutig belegbare Erklärung für das veränderte Verhalten der bei 600°C gesinterten TiO₂-Schicht kann im Rahmen dieser Arbeit mit den vorhandenen Analysemethoden nicht gegeben werden.

5.2 UV-Vernetzung

Um die Vorteile der TiO₂-Nanopartikel-Synthese nach Niederberger et al. [128, 216], nämlich die Entstehung kristalliner Partikel in der Anatas-Modifikation schon in der Suspension, optimal nutzen zu können, wurden Alternativen zur thermischen Behandlung nach der Filmbildung gesucht. Vielversprechend ist hierbei die Möglichkeit, die TiO₂-Filme mit Hilfe von UV-Licht zu sintern. Das UV-Licht muss dabei nicht nur die Vernetzung der einzelnen Nanopartikel herbeiführen, sondern auch die organischen Synthesereste vernichten. In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe um Bernd Smarsly von der Justus-von-Liebig-Universität in Gießen wurden erste Untersuchungen zur UV-Vernetzung der TiO₂-Filme und deren Verwendung in hybriden Solarzellen durchgeführt.

5.2.1 Präparation und Charakterisierung der Filme

Die Synthese der Titandioxidnanopartikel an der Uni Gießen erfolgt nach dem Rezept von M. Niederberger et al. [128], wobei die Partikel 1 h bei 110°C gekocht werden. Für die REM-Aufnahmen wurden Filme auf Silicium aus einer 2 %igen Suspension bei einer Luftfeuchte von 12 % durch dipcoating präpariert. Als Vergleich sind in Abbildung 5.14 REM-Aufnahmen thermisch gesinterteter Titandioxidschichten auf Glas/ITO der Uni Potsdam (300°C und 500°C) und UV-gesinterte der Uni Gießen (30 h bei RT mit UV-C⁴⁹ bestrahlt) auf Silicium dargestellt. Die unterschiedlichen Qualitäten der Aufnahmen erschweren eine eindeutige Aussage zum Morphologievergleich. Die Porengröße der Gießener Filme ist mit durchschnittlich 20 nm größer als die der Uni Potsdam, welche bei 500°C gesintert wurden und eine Porengröße von durchschnittlich 7 nm aufweisen. Die Oberfläche des UV-behandelten Films zeigt Ähnlichkeiten mit den bei 300°C gesinterten Filmen der Uni Potsdam, bei welchen die Porengröße mit den Filmen aus Gießen vergleichbar ist. Die höheren Auflösungen zeigen jedoch für die 300°C gesinterte Probe ebenfalls eine Mikrostruktur von ca. 7 nm, welche teilweise durch die schaumartige Struktur wie „verklebt“ wirken.

⁴⁹ Fernes ultraviolettes Licht mit einer Wellenlänge von 100-280 nm.

Kapitel 5 Einfluss des Sinterns auf Schichtmorphologie und Solarzellen-Eigenschaften

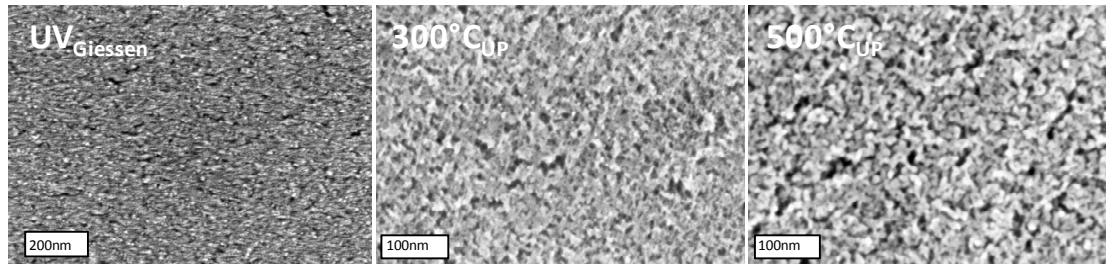


Abbildung 5.14: REM-Aufnahmen der Titandioxidfilme, welche an der Justus-Liebig-Universität hergestellt und mit UV-C bestrahlt wurden (links) sowie der an der Universität Potsdam präparierten und bei 300°C (Mitte) bzw. 500°C (rechts) thermisch behandelten TiO₂-Schichten. Der in Gießen präparierte Film wurde aus der Suspension 110°C/1 h präpariert; die Filme der Uni Potsdam aus der Suspension 80°C/7 h. Die REM-Aufnahmen des Gießener Films wurde in Gießen und die der Uni Potsdam wurden an der ZELMli⁵⁰ der TU Berlin aufgenommen.

5.2.2 Solarzellen

In einem gemeinsamen Versuch der Uni Gießen und der Uni Potsdam wurden Titandioxidschichten in folgenden Kombinationen auf strukturiertem ITO präpariert:

- zweimal gedippt an der Uni Potsdam mit der Standardsuspension (80°C/7 h; redispergiert in Ethanol; Luftfeuchte kleiner 10%; Zwischentrocknen bei 120°C) und 1 h bei 550°C gesintert [UP 550°C]
- zweimal gedippt an der Uni Potsdam mit der Standardsuspension (80°C/7 h; redispergiert in Ethanol; Luftfeuchte kleiner 10 %; Zwischentrocknen bei 120°C) und 30 h UV-C-bestrahlt (bei 25°C) an der Uni Gießen [UP UV]
- einmal gedippt an der Uni Gießen bei einer Luftfeuchte von 10-15 % mit der Suspension 110°C/1 h, redispergiert in Methanol; 30 h bei 25°C UV-C-bestrahlt [Gießen UV]
- einmal gedippt an der Uni Gießen bei einer Luftfeuchte von 10-15 % mit der Suspension 110°C/1 h, redispergiert in Methanol; 1 h bei 550°C an der Uni Potsdam gesintert [Gießen 550°C]

Alle Proben wurden vor der weiteren Solarzellenpräparation 3 Tage in der Glovebox gelagert, um eine möglichst reproduzierbare Oberflächenbelegung zu erhalten. Die Präparation der Solarzellen erfolgte parallel nach dem Standardverfahren der Uni Potsdam. Als Donatorpolymer wurde PI2/2 (Schichtdicke 52 nm mit einer PEDOT-Zwischenschicht) und P3HTTFT (Schichtdicke 48 nm) verwendet. Die Proben wurden einmal direkt nach der Präparation und einmal 7 Tage später vermessen. Die UVC-

⁵⁰ Zentraleinrichtung Elektronenmikroskopie

Kapitel 5 Einfluss des Sinterns auf Schichtmorphologie und Solarzellen-Eigenschaften

gesinterten Proben benötigten eine Konditionierungszeit, sie zeigten direkt nach der Präparation keine Solarzellenfunktion. Somit sind die Messwerte der zweiten Messung in Abbildung 5.15 und in Tabelle 14 dargestellt. In der Kombination Temperatursintern und PI2/2 zeigen sich keine gravierenden Unterschiede in der Solarzellenperformance zwischen den bei der Uni Potsdam und den bei der Uni Gießen hergestellten Titandioxidschichten. Mit der Verwendung von P3HTTFT als Donator wurde dagegen mit der an der Uni Gießen gedippten Probe eine deutlich geringere Stromdichte erzielt.

Für die UV-Sinterung zeigen die unterschiedlichen Herstellungsverfahren der beiden Universitäten keinen Einfluss. Allerdings liegen die Leistungen der Solarzellen deutlich unter den temperatursinterten Schichten. Dies kann nicht ausschließlich mit der nicht vollständigen Entfernung der Organik oder fehlenden Vernetzung erklärt werden. Eine lediglich bei 120°C getrocknete TiO₂-Schicht erzielt eine höhere Effizienz in einer vergleichbaren Solarzelle als eine UVC-behandelte TiO₂-Schicht (Kapitel 5.1). Demnach scheint die UVC-Behandlung eine Veränderung der Titandioxidschicht oder ITO-Elektrode zur Folge zu haben. Weiterführende Untersuchungen werden im Rahmen einer Diplomarbeit von Christoph Fahrenson an der Universität Potsdam in Zusammenarbeit mit der Uni Gießen (bis Oktober 2011) durchgeführt.

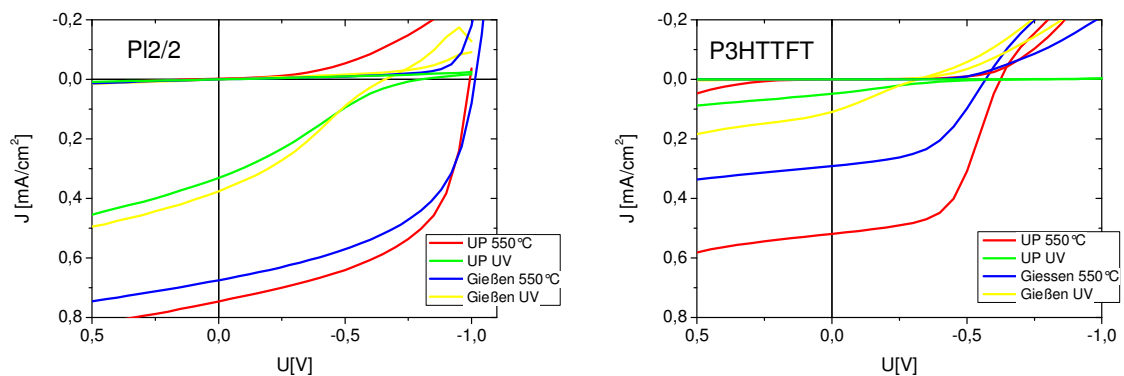


Abbildung 5.15: Strom-Spannungscharakteristik der Solarzellen [ITO|TiO₂|PI2/2_{52nm}|PEDOT|Au] links und [ITO|TiO₂|P3HTTFT_{48nm}|Au] rechts mit unterschiedlich behandelten Titandioxidschichten. [UP= Herstellung der Suspension und Tauchbeschichtung an der Uni Potsdam; 550°C = Thermisches Sintern; Gießen = Herstellung der Suspension und Tauchbeschichtung an der Justus-Liebig-Universität; UV= UV-Behandlung]

Kapitel 5 Einfluss des Sinterns auf Schichtmorphologie und Solarzellen-Eigenschaften

Tabelle 14: Leistungskenndaten der Solarzellen mit UVC- und thermisch gesinterten Titandioxidschichten der Uni Potsdam und der Uni Gießen. [Lichtleistung 86 mW/cm²]

	U_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm²]	Füllfaktor [%]	ECE [%]	IPCE [%]
<i>UP 550°C PI2/2</i>	-1.00	0.75	54	0.47	19.0
<i>UP UV PI2/2</i>	-0.80	0.33	24	0.07	9.4
<i>Gießen 550°C PI2/2</i>	-0.94	0.67	54	0.39	17.1
<i>Gießen UV PI2/2</i>	-0.66	0.38	29	0.08	9.8
<i>UP 550°C P3HTTFT</i>	-0.62	0.52	56	0.21	5.2
<i>UP UV P3HTTFT</i>	-0.73	0.05	15	0.01	0.5
<i>Gießen 550°C P3HTTFT</i>	-0.57	0.29	50	0.10	3.1
<i>Gießen UV P3HTTFT</i>	-0.32	0.11	25	0.01	1.0

Kapitel 6 Einfluss des Lösungsmittels und der Tempertemperatur auf die Polymer-Morphologie

Verschiedene Studien haben gezeigt, dass die Struktur der Polymerschicht wesentlich das Verhalten hybrider Solarzellen bestimmt. In erster Linie wurden dabei die „Natur“ des Lösungsmittels [158, 162, 174, 175, 217, 218], die Tempertemperatur (vor dem Aufbringen der Deckelektrode) [148, 153, 173] und die Schichtdicke [149, 218] als wichtige Faktoren identifiziert. Die beiden ersten Parameter bestimmen zudem den Grad der Infiltration des Polymers in die nanoporöse Oxidschicht [88, 89, 108, 161, 162, 219]. In diesem Kapitel soll daher für drei Polymere die Beeinflussung der Polymermorphologie durch Variation des Lösungsmittels und der Tempertemperatur und deren Auswirkung auf die Leistung der hybriden Solarzellen untersucht werden.

6.1 Variation des Lösungsmittels

Um den Einfluss des Lösungsmittels auf die Filmbildung der drei Polymere DMO-D018-PPV, PI2/2 und P3HTTFT näher zu untersuchen, wurden Chloroform (CHCl_3 ; Siedepunkt 61°C), Toluol (C_7H_8 ; Siedepunkt 111°C), Chlorbenzol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$; Siedepunkt 132°C) und Trichlorbenzol ($\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$; Siedepunkt 213°C) verwendet und die Polymerfilme vor dem Aufdampfen der Deckelektrode bei 120°C getempert. Die Polymerfilme wurden mittels AFM, Absorptions- und Photolumineszenzspektroskopie auf Glas und auf TiO_2 untersucht sowie zum Aufbau hybrider Solarzellen verwendet.

6.1.1 Optische Spektroskopie

Um Änderung in der Schichtbildung der einzelnen Polymere bei der Präparation aus unterschiedlichen Lösungsmitteln sichtbar zu machen, wurden von den auf Glas präparierten Filmen Absorptions- und Photolumineszenzspektren aufgenommen und normiert miteinander verglichen (Abbildung 6.1). Hierdurch lassen sich Aussagen hinsichtlich der Kristallinität und deren möglicher Änderung bedingt durch das Lösungsmittel treffen. Grundlage hierfür ist, dass bei steigender Unordnung die Ausprägung der einzelnen Übergänge (0-0, 0-1, 0-2...) in Absorption und Emission

Kapitel 6 Einfluss des Lösungsmittels und der Tempertemperatur auf die Polymer-Morphologie

abnimmt. Dies wurde von Spano et al. [150] am P3HT und von Nguyen bzw. Shi et al. [174, 217] am PPV gezeigt.

Die Absorption von DMO-DO18-PPV ist breit und unstrukturiert, das Emissionsspektrum dagegen strukturierter mit einer starken 0-0-Bande. Dies ist typisch für eine ungeordnete (amorphe) Schichtstruktur mit einer Verteilung von Konjugationslängen, wobei die Emission aufgrund der energetischen Relaxation der Anregungen vorzugsweise von den längsten (niederenergetischen) Segmenten erfolgt.

Das Absorptionsspektrum des DMO-DO18-PPV-Films aus Trichlorbenzol ist insgesamt gegenüber den Filmen aus niedrig siedenden Lösungsmitteln rotverschoben, die langwellige Schulter ist stärker ausgeprägt. Der starke Streuuntergrund deutet auf eine sehr heterogene Struktur mit Ausbildung von Kristalliten hin, was durch AFM-Aufnahmen des Polymerfilms auf TiO₂ bestätigt wird (Abbildung 6.2). Für die Polymere PI2/2 und P3HTTFT ändern sich die Spektren mit Variation der Lösungsmittel nur geringfügig. Das Absorptionsspektrum für PI2/2 weist ebenfalls auf eine amorphe Struktur hin. Lediglich die leichte Ausprägung der Schulter bei 480 nm könnte auf eine vibronischen Struktur und damit auf eine geringe Teilkristallinität hinweisen. Eine eindeutige Aussage kann an Hand der Spektren nicht getroffen werden. Die Absorptionsspektren der P3HTTFT-Filme weisen durch die beiden charakteristischen Peaks bei 605 und 560 nm auf eine erhebliche Teilkristallinität hin, bei welcher eine geringfügige lösungsmittelabhängige Änderung zu erkennen ist. Gleiches wurde für reine P3HT-Filme von Clark et al. [158, 220] nachgewiesen, wenn auch die Änderung im reinem P3HT-Film ausgeprägter ist. Durch die Modifizierung des Poly(3-hexylthiophens) mit Tetrafluorbenzol ist solch eine ausgeprägte Aggregation für P3HTTFT nicht zu erwarten, da diese durch die TFT-Gruppe beeinflusst wird. Die lösungsmittelabhängige Varianz steht jedoch nicht in Korrelation zur Siedetemperatur der Lösungsmittel. Zwischen P3HTTFT-Filmen aus Chloroform und Chlorbenzol wird keine Änderung sichtbar, die Spektren sind identisch.

Kapitel 6 Einfluss des Lösungsmittels und der Temperatur auf die Polymer-Morphologie

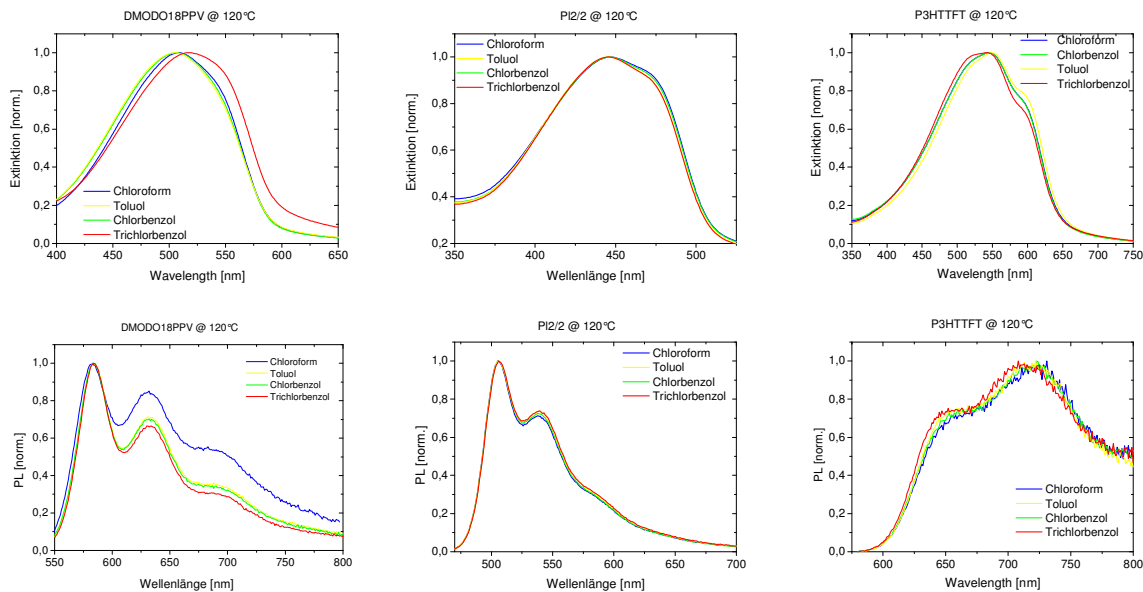


Abbildung 6.1: Normierte Absorptions- und PL-Spektren der Polymere DMO-DO18-PPV, PI2/2 und P3HTTFT. Die Filme wurden aus verschiedenen Lösungsmitteln präpariert: Chloroform (blau), Toluol (gelb), Chlorbenzol (grün) und Trichlorbenzol (rot).

6.1.2 AFM-Aufnahmen der Polymerschicht auf TiO₂

An Hand der AFM-Aufnahmen der aus verschiedenen Lösungsmitteln präparierten und bei 120°C getemperten Polymerfilme auf Titandioxid in Abbildung 6.2 lassen sich lösungsmittelabhängige Unterschiede in der Filmbildung feststellen. Die Angaben zur Rauigkeit, ermittelt aus den 3x3 µm-Aufnahmen mit Hilfe der AFM-Software, sind in Tabelle 15 dargestellt. Am deutlichsten ändert sich die Struktur des DMO-DO18-PPV. Mit zunehmender Siedetemperatur des Lösungsmittels bilden sich immer größere Kristallite im Polymerfilm aus, die Rauigkeit (Analyse der 3x3 µm-Aufnahme) steigt von 0.49 nm für den aus Chloroform präparierten Film auf 20.4 nm für den aus Trichlorbenzol präparierten Film. Dies deckt sich mit den Absorptionsspektren des DMO-DO18-PPV, bei welchen vor allem die Rotverschiebung für den Trichlorbenzolfilm auf die Bildung von Kristalliten deutet. Diese werden jedoch durch einen stark ungeordneten Untergrund überlagert. Für das Polymer PI2/2 konnte keine signifikante, durch das Lösungsmittel bedingte, morphologische Änderung festgestellt werden, was an Hand der Absorptionsspektren auch nicht zu erwarten war. Die Rauigkeit liegt für alle vier Lösungsmittel um 0.55 nm. Der P3HTTFT-Film weist ebenfalls keine lösungsmittelabhängige Änderung der Oberfläche auf, lediglich bei dem aus Trichlorbenzol präparierten Film steigt die Rauigkeit geringfügig an. Weiterhin scheint das P3HTTFT stärker in das Titandioxid zu penetrieren als PI2/2, die Struktur des

Kapitel 6 Einfluss des Lösungsmittels und der Tempertemperatur auf die Polymer-Morphologie

Titandioxids ist deutlich zu erkennen (Vergleich Abbildung 6.2 und Abbildung 3.13). Der PI2/2-Film bildet dagegen einen kompakten Film auf dem Titandioxid, die Struktur des Titandioxids ist kaum noch zu erkennen, trotz vergleichbarer Polymerschichtdicke von ~50 nm.

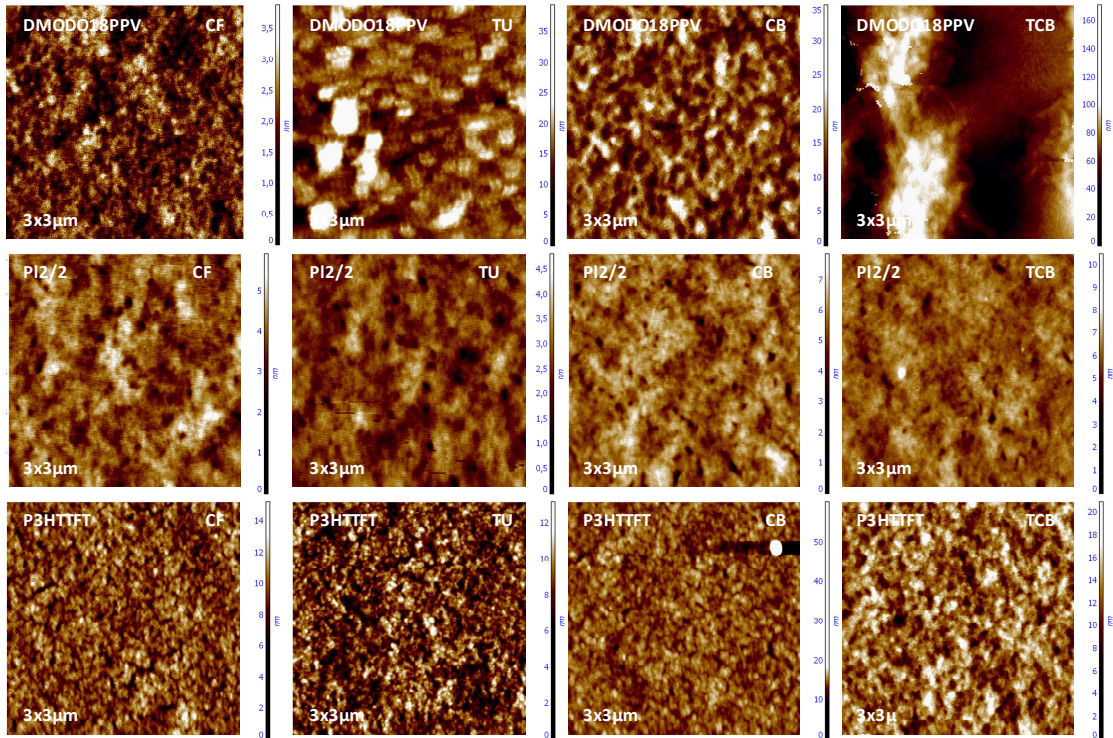


Abbildung 6.2: 3x3 μm AFM-Aufnahmen der aus verschiedenen Lösungsmitteln (CF= Chloroform; TU= Toluol; CB= Chlorbenzol und TCB= Trichlorbenzol) auf 80 nm Titandioxid-Nanopartikelfilmen präparierten Polymerfilme (DMO-DO18-PPV, PI2/2 und P3HTTFT). Alle Proben wurden nach der Deposition des Polymers für 30 min bei 120°C getempert. Die Schichtdicken des Polymers lagen zwischen 45 und 55 nm. Die Aufnahme des aus Toluol präparierten DMO-DO18-PPV-Film weist zum Teil Artefakte auf.

Kapitel 6 Einfluss des Lösungsmittels und der Tempertemperatur auf die Polymer-Morphologie

Tabelle 15: Rauigkeitsangaben der Polymerfilme aus verschiedenen Lösungsmitteln auf Titandioxid. Auswertung der 3x3 µm AFM-Aufnahmen aus Abbildung 6.3.

Lösungsmittel	DMO-DO18-PPV [nm]	PI2/2 [nm]	P3HTTFT [nm]
Chloroform	0.49	0.56	1.35
Toluol	4.13	0.51	1.32
Chlorbenzol	3.72	0.64	1.20
Trichlorbenzol	20.4	0.58	2.20

Zusammenfassend konnte keine signifikante Änderung der Polymer-Morphologie bedingt durch das Lösungsmittel bei den drei Polymeren, bis auf DMO-DO18-PPV in Trichlorbenzol, mittels der Absorptions- und PL-Spektren sowie der AFM-Aufnahmen festgestellt werden.

6.1.3 Solarzellen

Mit den aus verschiedenen Lösungsmitteln hergestellten Polymerfilmen wurden Solarzellen mit dem Aufbau ITO/TiO₂/Polymer/Au hergestellt. Alle Zellen wurden aus einem TiO₂-Batch zeitgleich präpariert, so dass die Solarzellen untereinander verglichen werden können. Für DMO-DO18-PPV nimmt die Leistung mit steigender Siedetemperatur des Lösungsmittels von Chloroform über Toluol und Chlorbenzol zu. Demnach decken sich die Ergebnisse der Solarzellen mit den AFM-Aufnahmen, bei welchen ein Anstieg der Rauigkeit mit steigender Siedetemperatur sichtbar wurde. An Hand der Absorptionsspektren wird diese Änderung nicht ersichtlich, was sich jedoch durch eine Überlagerung des stark ungeordneten Untergrunds erklären lässt. Die Probe mit DMO-DO18-PPV aus Trichlorbenzol zeigte keine Funktion, alle Pixel wiesen einen Kurzschluss auf, was auf die stark veränderte Morphologie und der Ausbildung großer Kristallite zurückzuführen ist (siehe AFM-Aufnahmen in Abbildung 6.2). Der Kurvenverlauf ist für alle Lösungsmittel identisch, wobei der Knick in der Kennlinie bei Toluol nicht so stark ausgeprägt ist. Bei PI2/2 weisen die Filme aus Chloroform, Toluol und Chlorbenzol nahezu identische Solarzellenergebnisse auf. Lediglich mit dem aus Trichlorbenzol präparierten Film sinkt Strom und Spannung gleichermaßen. Alle Kennlinien weisen sehr geringe Dunkelströme und (ohne PEDOT-Zwischenschicht) einen S-förmigen Verlauf auf. An Hand der AFM-Aufnahmen und der Absorptionsspektren war für PI2/2 auch keine signifikante Lösungsmittelabhängige

Kapitel 6 Einfluss des Lösungsmittels und der Tempertemperatur auf die Polymer-Morphologie

Änderung der Solarzellencharakteristik zu erwarten. Für P3HTTFT ist der Einfluss des Lösungsmittels auf die Solarzellencharakteristik überraschenderweise sehr ausgeprägt, er steht in keinem Zusammenhang mit der Absorption und den AFM-Aufnahmen. Mit höherer Siedetemperatur scheint der Strom anzusteigen und die Leerlaufspannung abzunehmen. Mit der Verwendung von Chloroform steigt jedoch auch der Dunkelstrom sehr stark an und die Probe weist starke Leckströme auf (Abbildung 6.3). Toluol und Chlorbenzol weisen ähnliche Kenndaten und Kurvenverläufe auf, was sich mit den vergleichbaren Siedetemperaturen der beiden Lösungsmittel erklären lässt. Mit Chlorbenzol wird ein geringfügig höherer Strom und mit Toluol eine geringfügig höhere Spannung erreicht.

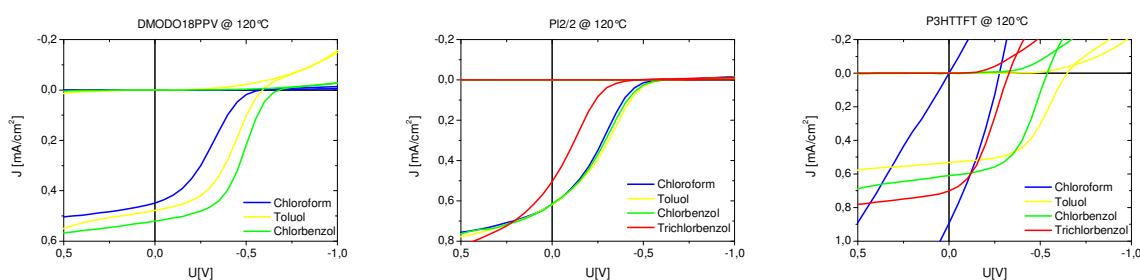


Abbildung 6.3: Strom-Spannungs-Kennlinien hybrider Solarzellen mit DMODO18PPV (CF=77nm; CB=48nm; Toluol=63nm; TCB=70nm)|Au), PI2/2 (ITO|TiO₂|PI2/2 (CF=55nm; CB=41nm; Toluol=56nm; TCB=40nm) und P3HTTFT (CF=38nm; CB=42nm; Toluol=43nm; TCB=46nm)). Die Solarzellen wurden jeweils mit einer Polymerschicht aufgebaut, welche aus Chloroform, Chlorbenzol, Toluol und Trichlorbenzol präpariert und bei 120°C getempert wurde.

Auf Grund der überraschenden stark lösungsmittelabhängigen Ergebnisse für P3HTTFT wurden speziell die Solarzellen mit diesem Polymer aus Chloroform und Chlorbenzol näher untersucht. Hierzu wurden ebenfalls TiO₂-Schichten aus einem Batch verwendet, sodass sich die Ergebnisse untereinander vergleichen lassen. Auftretende Abweichungen zu anderen Messserien sind den Präparation- und Materialeinflüssen geschuldet. Olson et al. [162] konnten am P3HT/ZnO-System nachweisen, dass P3HT aus Chloroform schlechter in die Nanoröhrchen aus ZnO infiltriert als ein P3HT-Film aus Dichlorbenzol. Begründet wird dies mit den unterschiedlichen Trockenzeiten der P3HT-Filme aus Chloroform und Chlorbenzol, wobei der langsamer trocknende Film tiefer eindringt. Hierbei sind jedoch auch die Viskosität und die Benetzung der Probe zu berücksichtigen, welche stark vom Lösungsmittel abhängen.

In Abbildung 6. links sind die IPCE-Spektren der aus Chloroform und Chlorbenzol präparierten Zellen den jeweiligen Absorptionsspektren der Filme auf TiO₂ gegenübergestellt. Hierbei ist deutlich ein Unterschied zwischen beiden Lösungsmitteln zu erkennen. Das Maximum des IPCE-Spektrums der Solarzelle aus Chlorbenzol ist gegenüber dem Absorptionsspektrum um 60 nm deutlich blauverschoben. Mit

Kapitel 6 Einfluss des Lösungsmittels und der Temperatur auf die Polymer-Morphologie

lösungsmittelabhängigen Untersuchungen an P3HT-Filmen konnten Clark et al. [220] zeigen, dass die Absorption im roten Bereich (um 605 und 560 nm) hauptsächlich durch Aggregate verursacht wird und der amorphe Anteil eher im blauen absorbiert. Demzufolge deutet das IPCE-Spektrum für P3HTTFT aus Chlorbenzol darauf hin, dass lediglich der amorphe Anteil zur Ladungsträgererzeugung beiträgt. Das IPCE-Spektrum der Solarzelle mit dem aus Chloroform präpariertem P3HTTFT-Film weist dagegen eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Absorptionsspektrum auf, woraus zu schließen ist, dass hierbei auch der kristalline Anteil zur Ladungsträgererzeugung beiträgt. Die Stromdichten der Solarzellen mit einer 48 nm dicken P3HTTFT-Schicht aus Chlorbenzol und einer 43 nm dicken P3HTTFT-Schicht aus Chloroform, beide bei 120°C getempert, decken sich mit den Beobachtungen der gegenübergestellten IPCE- und Absorptionsspektren und sind in Abbildung 6. rechts und in Tabelle 16 dargestellt. Interessanterweise zeigte eine Zelle mit einer aus Chloroform gecoateten und nur getrockneten P3HTTFT-Schicht ähnliche photovoltaische Kenndaten wie die bei 120°C getemperte Probe. Unterschiede ergeben sich nur im Dunkelstrom. Damit scheinen die Effizienz bestimmenden Prozesse bereits während bzw. kurz nach der Beschichtung abzulaufen. Demnach hat der höhere Strom bei der Verwendung von Chloroform zwei Ursachen. Zum einen trägt der größere Rotanteil im IPCE-Spektrum zur Stromerhöhung bei und zum anderen ist die externe Quanteneffizienz mit ~9 % für Chloroform deutlich höher.

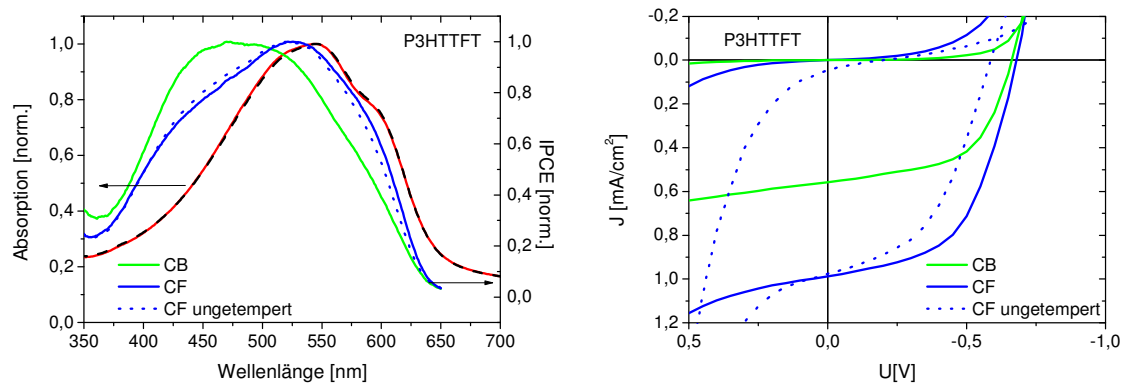


Abbildung 6.4 [links]: Gemeinsame Darstellung der normierten IPCE-Spektren hybrider Solarzellen mit P3HTTFT aus Chlorbenzol bei 120°C getempert (grün) und Chloroform bei 120°C (blau) bzw. ungetempert (blaue Punkte) mit dem normierten Absorptionsspektrum von P3HTTFT (rot-CB/schwarz-CF) auf Titandioxid. Die Absorptionsspektren von P3HTTFT aus Chloroform und Chlorbenzol auf der mesoporösen Schicht sind identisch. [rechts]: Strom-Spannungskennlinien hybrider Solarzellen mit P3HTTFT aus Chlorbenzol [48 nm] (grün) und Chloroform [43 nm](blau), jeweils bei 120°C getempert sowie aus Chloroform [42 nm] ungetempert (blaue Punkte).

Kapitel 6 Einfluss des Lösungsmittels und der Tempertemperatur auf die Polymer-Morphologie

Tabelle 16: Kenndaten der hybriden Solarzellen mit P3HTTFT-Filmen aus Chlorbenzol und Chloroform. Dargestellt ist der Mittelwert der Probe, ermittelt aus den einzelnen Pixeln.

Polymer	U _{oc} [V]	J _{sc} [mA/cm ²]	Füllfaktor [%]	ECE [%]	IPCE [%]
P3HTTFT CB 120°C	-0.66±0.01	0.55±0.02	56.3±0.25	0.20±0.01	5.1
P3HTTFT CF 120°C	-0.63±0.07	0.94±0.07	44.8±12.2	0.27±0.12	9.0
P3HTTFT CF ungetempert	-0.52±0.03	0.94±0.01	44.2±1.3	0.21±0.01	9.7

Eine mögliche Erklärung könnte eine unterschiedliche Kristallit-Bildung und daraus resultierend eine unterschiedlich ausgeprägte Grenzfläche TiO₂/P3HTTFT sein. Bekannt ist, dass Polythiophene teilkristalline Schichten bilden, wobei der Grad der Kristallinität vom Molekulargewicht und den Präparationsbedingungen abhängt [145-147]. In schnell-siedende Lösungsmittel haben die Polymerketten wenig Zeit zu kristallisieren, können jedoch durch nachträgliches Tempern wachsen [145]. Die fast identischen Absorptionsspektren der bei 120°C getemperten P3HTTFT-Filme aus Chlorbenzol und Chloroform deuten jedoch auf einen gleichen Grad an Kristallinität hin. Das IPCE-Spektrum aus Chlorbenzol ist wesentlich weniger durch den kristallinen Anteil dominiert. Daraus folgt, dass der Polymerfilm im Bereich der hybriden Grenzfläche größtenteils amorph ist. Dagegen folgt das IPCE-Spektrum der Zelle aus Chloroform größtenteils der Absorption und zwar unabhängig davon, ob die Probe nach der Deposition des Polymers getempert wurde oder nicht. Offensichtlich kommt es in Chlorbenzol-Filmen erst bei der Trocknung zur Kristallitbildung, wodurch diese eher auf der TiO₂-Schicht liegen, während bei Chloroform das Polymer erst in das TiO₂-Netzwerk eindringt und dann kristallisiert. Durch die geringere Viskosität der Chloroform-Lösung ist ein schnelleres eindringen durchaus denkbar. Zum einen ist die Viskosität von reinem Chloroform mit 0.56 mPas geringer als die von Chlorbenzol mit 0.8 mPas. Zum anderen ist zum Erreichen der gleichen Schichtdicke für ein aus Chloroform präparierten P3HTTFT-Film die Polymerkonzentration nur halb so hoch wie für ein aus Chlorbenzol hergestellten P3HTTFT-Film. Demnach könnten sich je nach verwendetem Lösungsmittel die in Abbildung 6.5 schematisch dargestellten Grenzflächen bilden. Die REM-Aufnahmen der Querschnitte beider Systeme in Abbildung 6.5 unten bestätigt die unterschiedliche Polymer/TiO₂-Grenzfläche für die beiden Lösungsmittel. Mit Chlorbenzol entsteht ein Zweischichtsystem, das P3HTTFT liegt auf dem TiO₂. Hingegen dringt bei der Verwendung von Chloroform das P3HTTFT geringfügig in die mesoporöse TiO₂-Schicht ein, es ist keine definierte Grenzfläche Polymer/TiO₂ zu erkennen. Auch die

Kapitel 6 Einfluss des Lösungsmittels und der Tempertemperatur auf die Polymer-Morphologie

hohen Dunkelströme der Zelle mit Chloroform deuten auf eine stärkere Durchdringung hin, welche sich ohne Tempern deutlich erhöhen.

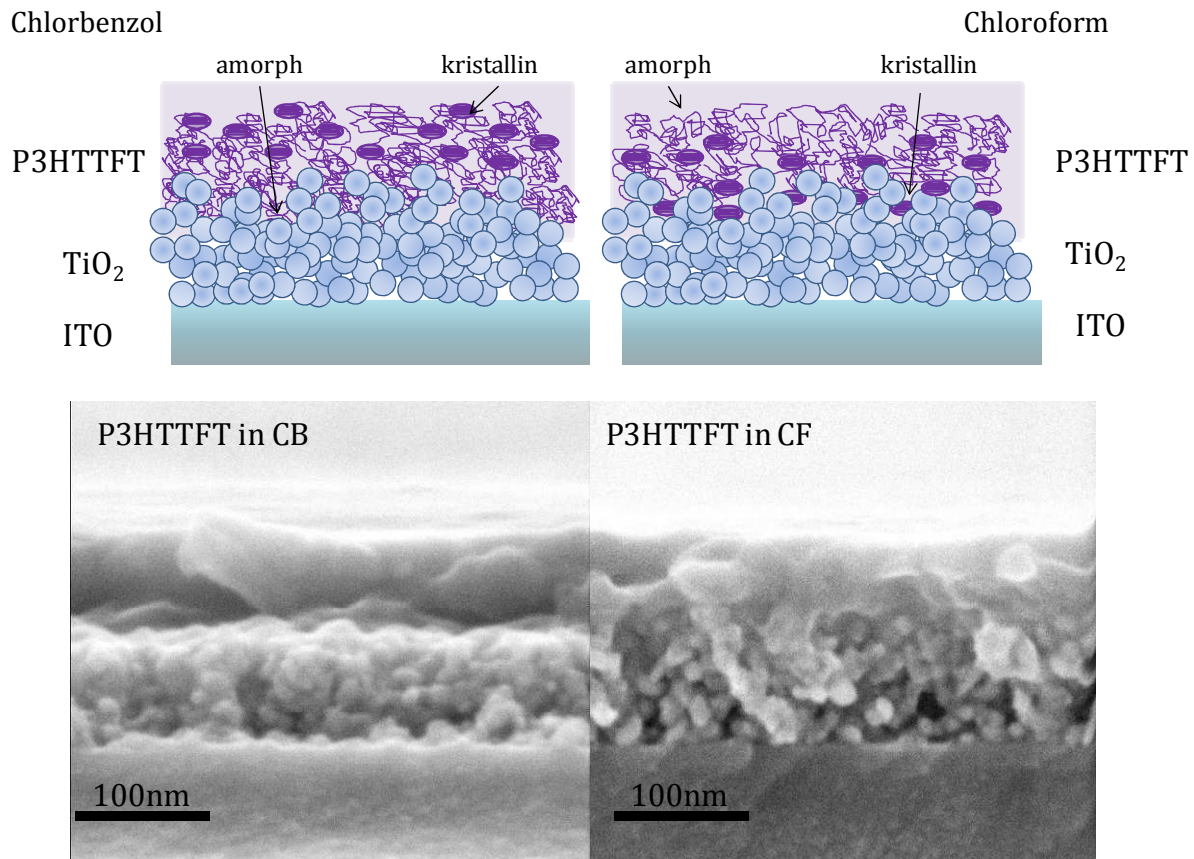


Abbildung 6.5: Schematische Darstellung eines P3HTTFT-Films auf einer Titandioxidschicht aus Nanopartikeln. In der linken Abbildung ist die Filmbildung aus Chlorbenzol und rechts aus Chloroform dargestellt, die Anordnung entspricht einem Zweischichtsystem mit geringer Interpenetration des Polymers in die Titandioxidschicht. Der kristalline Anteil des P3HTTFT liegt bei Chlorbenzol auf dem TiO₂, bei Chloroform z.T. in der Grenzfläche. In den REM-Aufnahmen des Querschnitts sind geringfügige Unterschiede in der Grenzfläche zu erkennen.

6.1.4 Stationäre und zeitaufgelöste Photolumineszenz

Zur näheren Untersuchung der Polymer-Infiltration in die Titandioxidschicht wurde das schichtdickenabhängige Quenching und die Reduktion von τ mittels stationärer und zeitaufgelöster Photolumineszenz bestimmt. Die Photolumineszenz stammt aus den längsten konjugierten Segmenten im Polymer, welche die geringste Anregungsenergie besitzen. Diese sind vornehmlich in den kristallinen Bereichen zu finden. In der Literatur finden sich Untersuchungen zum Quenchverhalten am P3HT/TiO₂-System [88]. Coakley

Kapitel 6 Einfluss des Lösungsmittels und der Tempertemperatur auf die Polymer-Morphologie

et al. konnten dabei die Auswirkung der Tempertemperatur des P3HT-Films auf die Infiltration von P3HT in die mesoporöse TiO_2 -Schicht an Hand des Quenchings nachweisen, führte jedoch keine lösungsmittelabhängigen Versuche durch. Coakleys Untersuchungen zufolge sinkt die Quencheffizienz von 94.8 % (125°C) mit steigender Tempertemperatur auf 67.5 % (200°C). In Abbildung 6.6 ist das prozentuale Quenching und die Reduktion von τ über die Schichtdicken für P3HTTFT aus Chlorbenzol und Chloroform auf Titandioxid für zwei Serien dargestellt. Bei der TCSPC wurde mit 470 nm angeregt und die Reduktion von τ_2 bei 725 nm ausgewertet.

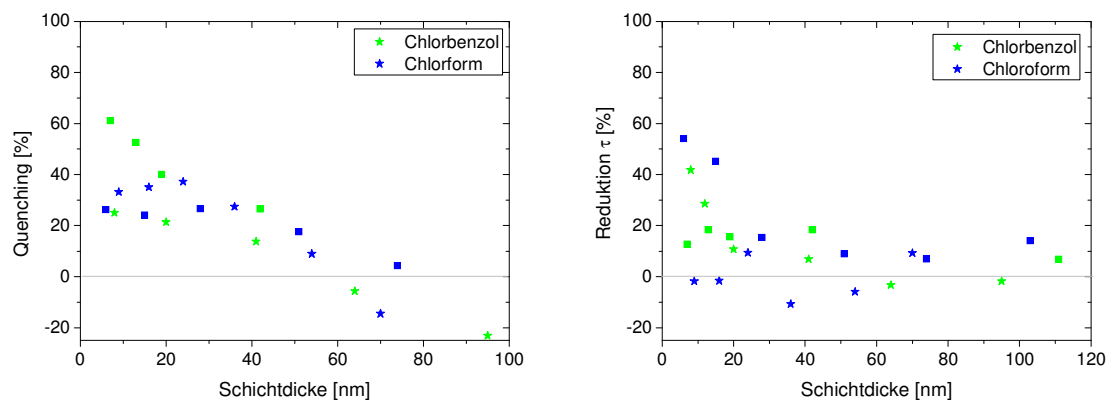


Abbildung 6.6: Links: Schichtdickenabhängiges Quenchverhalten eines P3HTTFT-Films aus Chlorbenzol (grün) und Chloroform (blau) auf Titandioxid. Rechts: Schichtdickenabhängige Reduktion von τ eines P3HTTFT-Films aus Chlorbenzol (grün) und Chloroform (blau) auf Titandioxid. Dargestellt sind zwei Messserien (Stern und Viereck).

Der schichtdickenabhängige Verlauf des Quenchings in Abbildung 6.6 links ist für beide Lösungsmittel ähnlich. Bis zu einer nominellen Schichtdicke (d.h. Polymerschichtdicke auf Glas) von ~ 40 nm ist ein geringer Abfall zu verzeichnen, dann geht das Quenching kontinuierlich gegen Null. Die Ergebnisse sind nicht konsistent mit dem Zweischicht-Modell und deuten auf ein Eindringen der Polymerschicht von ~ 40 nm hin. Die Ergebnisse der TCSPC sind in Abbildung 6.6 rechts dargestellt. Hierbei wurde nur für die dünnen Polymer-Filme ein signifikantes Quenching ermittelt, welches ab ~ 20 nm einen schnellen Abfall gegen Null zeigt. Hierfür gibt es zwei Möglichkeiten der Interpretation. Es ist denkbar, dass das Quenching und damit die Reduktion von τ vorzugsweise von den Exzitonen in den weniger geordneten Bereichen herrührt, also bevor sie die konjugierten Ketten erreichen. Diese Interpretation stimmt z.T. mit der Beobachtung überein, dass für Chlorbenzol der aggregierte Anteil nur wenig zur IPCE beiträgt. Für die Chloroform-Proben ist dies jedoch nicht anwendbar, da das IPCE-Spektrum der Absorption sehr gut folgt. Eine alternative Interpretation wäre ein Domänen-Modell, bei welchem einige Kristallite im Kontakt zum TiO_2 und andere von der Grenzfläche

Kapitel 6 Einfluss des Lösungsmittels und der Tempertemperatur auf die Polymer-Morphologie

getrennt sind. In den Kristalliten am TiO_2 wird die Emission komplett gequencht und ist daher in τ nicht sichtbar. Die entkoppelten Kristallite werden hingegen unverändert mit τ emittieren. Beide Messungen deuten auf ein sehr heterogenes System hin. Die starke Streuung der Ergebnisse beider Methoden und die z.T. unterschiedlichen Ergebnisse könnten durch ungleichmäßiges Emittieren im heterogenen System entstehen.

Die PL-Messungen decken sich z.T. mit den Solarzellenergebnissen in Abbildung 6.7. An Hand der J - U -Charakteristiken wird deutlich, dass für Schichtdicken unter 30 nm die Dunkelströme für beide Lösungsmittel stark ansteigen. Dies führt zu einer kontinuierlichen Abnahme der Leerlaufspannung mit abnehmender Schichtdicke. Interessant ist, dass mit einer sehr dünnen P3HTTFT-Schicht aus Chlorbenzol ebenfalls sehr hohe Hellströme von über 1 mA/cm^2 erzielt werden können. Für höhere Schichtdicken sinkt der Strom ab, sodass bei einer Vervierfachung der Schichtdicke nur noch $1/3$ des Stromes erzielt wird. Mit der Verwendung von Chloroform als Lösungsmittel können auch noch mit Schichtdicken von 41 nm sehr hohe Ströme erzielt werden, mit deutlich besseren Dunkelströmen als bei Schichtdicken kleiner 30 nm. Ein weiterer wichtiger Unterschied in den Solarzellenkennlinien beider Lösungsmittel ist, dass die Kennlinien der Solarzellen mit Chloroform alle einen leichten Knick im Bereich der Leerlaufspannung aufweisen.

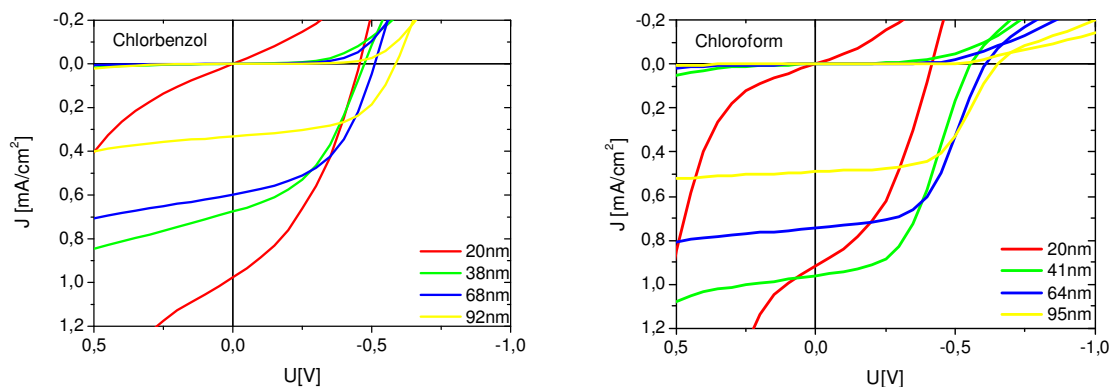


Abbildung 6.7: Links: J - U -Charakteristik hybrider Solarzellen mit P3HTTFT aus Chlorbenzol für Schichtdicken zwischen 20 und 92 nm. Rechts: J - U -Charakteristik hybrider Solarzellen mit P3HTTFT aus Chloroform für Schichtdicken zwischen 29 und 70 nm.

Bei der Gegenüberstellung der IPCE- mit den Absorptionsspektren wird deutlich, dass bei kleinen Schichtdicken und Chlorbenzol die IPCE ebenfalls der Absorption folgt. Für Chloroform wiederum sinkt der Rot-Anteil im IPCE-Spektrum mit steigender Schichtdicke. Die Verschiebung des IPCE-Maximums in den blauen Spektralbereich erfolgt für Chloroform bei geringfügig dickeren Polymerschichten. Auch weisen die erhöhten Dunkelströme für die dünnen P3HTTFT-Filme aus beiden Lösungsmitteln auf

Kapitel 6 Einfluss des Lösungsmittels und der Tempertemperatur auf die Polymer-Morphologie

eine Infiltration hin. Der Grad der Durchdringung wird u.a. durch die Viskosität der Polymerlösung bestimmt. Diese hängt sowohl vom gewählten Lösungsmittel als auch von der Konzentration des Polymers ab. Leider liegen keine Ergebnisse von der Viskosität der hier verwendeten Lösungen vor, da nicht genügend Material für die Messungen zur Verfügung stand. Für die gleiche Schichtdicke lag die Polymerkonzentration in Chlorbenzol doppelt so hoch als wie in Chloroform. Eine dementsprechend höhere Viskosität der Chlorbenzol-Lösung bestätigten Beobachtungen während des Präparationsprozesses.

Aus den Ergebnissen und Beobachtungen kann geschlossen werden, dass sowohl Lösungen aus Chlorbenzol als auch aus Chloroform bei geringer Konzentration und Schichtdicke einige Nanometer tief in die TiO_2 -Schicht eindringen und gegebenenfalls innerhalb des mesoporösen Netzwerks kristallisieren. Im Gegensatz dazu führen hohe Konzentrationen und Schichtdicken zu wenig Interpenetration in die TiO_2 -Schicht. Die deutlichen Unterschiede im Bereich mittlerer Schichtdicken (40-50 nm), welche auch in den Solarzellen in Abbildung 6. verwendet wurden, lassen sich mit dem Viskositätsunterschied der reinen Lösungsmittel erklären.

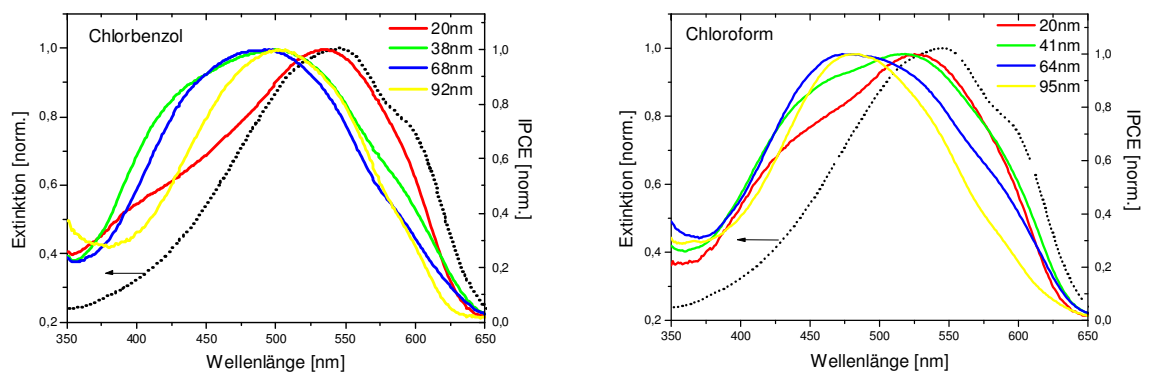


Abbildung 6.8: Gegenüberstellung der norm. IPCE-Spektren verschiedener Polymerschichtdicken mit dem norm. Absorptionsspektrum von P3HTTFT auf TiO_2 . Links wurde Chlorbenzol und rechts Chloroform als Lösungsmittel verwendet.

6.2 Tempertemperatur

Weiterhin wurde der Einfluss der Tempertemperatur auf die Morphologie näher untersucht und die Filme der Polymere DMO-DO18-PPV, PL2/2 und P3HTTFT bei 80°C, 120°C, 180°C 30 min in der Glovebox getempert. Jeweils eine Probe wurde nicht Temperaturbehandelt. Für DMO-DO18-PPV wurde eine Glasübergangstemperatur von 128°C [170] und für PL2/2 von ~80°C [169]⁵¹ bestimmt, bei P3HTTFT liegt die Schmelztemperatur bei ~205°C⁵² [168]. Die hier gezeigten Untersuchungen beziehen sich auf Polymerfilme, welche aus Chlorbenzol hergestellt wurden. Das Temperaturverhalten der Polymere mit den Lösungsmitteln Chloroform, Toluol und Trichlorbenzol in hybriden Solarzellen wird ausführlich in [221] besprochen. Tempertemperatur und deren Auswirkung auf die Leistungen der Solarzellen wurden in der Literatur an unterschiedliche Systemen untersucht [153, 173]. Olson et al. [162] z.B. konnten eine Leistungssteigerung am P3HT/ZnO-System durch Tempern bei 225°C erzielen, wohingegen bei Temperaturen bis 150°C keine Änderung festgestellt wurde.

6.2.1 Optische Spektroskopie

Für die optischen Untersuchungen wurden Polymerfilme auf Glas unter gleichen Bedingungen präpariert und anschließend bei den verschiedenen Temperaturen getempert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.9 dargestellt. Für die Polymere PL2/2 und P3HTTFT wurde an Hand der Absorption- und PL-Spektren keine Veränderung im Polymerfilm durch Tempern festgestellt. Coakley et al. [88] wiederum stellte einen zunehmenden Rotshift mit steigender Temperatur bis 200°C an P3HT-Filmen aus THF-Lösung fest. Für DMO-DO18-PPV wird im PL-Spektrum eine neue rotverschobene Emission sichtbar. Dies deutet auf ein Aufschmelzen der Schicht bei 180°C hin. Beim Abkühlen der Schicht kommt es zur Bildung von Kristalliten und damit zur Aggregatmission. Auch ist im Absorptionsspektrum eine deutliche Schulter bei der bei 180°C getemperten Schicht zu sehen, was ebenfalls für Aggregate spricht.

⁵¹ Vergleichsmessung am IAP.

⁵² Bestimmt durch Dynamische Differenzkalorimetrie (engl.: Differential Scanning Calorimetry – DSC)

Kapitel 6 Einfluss des Lösungsmittels und der Temperatur auf die Polymer-Morphologie

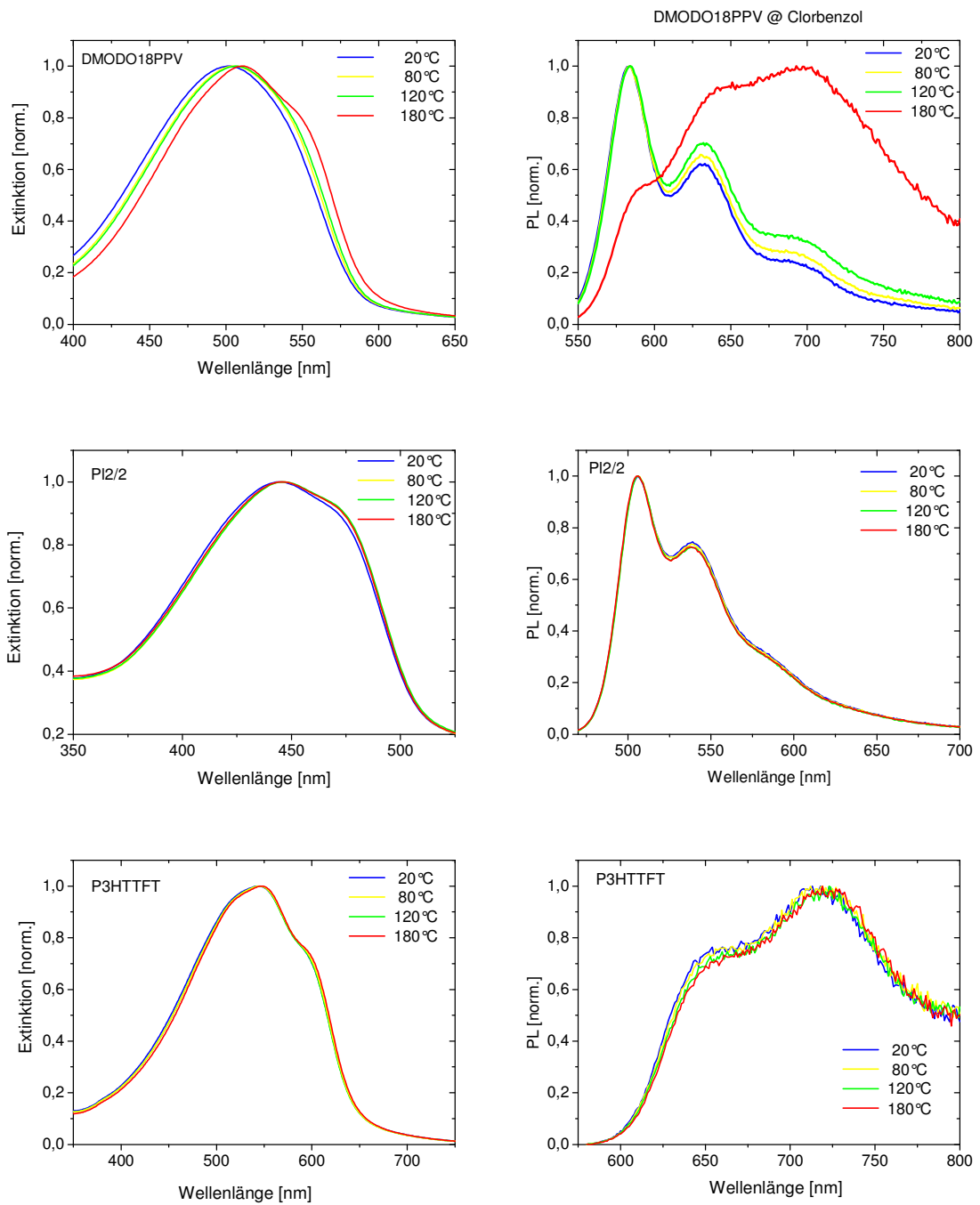


Abbildung 6.9: Normierte Absorption- und PL-Spektren der Polymere DMO-DO18-PPV, PI2/2 und P3HTTFT. Die Filme wurden aus Chlorbenzol präpariert und bei 80°C (gelb), 120°C (grün) und 180°C (rot) getempert. Die ungetemperte Probe ist blau dargestellt.

Kapitel 6 Einfluss des Lösungsmittels und der Tempertemperatur auf die Polymer-Morphologie

6.2.2 AFM-Aufnahmen

Für die aus Chlorbenzol auf Titandioxid präparierten und bei 80°C, 120°C, 180°C getemperten und die ungetemperten Polymerfilme sind die AFM-Aufnahmen in Abbildung 6.10 sowie die Rauigkeiten der 3x3 µm Aufnahmen in Tabelle 17 dargestellt. Für den DMO-DO18-PPV-Film weisen die Aufnahmen bis 120°C keine strukturellen Änderungen auf. Bei einer Tempertemperatur von 180°C wird die Struktur deutlich gröber, es bilden sich großflächigere Strukturen aus. Die Rauigkeit steigt von ~4 nm bei 120°C auf fast 8 nm bei 180°C Tempertemperatur. Dies ist konform mit der Änderung im Absorptionsspektrum. Bei dem Polymer PI2/2 ändert sich die Rauigkeit mit der Temperatur nicht, sie liegt bei ~0.6 nm. Auch strukturell ist an Hand der AFM-Aufnahmen keine temperaturabhängige Änderung festzustellen. Die P3HTTFT-Filme weisen ebenfalls keine temperaturabhängigen Änderungen auf. Scheinbar wird weder die Körnung noch das Eindringverhalten in die Titandioxidschicht durch Temperaturen bis 180°C beeinflusst. Eine temperaturabhängige Auswirkung auf die Grenzfläche TiO₂/Polymer kann anhand der AFM-Bilder jedoch nicht ausgeschlossen werden.

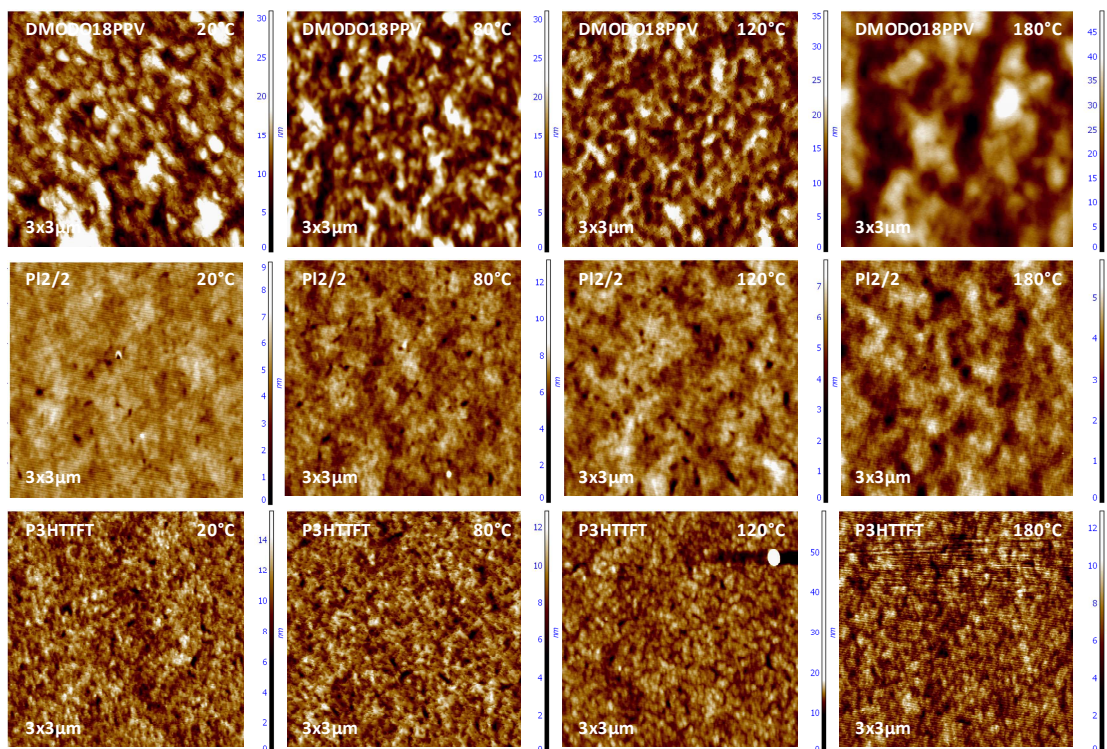


Abbildung 6.10: 3x3 µm AFM-Aufnahmen der aus Chlorbenzol auf Titandioxid präparierten Polymerfilme (DMO-DO18-PPV 48 nm, PI2/2 42 nm und P3HTTFT 40 nm), welche bei 80°C, 120°C und 180°C getempert wurden sowie eine ungetemperte Probe, welche mit 20°C angegeben ist.

Kapitel 6 Einfluss des Lösungsmittels und der Tempertemperatur auf die Polymer-Morphologie

Tabelle 17: Rauigkeitsangaben der Polymerfilme aus Chlorbenzol auf Titandioxid bei Tempertemperaturen von 20°C bis 180°C. Auswertung der 3x3 µm AFM-Aufnahmen.

Temperatur [°C]	DMO-DO18-PPV [nm]	PI2/2 [nm]	P3HTTFT [nm]
20°C	3.62	0.63	1.29
80°C	4.39	0.62	1.17
120°C	3.72	0.64	1.20
180°C	7.85	0.58	1.36

6.2.3 Solarzellen

Die Solarzellen wurden zeitgleich präpariert und vor dem Aufdampfen der Elektrode bei den jeweiligen Temperaturen in der Glovebox 30 min getempert. Als Lösungsmittel diente für alle Polymere Chlorbenzol. Bei den PPV-Derivaten wurde keine PEDOT-Zwischenschicht verwendet. Die Ergebnisse der Solarzellen mit DMO-DO18-PPV, PI2/2 und P3HTTFT sind in Abbildung 6.11 dargestellt. Die DMO-DO18-PPV-Proben weisen für alle Temperaturen ähnliche Kurvenverläufe auf. Der Strom scheint mit zunehmender Temperatur bis 120°C anzusteigen, sodass die bei 120°C getemperte Probe die besten Leistungen aufweist. Bei einer Temperatur von 180°C nimmt der Strom deutlich ab, wodurch ebenfalls der Füllfaktor geringer wird. Für PI2/2 weisen die Kennlinien der Solarzellen bis 120°C keinen Temperatureinfluss auf. Lediglich eine Tempertemperatur von 180°C führt, analog zu DMO-DO18-PPV, zu einer deutlichen Leistungsminderung. Interessant ist, dass lediglich bei DMO-DO18-PPV eine Änderung der Polymer-Morphologie bei 180°C an Hand der AFM-Aufnahmen sichtbar wurde. Die Kennlinien weisen bei den PPV-Derivaten für alle Temperaturen einen S-förmigen Verlauf, bedingt durch die fehlende PEDOT-Schicht, auf. Für P3HTTFT zeigt sich eine geringfügig stärkere Temperaturabhängigkeit als bei den beiden PPV-Derivaten, welche jedoch noch innerhalb der für P3HTTFT ermittelten statistischen Variation liegt. Die besten Leistungen werden ebenfalls bei 120°C erzielt. Der Strom nimmt mit steigender Temperatur bis 120°C zu. Bei einer Tempertemperatur von 180°C nimmt der Strom, analog zu den beiden PPV-Derivaten, ab. Die Kurvenform ändert sich bei 180°C ebenfalls, sie bekommt einen S-förmigen Verlauf. Auch der Verlauf des Dunkelstroms zeigt bei 180°C einen abweichenden Verlauf.

Kapitel 6 Einfluss des Lösungsmittels und der Temperatur auf die Polymer-Morphologie

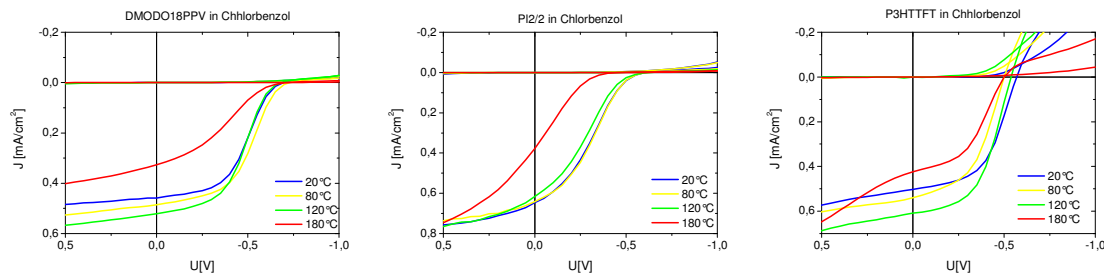


Abbildung 6.11: Strom-Spannungskennlinien hybrider Solarzellen (ITO|TiO₂| DMO-DO18-PPV (48nm), PI2/2 (43nm) bzw. P3HTTFT (40nm)/Au). Die Solarzellen wurden jeweils mit einer Polymerschicht aufgebaut, welche bei 80°C, 120°C und 180°C getempert sowie bei 20°C im Vakuum getrocknet wurde.

6.3 Zusammenfassung

Zusammenfassend konnte für die PPV-Derivate kein signifikanter Einfluss der Lösungsmittelvariation auf die Polymerfilmbildung und daraus resultierend auf die Solarzellen nachgewiesen werden. Lediglich die Kombination DMO-DO18-PPV und Trichlorbenzol führt zur Bildung größerer Aggregate wodurch die Solarzellen keine Funktion zeigten. Der in den ersten Versuchen ermittelte Einfluss des Lösungsmittels auf das P3HTTFT-System wurde eingehend mit Chloroform und Chlorbenzol untersucht. Dabei konnte aus den Beobachtungen und Ergebnissen geschlossen werden, dass die Konzentration und damit verbunden die Viskosität der Polymerlösung ein entscheidender Faktor für das Infiltrieren der Polymerschicht in die TiO₂-Schicht ist. Die Variation der Polymerschichtdicke macht für beide Lösungsmittel eine Blauverschiebung zwischen IPCE- und Absorptionsspektrum mit steigender Schichtdicke sichtbar. Bei sehr kleinen Schichtdicken folgt das IPCE-Spektrum der Absorption, wonach auch der kristalline Anteil zur Ladungsträgererzeugung beiträgt. Die Präparation der verschiedenen Schichtdicken erfolgte durch Variation der Konzentration in den Polymerlösungen. Die gering konzentrierten Lösungen wiesen demnach eine geringere Viskosität auf, wodurch das Polymer besser in die TiO₂-Schicht eindringen kann und gegeben falls erst nach dem Infiltrieren auskristallisiert. Dies deckt sich mit der Untersuchung des Quenchverhaltens beider Lösungsmittel, welche vor allem im Bereich kleiner Schichtdicken identisch ist. An Hand der Resultate kann für die zukünftige Präparation eine alternative Polymerbeschichtung mit erhöhter Infiltration in Aussicht gestellt werden: Denkbar wäre, zuerst eine stark verdünnte Polymerlösung aufzutragen, wobei das Polymer tief in die TiO₂-Schicht eindringt. Anschließend könnte die Zelle mit einer konzentrierteren Polymerlösung beschichtet werden, wodurch sich die Absorption erhöhen und der Dunkelstrom verringern lässt.

Kapitel 6 Einfluss des Lösungsmittels und der Tempertemperatur auf die Polymer-Morphologie

Das Tempern der Polymerschicht unterhalb 180°C führt, im Gegensatz zu z.B. Polymer-Polymer-blends oder Mischungen von Polymer und Fullerenen, zu keinen merklichen Änderungen der photovoltaischen Eigenschaften. Eine mögliche Erklärung liefert der Aufbau der hybriden Solarzellen. Das feste immobile TiO₂-Netzwerk lässt nur kleinskalige Änderungen der Polymerstruktur bzw. Morphologie zu. Auf der anderen Seite finden großskalige Veränderungen, wie z.B. die Bildung großer Kristallite im DMO-DO18-PPV-Film bei 180°C, im Polymer-Bulk statt und nicht an der Grenzfläche zum TiO₂. Somit haben diese Veränderungen wenig Einfluss auf die Solarzellen-Eigenschaften.

Kapitel 7 Hybride Solarzellen mit TiO₂- Nanopartikeln und verschiedenen polymeren Donatoren

Die Anpassung der Energielevels des Donatorpolymers an den Akzeptor Titandioxid ist eine primäre Aufgabe bei der Forschung an hybriden Solarzellen. Die Variation der HOMO/LUMO-Niveaus des Donatorpolymers hat direkten Einfluss auf die Leerlaufspannung der hybriden Solarzelle [171]. Auch ist eine größtmögliche Absorption des sichtbaren Lichts über einen breiten Bereich ein wichtiger Faktor für hohe Effizienzen in hybriden Solarzellen. In dem folgenden Kapitel werden einerseits verschiedene Polymere mit unterschiedlichen HOMO/LUMO-Levels hinsichtlich ihrer Eignung für hybride Solarzellen untersucht. Hierzu wurden speziell Polymere auf Thiophenbasis modifiziert, wobei die Bandlücke bzw. die HOMO-Energie um bis zu 0.5 eV variiert. Des Weiteren wurde durch den Aufbau von Copolymeren auf Fluorenbasis der Bereich der Absorption in den langwelligeren Teil verschoben. Die Polymere wurden speziell zur Bandanpassung an Titandioxid, u.a. durch Veränderung der Hydrophilie und Hydrophobie in der Seitenkette der Thiophene, beim IAP im Rahmen des SOHyb-Projektes synthetisiert. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Solarzellen mit dem in die verschiedenen Gruppen eingeteilten Polymeren kurz dargestellt.

7.1 Terpolymere auf Basis von Fluoren-, Triphenylamin- und Pyrazineinheiten

7.1.1 Terpolymer mit Benzopyrazin-Einheit (MR2)

Zunächst soll eine Serie von alternierenden Terpolymeren auf Basis von Fluoren-, Triphenylamin (TPA)- und Benzopyrazin-(BP)derivaten untersucht werden, wobei die Anteile der BP- und die TPA-Gruppen variiert wurden. Die Anteile der einzelnen Gruppen des Terpolymers und die dazugehörigen Molekulargewichte und Mobilitäten der Terpolymeren der MR2-Serie sind in Tabelle 18 dargestellt. Die verschiedenen Zusammensetzungen des Copolymers wurden aus den entsprechenden x- und y-

Kapitel 7 Hybride Solarzellen mit TiO₂-Nanopartikeln und verschiedenen polymeren Donatoren

Anteilen aufgebaut. Die im Folgenden verwendete Bezeichnung entspricht der Zusammensetzung, wobei z.B. MR2_1/2 für ein Terpolymer aus der MR2-Serie mit einem Anteil Benzopyrazin und zwei Anteilen Triphenylamin steht. Mit Zunahme des Benzopyrazins kann die Absorption im Roten vergrößert werden. Auf der anderen Seite nimmt jedoch der Anteil der Triphenylamin-Gruppe ab, welche ein typischer Lochtransporter ist. Überraschenderweise variiert die gemessene Lochmobilität nur wenig mit dem TPA-Anteil. Daraus kann geschlossen werden, dass diese Gruppe den Lochtransport zumindest nicht dominiert. Das HOMO liegt für alle Polymere bei ~5.8 eV und das LUMO bei ~3.1 eV, diese wurden aus cyclovoltammetrischen Daten beim IAP abgeschätzt. Die Polymere MR2-1/1(1) und MR2_1/1(2) unterscheiden sich im Molekulargewicht bei gleichbleibenden Fraktionsanteilen.

In Abbildung 7.1 ist die chemische Strukturformel und in Abbildung 7.2 die Absorptionsspektren der verschieden zusammengesetzten Terpolymere der MR2-Serie sowie das PL-Spektrum eines MR2_1/2-Films aus Chlorbenzol dargestellt. Das Absorptionsspektrum weist zwei Maxima bei 390 nm und bei 530 nm auf, wobei der Peak bei 390 nm von der Fluoren-Gruppe und der bei 530 nm von der Benzopyrazin-Gruppe stammt. In Abbildung 7.2 rechts sind die IPCE-Spektren der MR2-Serie dargestellt. Durch die Zunahme des Anteils der Benzopyrazin-Gruppe verändert sich das Verhältnis der beiden Peaks. Die Effizienz im Roten steigt mit der Erhöhung des Benzopyrazin-Anteils im Terpolymer stark an (Abbildung 7.2). Interessant ist, dass trotz gleichbleibenden Fluoren-Anteil auch im Bereich der Fluoren-Absorption eine Erhöhung der IPCE mit steigendem Benzopyrazin-Anteil zu verzeichnen ist. Demnach verbessert die Erhöhung der BP-Gruppe insgesamt die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein photogeneriertes Exziton in freie Ladungen umgewandelt wird. Mögliche Ursache könnte die bessere Elektronenmobilität sein, da die BP-Gruppe Elektronen-transportierende Eigenschaften hat.

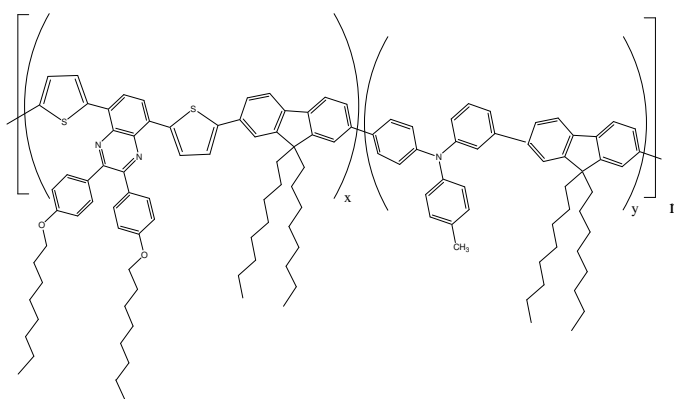


Abbildung 7.1: Chemische Strukturformel von Poly [9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyil-co-(N(4-methylphenyl-1,1-biphenyl-4,4-diamin)-co 6,9-(bis(thiophen-2-yl)-2,3-(bisphenyl-4-octyloxy)chinoxalin [MR2]

Kapitel 7 Hybride Solarzellen mit TiO₂-Nanopartikeln und verschiedenen polymeren Donatoren

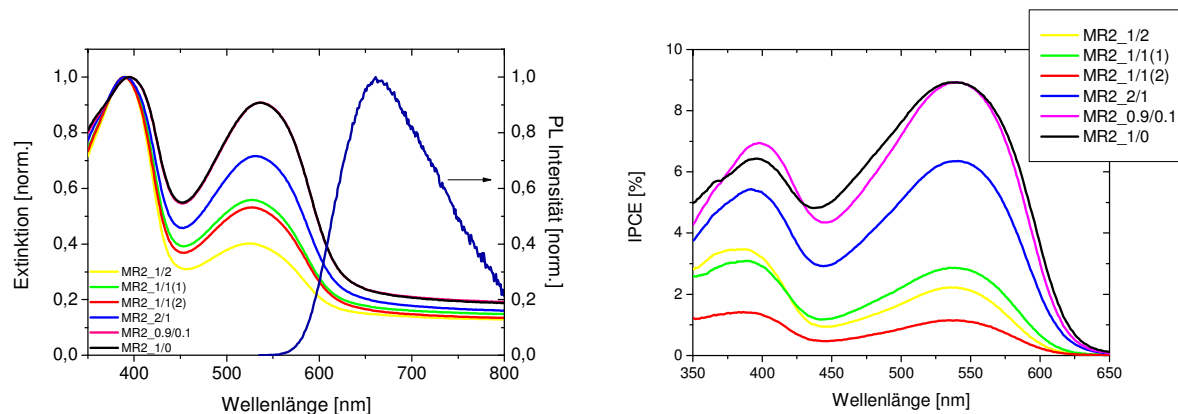


Abbildung 7.2: [links] Normierte Absorptionsspektren- und das PL-Spektrum (dunkelblau) der MR2-Serie aus Chlorbenzol. Mit zunehmendem Anteil der Benzopyrazin-Gruppe nimmt die Absorption im roten zu. [rechts] IPCE-Spektren der verschiedenen Terpolymere aus der MR2-Serie im Solarzellenaufbau [ITO/TiO₂ 550°C/Polymer_{45nm}/PEDOT/Au].

Tabelle 18: Angaben zu den Fraktionsanteilen der einzelnen Gruppen sowie die Molmassen und Mobilitätsangaben der verschiedenen Polymere aus der MR2-Serie. Die erste Zahl entspricht dem Anteil der Benzopyrazin-Gruppe (BP), die zweite dem Anteil der Fluoren-Gruppe (F) und die dritte dem Anteil der Triphenylamin-Gruppe (TPA).

Polymer	Anzahl der einzelnen Gruppen BP/F/TPA	M _w [g/mol]	M _n [g/mol]	Lochmobilität μ ⁵³ [cm ² /Vs]
MR2_1/2	1/3/2	60.600	20.300	3.6x10 ⁻³
MR2_1/1(1)	1/2/1	206.000	32.400	3.7x10 ⁻³
MR2_1/1(2)	1/2/1	348.000	51.800	3.7x10 ⁻³
MR2_2/1	2/3/1	38.200	16.800	1.6x10 ⁻³
MR2_0.9/0.1	0.95/1/0.05	24.000	11.500	nicht bestimmt
MR2_1/0	1/1/0	22.700	10.500	2.3x10 ⁻³

⁵³ Mobilität wurde in organischen Dünnschichttransistoren am IAP bestimmt.

Kapitel 7 Hybride Solarzellen mit TiO₂-Nanopartikeln und verschiedenen polymeren Donatoren

Das Absorptions- und IPCE-Spektrum aus Chlorbenzol in Abbildung 7.2 weist eine sehr gute Übereinstimmung ohne Verschiebung der beiden Maxima auf. Deutlich wird, dass die Benzopyrazin-Gruppe stärker zu Ladungsträgererzeugung beiträgt als die Fluoren-Gruppe. Trotz nahezu gleicher Extinktion bei 400 und 520 nm liegt die externe Quanteneffizienz bei 530 nm 1/3 höher als bei 400 nm. Demnach zeigen die Polymere MR2_0.9/0.1 und MR2_1/0, welche nur einen sehr geringen Anteil bzw. keine Triphenylamin-Gruppe enthalten, die größten externe Quanteneffizienz von ~9 % bei 530 nm. Der Kurzschlussstrom verdreifacht sich, wenn der Anteil der Benzopyrazin-Gruppe von 16 % bei MR2_1/2 auf 50 % bei MR2_1/0 angehoben wird. Für den Aufbau der Solarzellen erwies sich die Verwendung einer Zwischenschicht aus PEDOT zwischen der Polymerschicht und der Goldelektrode als notwendig (Abbildung 7.3 links). Bei gleichbleibendem Strom erhöhen sich die Spannung und damit der Füllfaktor deutlich. Ursache hierfür ist das tiefe HOMO (~5.8 eV) und die damit verbundene große Energiebarriere für die Lochinjektion. In der Abbildung 7.3 rechts sind die Strom-Spannungskennlinien der Solarzellen der MR2-Serie und in Tabelle 19 die dazugehörigen Kenndaten dargestellt. Die Leerlaufspannung bei der Verwendung von PEDOT als Zwischenschicht liegt für alle Terpolymere gleichbleibend zwischen -0.8 und -0.9 V, was jedoch weit unter der theoretisch erreichbaren Leerlaufspannung von bis zu 1.6 V bei einem HOMO von ~5.8 eV liegt. Eine mögliche Erklärung für die Reduktion ist, dass die Elektrodenaustrittsarbeit an das HOMO/LUMO-Niveau des Polymers pinnt (siehe hierzu Kapitel 4). Beim Aufbau der Solarzellen ohne PEDOT-Schicht weisen alle Zellen eine stark abknickende Kennlinie auf, was zu deutlich schlechteren Füllfaktoren führt. Dies ist ebenfalls ein Indiz für eine hohe Lochinjektionsbarriere. Auch bei der Verwendung einer PEDOT-Zwischenschicht ist noch ein Abknicken der Kennlinie zu beobachten, demnach konnte die Barriere für die Lochinjektion gemindert aber nicht vollständig verhindert werden. Darauf deuten ebenfalls die Dunkelströme hin, welche wahrscheinlich durch die Lochinjektion bestimmt werden. Die Stromdichten wiederum sind identisch mit denen bei Verwendung einer PEDOT-Schicht. Aus dem Vergleich von MR2-1/1(1) und MR2_1/1(2), welche die gleiche chemische Struktur aber unterschiedliche Molekulargewichte aufweisen, geht hervor, dass eine Variation des Molekulargewichts einen Einfluss auf die Solarzellenleistungen hat. Demnach führen geringere Molekulargewichte, z.B. durch ein besseres Penetrieren in die TiO₂-Schicht, zu höheren Effizienzen.

Kapitel 7 Hybride Solarzellen mit TiO₂-Nanopartikeln und verschiedenen polymeren Donatoren

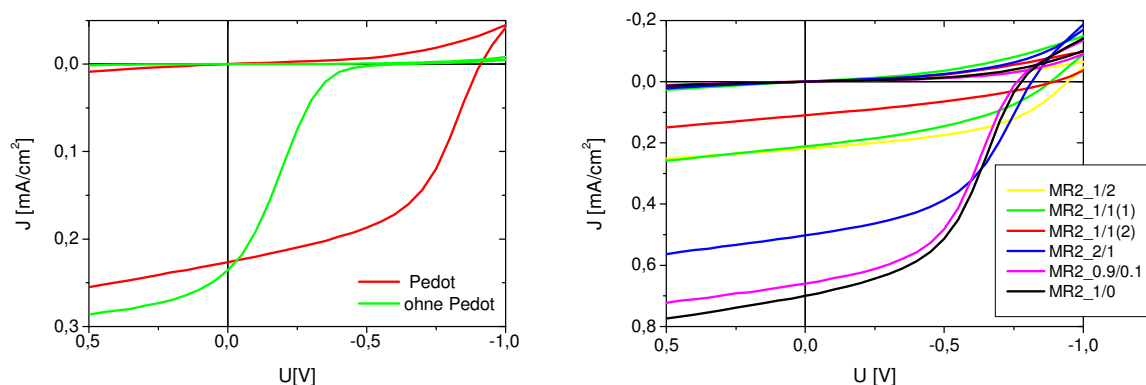


Abbildung 7.3: Links: Strom-Spannungskennlinien hybrider Solarzellen mit MR2_1/2 als Donator mit und ohne PEDOT-Zwischenschicht. Rechts: Strom-Spannungs-Kennlinien der hybriden Solarzellen (ITO|TiO₂ 550°C|MR2-Serie 45nm|PEDOT|Au). Mit steigendem Benzopyrazin-Anteil nimmt der Kurzschlussstrom zu. Die Lichtleistung der Weißlichtquelle beträgt 72 mW/cm². Gemessen wurde 24 h nach Präparation. Dargestellt ist jeweils der beste Pixel der Solarzelle.

Tabelle 19: Kenndaten der hybriden Solarzellen aus der MR2-Serie. Die Lichtleistung betrug 72 mW/cm². Dargestellt sind der Mittelwert aller Pixel einer Probe und deren Abweichung.

Polymer	U _{oc} [V]	J _{sc} [mA/cm ²]	Füllfaktor [%]	ECE [%]	IPCE [%]
MR2_1/2 (45m)	-0.89±0.08	0.20±0.02	40.0±7.5	0.10±0.03	3.5
MR2_1/1(1) (42m)	-0.88±0.09	0.21±0.02	39.8±1.3	0.10±0.01	3.1
MR2_1/1(2) (47nm)	-0.70±0.24	0.11±0.02	36.3±6.2	0.04±0.01	1.5
MR2_2/1 (45nm)	-0.78±0.07	0.49±0.02	46.0±4.0	0.24±0.04	6.3
MR2_0.9/0.1 (41nm)	-0.74±0.03	0.66±0.02	45.0±4.1	0.30±0.04	8.9
MR2_1/0 (46nm)	-0.75±0.07	0.66±0.03	44.7±4.8	0.30±0.06	8.9

7.1.2 Copolymer mit Thienopyrazin-Einheit (MR3)

Im Terpolymer der MR3-Serie wurde die Benzopyrazin-Einheit im Donator-Akzeptor-Baustein durch ein Thienylpyrazin-Derivat ersetzt, um die Absorption im langwelligen Teil des Spektrums zu erhöhen, was gleichzeitig eine Verringerung der Bandlücke zur

Kapitel 7 Hybride Solarzellen mit TiO₂-Nanopartikeln und verschiedenen polymeren Donatoren

Folge hat. Das HOMO liegt nunmehr bei ~5.6 eV und das LUMO zwischen 3.5-3.6 eV, beides wurde aus den CV-Daten abgeschätzt.

Die Anteile der einzelnen Gruppen des Terpolymers, die Fluoren- (F), Triphenylamin- (TPA) und Thienopyrazin-Einheit (TP), sowie die dazugehörigen Molekulargewichte und Mobilitäten der verschieden zusammengesetzten Terpolymeren der MR3-Serie sind in Tabelle 20 dargestellt. Die Bezeichnung erfolgt analog zur MR2-Serie im Kapitel 7.1.1. Das Polymer MR3_1/0 konnte nur mit sehr geringem Molekulargewicht von $M_w < 7.000$ g/mol synthetisiert werden. Im Absorptionsspektrum ist der Einfluss der verschiedenen Anteile der Gruppen und die Verschiebung in den langwelligen Absorptionsbereich deutlich zu erkennen (Abbildung 7.5). Bei MR3_2/1 und MR3_1/0 verschiebt sich der erste Peak der Fluoren-Gruppe von 400 nm auf 420 nm gegenüber dem MR3_1/2 und MR3_1/1. Das Absorptionsmaximum des zweiten Peaks liegt nunmehr bei 680 nm, im Gegensatz zum Maximum des zweiten Peaks bei 530 nm der MR2-Serie. Die Intensität des zweiten Peaks steigt mit zunehmendem Anteil der rot-absorbierenden Thienopyrazin-Gruppe an, analog zur MR2-Serie.

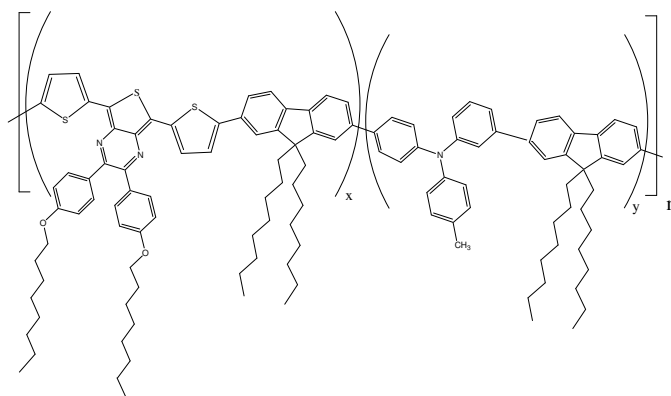


Abbildung 7.4: Chemische Strukturformel von Poly [9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyil-co-(N(4-methylphenyl)-1,1-biphenyl-4,4-diamin)-co 6,8-(bis(thiophen-2-yl)-2,3-(bisphenyl-4-octyloxy) thienopyrazin [MR3]

Kapitel 7 Hybride Solarzellen mit TiO₂-Nanopartikeln und verschiedenen polymeren Donatoren

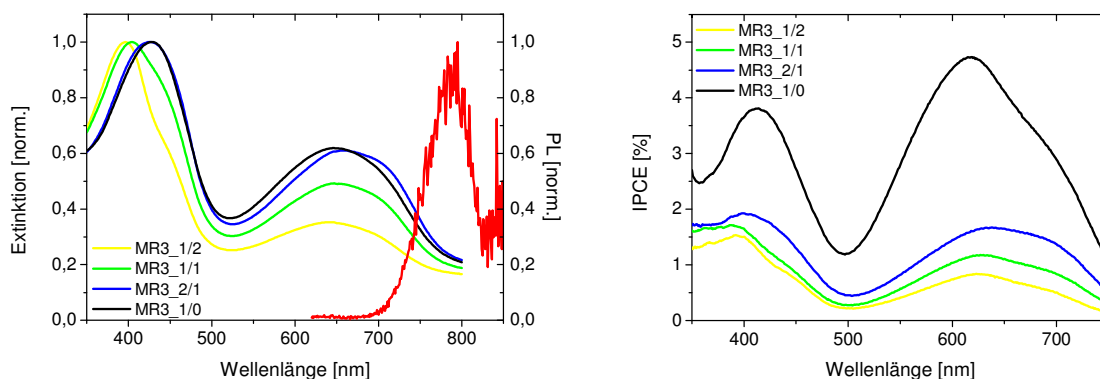


Abbildung 7.5: Normierte Absorptionsspektren und PL-Spektrum der MR3-Serie aus Chlorbenzol [links]. IPCE-Spektren verschiedenen Terpolymere aus der MR3-Serie (ITO/TiO₂ 550°C/MR3-Serie 40nm/PEDOT/Au). Mit steigendem Thienopyrazin-Anteil nimmt die IPCE im roten zu.

Tabelle 20: Angaben zu den Fraktionsanteilen der einzelnen Gruppen sowie die Molmassen der verschiedenen Polymere aus der MR3-Serie. Die erste Zahl entspricht dem Anteil der Thienopyrazin-Gruppe (TP), die zweite dem Anteil der Fluoren-Gruppe (F) und die dritte dem Anteil der Triphenylamin-Gruppe (TPA).

Polymer	Anzahl der einzelnen Gruppen TP/F/TPA	M _w [g/mol]	M _n [g/mol]	Lochmobilität μ [cm ² /Vs]
MR3_1/2	1/3/2	66.500	27.800	1.1·10 ⁻³
MR3_1/1	1/2/1	55.200	21.100	6.2·10 ⁻⁴
MR3_2/1	2/3/1	91.800	20.500	1.1·10 ⁻³
MR3_1/0	1/1/0	6.830	3.630	5.3·10 ⁻⁴

Das Absorptions- und IPCE-Spektrum aus Chlorbenzol weist analog zur MR2-Serie eine gute Übereinstimmung auf (Abbildung 7.5). Es trägt jedoch nur ein Teil der langwelligen Extinktion zur IPCE bei. An Hand der IPCE-Spektren in Abbildung 7.5 rechts lässt sich ebenfalls der Einfluss der einzelnen Gruppen erkennen. Trotz nahezu gleicher Extinktion von MR3_2/1 und MR3_1/0 unterscheiden sich die externen Quanteneffizienzen, was sich mit den sehr unterschiedlichen Molekulargewichten erklären lässt. Mit den Polymeren MR3_1/2, MR3_1/1 und MR3_2/1 erzielten externen Quanteneffizienzen liegen unter 2 %, der Rotanteil steigt mit dem Thienopyrazin-Anteil an. Für diese drei

Kapitel 7 Hybride Solarzellen mit TiO₂-Nanopartikeln und verschiedenen polymeren Donatoren

Polymere ändert sich die Fluoren-bedingte Bande im IPCE-Spektrum kaum. Mit MR3_1/0 kann die externe Quanteneffizienz verdoppelt werden, hierbei ist auch die Fluoren-Bande deutlich angestiegen. Mögliche Ursache ist eine bessere Durchmischung bzw. eine effizientere Grenzfläche TiO₂/Polymer, bedingt durch das geringe Molekulargewicht. Auch für die Polymere der MR3-Serie führt die Verwendung der PEDOT-Zwischenschicht zur Verbesserung der J-U-Charakteristik (Abbildung 7.6 links). Hierbei kann das Abknicken durch die PEDOT-Zwischenschicht deutlich reduziert werden, was auf eine bessere Lochinjektion hindeutet. In Tabelle 21 sind die Leistungen und in Abbildung 7.6 rechts die Kennlinien der einzelnen Solarzellen mit den verschiedenen Polymeren der MR3-Serie mit einer PEDOT-Zwischenschicht dargestellt. Durch die Erhöhung des rotabsorbierenden Anteils der TP-Gruppe konnte ein Anstieg des Kurzschlussstroms erreicht werden. Zudem wurde mit dem geringeren Molekulargewicht von MR3_1/0 ein deutlich höherer Strom erzielt. Demnach scheinen sich bei der MR3-Serie ebenfalls kleinere Molekulargewichte positiv auf die Effizienz auszuwirken. Dieser Trend kann an Hand der Daten von MR2_1/1(1) und MR2_1/1(2) bestätigt werden, beide Molekulargewichte lagen jedoch weit über den von MR3_1/0. Die Leerlaufspannungen liegen, gegenüber der MR2-Serie bedingt durch das höhere HOMO von ~5.6 eV, nunmehr zwischen -0.55 und -0.7 V. Dies liegt ebenfalls weit unter der zu erwartenden Leerlaufspannung von ~1.4 V.

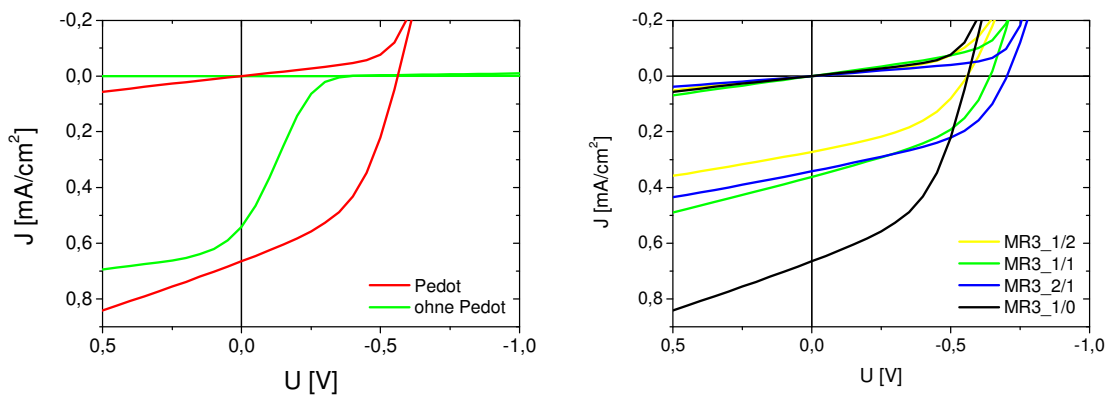


Abbildung 7.6: Links: Strom-Spannungskennlinien hybrider Solarzellen mit MR3_1/2 als Donator mit und ohne PEDOT-Zwischenschicht. Rechts: Strom-Spannungs-Kennlinien der hybriden Solarzellen (ITO/TiO₂/MR3-Serie/PEDOT/Au). Mit steigendem Thienopyrazin -Anteil nimmt der Kurzschlussstrom zu. Die Lichtleistung der Weißlichtquelle beträgt 72 mW/cm^2 . Gemessen wurde 24 h nach Präparation. Dargestellt ist jeweils der beste Pixel der Solarzelle.

Kapitel 7 Hybride Solarzellen mit TiO₂-Nanopartikeln und verschiedenen polymeren Donatoren

Tabelle 21: Kenndaten der hybriden Solarzellen aus der MR3-Serie mit PEDOT. Dargestellt sind der Mittelwert aller Pixel einer Probe und deren Abweichung

Polymer	U [V]	J [mA/cm ²]	Füllfaktor [%]	ECE [%]	IPCE [%]
MR3_1/2 (34nm)	-0.55±0.02	0.25±0.02	38.4±3.7	0.05	1.5
MR3_1/1 (45nm)	-0.63±0.02	0.30±0.04	43.5±1.1	0.08	1.7
MR3_2/1 (33nm)	-0.69±0.08	0.33±0.02	43.7±3.7	0.10	1.9
MR3_1/0 (38nm)	-0.53±0.02	0.62±0.05	46.2±0.3	0.15	4.8

7.1.3 Zusammenfassung

Es wurden zwei Copolymer-Serien auf Basis von Polyfluoren, Triarylamin und einem Donator-Akzeptor-Baustein am IAP synthetisiert. In der MR2-Serie besteht die Donator-Akzeptor-Struktur aus einem Benzopyrazin-Derivat mit Alkoxyseitenketten. Es wurden fünf verschiedene Zusammensetzungen des Copolymer mit drei verschiedenen Bausteinen synthetisiert und in hybriden Solarzellen getestet. Bei der MR3-Serie wurde die Benzopyrazin-Einheit im Donator-Akzeptor-Baustein durch ein Thienopyrazin-Derivat ersetzt. Damit konnte die Absorption in den langwelligeren Bereich verschoben werden. Hiervon wurden vier verschiedene Zusammensetzungen synthetisiert und getestet. Bei allen Zusammensetzungen blieben die HOMO-LUMO-Level konstant, die Triarylamin-Einheit hat demnach keinen Einfluss auf das HOMO-Niveau der Copolymere.

Die Leerlaufspannung der Solarzellen der MR2-Serie lagen für alle Zusammensetzungen zwischen -0.8 und -0.9 V. Die Stromdichte nimmt mit steigendem Anteil der Benzopyrazin-Gruppe zu. Die maximal erzielten externen Effizienzen von 0.3 % für das Polymer MR2_1/0 liegen jedoch weit unter den Erwartungen, da im Vergleich zu den Polymeren P3HTTFT und PI2/2 keine Erhöhung des Kurzschlussstroms erzielt wurde. Bei den Solarzellen der MR3-Serie variierte die Leerlaufspannung je nach Polymer und Anodenstruktur bzw. Zusammensetzung zwischen -0.5 und -0.7 V. Es wurde kein eindeutiger Zusammenhang zwischen den Anteilen der einzelnen Gruppen und der Leerlaufspannung festgestellt. Ebenfalls ist ein Anstieg der Stromdichte mit steigendem Anteil der rotabsorbierenden Thienopyrazin-Gruppe zu verzeichnen. Analog zur MR2-Serie erzielte das Copolymer ohne Triphenylamin-Einheit die höchste Effizienz von 0.15 %. Auch führte die Erweiterung der Absorption in den roten Bereich des Spektrums zu kleineren Leerlaufspannungen und IPCE. Im Vergleich liegen die Effizienzen der MR3-

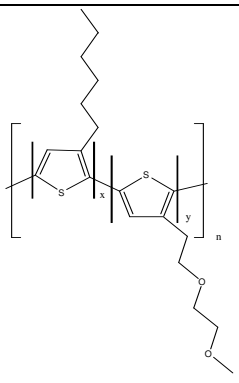
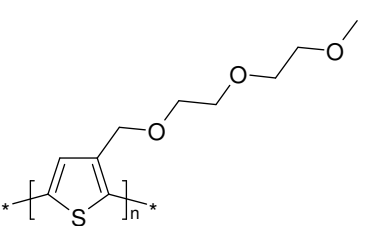
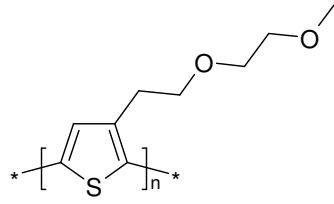
Serie unter denen der MR2-Serie. Ursache für die kleinen IPCE bei vergleichbarer Absorption könnte die schlechtere Lochmobilität der MR3-Serie sein. Trotz kleinerer IPCE und höherem Rotanteil bei der MR3-Serie sind die Kurzschlussströme mit denen der MR2-Serie im Wesentlichen vergleichbar. Die kleinere Bandlücke und das höhere HOMO führen bei der MR3-Serie zu den kleineren Leerlaufspannungen. Insgesamt ist ein Vergleich aufgrund der unterschiedlichen Molekulargewichte schwierig. Interessant sind die unterschiedlichen Effizienzen trotz des stets gleichen Anteils der Fluoren-Gruppe. Bei MR2 nimmt mit steigendem Benzopyrazin-Anteil auch die IPCE für die Fluoren-Bande zu. Bei MR3 hingegen ist diese bis auf das MR3-1/0 nahezu konstant.

7.2 Polythiophene

Durch chemische Modifizierung in der Seitenkette soll eine bessere Kompatibilität zum TiO₂ erreicht werden. Das Einführen von zusätzlichen Sauerstoffatomen in die Seitenkette ermöglicht eine verbesserte Hydrophilie der Seitenkette zum sauerstoffreichen TiO₂ im Gegensatz zu der hydrophoben Hexyl-Seitenkette beim P3HT. Des Weiteren soll durch die Variation der Bandlücke eine bessere Bandanpassung an das TiO₂ mit dem Ziel der Leerlaufspannungserhöhung erreicht werden. Hierzu wurden beim IAP drei verschieden modifizierte Poly(3-hexylthiophene) synthetisiert und in hybriden Solarzellen getestet. Die chemische Strukturformel sowie Angaben zum HOMO/LUMO-Niveau, Molekulargewicht und Mobilität sind in Tabelle 22 dargestellt. Aus dem HOMO/LUMO-Lagen der einzelnen Polymere ergibt sich das schematische Energiediagramm in Abbildung 7.7. Das Poly(3-[hexyl-co-3,6-dioxaheptyl]thiophen) [MR1] ist ein statistisches Copolymer aus (3-hexylthiophen)-Einheiten und 3-(3,6-dioxaheptyl)thiophen-Einheiten in Head-Tail-Stellung. Bei dem Poly(3-[2,5,8-trioxanonyl]thiophen) [RN1/3] wurde die Seitenkette mit drei Sauerstoffatomen (2,5,8 Position) modifiziert. Bei Poly(3-[3,6-dioxaheptyl]thiophen) [RN2/3] wurde eine Seitenkette am Polythiophen mit zwei Sauerstoffatomen (3,6 Position) eingeführt.

Kapitel 7 Hybride Solarzellen mit TiO₂-Nanopartikeln und verschiedenen polymeren Donatoren

Tabelle 22: Chemische Strukturformeln der modifizierten Thiophene sowie Angaben zum Molekulargewicht, Mobilität und zur Bandlücke.

Poly(3-[hexyl-co-3,6-dioxaheptyl]thiophen) [MR1] (1:1)	Poly(3-[2,5,8-trioxanonyl]thiophen) [RN1/3]	Poly(3-[3,6-dioxaheptyl]thiophen) [RN2/3]
		
M _w =25.000 g/mol, M _n =14.500 g/mol	M _w =35.100 g/mol M _n =22.400 g/mol	M _w =24.100 g/mol M _n =14.700 g/mol
HOMO ~5.5 eV LUMO ~2.9 eV	HOMO ~5.4 eV LUMO ~2.9 eV	HOMO ~5.1 eV LUMO ~2.9 eV
μ _{Loch} =5.7x10 ⁻³ cm ² /Vs	μ _{Loch} =8.8*10 ⁻⁴ cm ² /Vs	μ _{Loch} =2.4x10 ⁻⁴ cm ² /Vs
T _m =200°C	T _m =101°C ⁵⁴	T _m =183°C

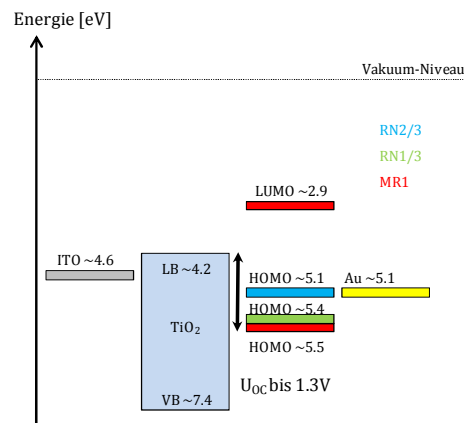


Abbildung 7.7: Energieschema der hybriden Solarzellen mit den Polymeren MR1, RN1/3 und RN2/3.

⁵⁴ Mit geringer Intensität (0.67 j/g)

Kapitel 7 Hybride Solarzellen mit TiO₂-Nanopartikeln und verschiedenen polymeren Donatoren

In Abbildung 7.8 sind die IPCE-Spektren den Absorptionsspektren der jeweiligen Polymerfilme aus Chlorbenzol auf Titandioxid gegenübergestellt. Im Absorptionsspektrum von MR1 ist ein kristalliner Anteil in dem aus Chlorbenzol präparierten und bei 120°C getemperten Film zu erkennen. Die Absorptionsmaxima liegen bei 520, 550 und 607 nm. Bei der gemeinsamen Darstellung des Absorptions- und IPCE-Spektrums wird durch die Blauverschiebung deutlich, dass der kristalline Anteil des Polymers nicht zur Ladungsträgererzeugung beiträgt. Das Absorptionsspektrum von RN1/3 weist auf eine nahezu amorphe Struktur hin, mit einem Maximum von 490 nm. An Hand der Abbildung 7.8 Mitte wird deutlich, dass es kaum eine Verschiebung des IPCE-Spektrums gegenüber dem Absorptionsspektrum gibt. Das Absorptionsspektrum von RN2/3 zeigt analog zum MR1 einen kristallinen Anteil. An Hand der Darstellung des Absorptions- und IPCE-Spektrums in Abbildung 7.8 rechts wird deutlich, dass der kristalline Anteil nur im geringen Maß bei der Ladungsträgererzeugung beteiligt ist. Die Ergebnisse für die beiden teilkristallinen Polymere decken sich nicht mit den Beobachtungen zu P3HTTFT im Kapitel 6.1. Demnach sind die Effizienzen der beiden teilkristallinen Materialien stark Lösungsmittel- und Tempertemperaturabhängig. Untersuchungen mit Chloroform als Lösungsmittel und Tempern bis 180°C führten, im Gegensatz zu P3HTTFT, zu einer deutlichen Änderung der Kristallinität, was an Hand der Absorptionsspektren am Beispiel von MR1 sichtbar wird (Abbildung 7.9). Mit Chloroform als Lösungsmittel steigt die IPCE an und das IPCE-Spektrum folgt, zumindest bei dem ungetemperten Film, dem Absorptionsspektrum. Resultierend nimmt auch die Kurzschlussstromdichte zu. Die Leerlaufspannung wiederum sinkt, was sich durch den Anstieg der Dunkelströme erklärt. Für das amorphe RN1/3 zeigte die Variation dieser beiden Parameter keinen Einfluss. Die Variation der Schichtdicke bei gleichem Lösungsmittel und Tempertemperatur führt ebenfalls zu anderen Ergebnissen als bei P3HTTFT. Demnach variieren lediglich die Kenndaten geringfügig, der Verlauf des IPCE-Spektrums bleibt gleich. Es ist jedoch anzumerken, dass keine expliziten schichtdickenabhängigen Untersuchungen wie im Umfang für P3HTTFT durchgeführt wurden. Die Beobachtungen beruhen auf reproduzierbaren Daten von drei Serien, wobei die Polymerschichtdicke lediglich zwischen 30 und 50 nm variierte.

Kapitel 7 Hybride Solarzellen mit TiO₂-Nanopartikeln und verschiedenen polymeren Donatoren

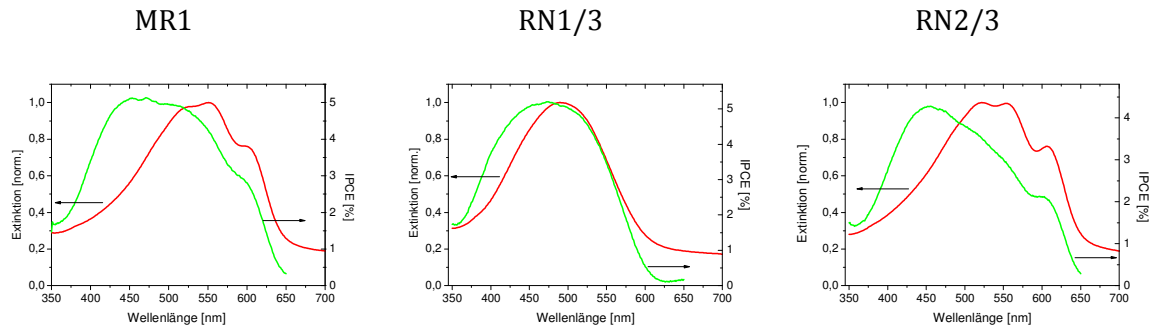


Abbildung 7.8: Gemeinsame Darstellung des Absorptions- (rot) und IPCE-Spektrums (grün) von MR1 _{40nm}, RN1/3 _{36nm} und RN2/3 _{45nm} aus Chlorbenzol auf Titandioxid im Solarzellenaufbau [ITO/TiO₂ 550°C/Polymer/PEDOT/Au].

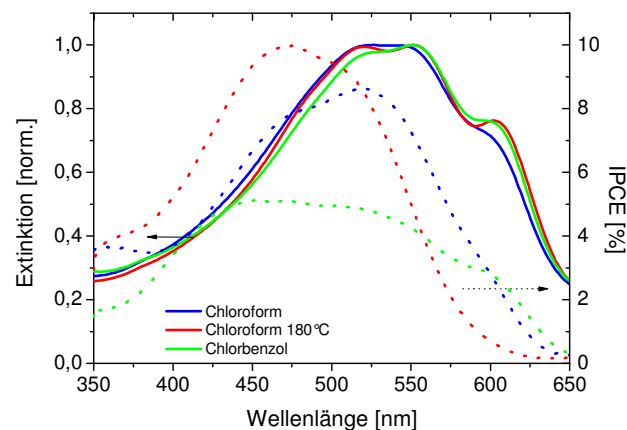


Abbildung 7.9: Beeinflussung der Kristallinität durch Lösungsmittel und Temperatur am Beispiel von MR1 (~40nm). Dargestellt sind die Absorptionsspektren (durchgezogene Linie) für Chloroform ungetempert (blau), Chloroform 180°C getempert (rot) und Chlorbenzol 120°C getempert (grün). Die gepunkteten Linien entsprechen den IPCE-Spektren der jeweiligen Solarzellen [ITO/TiO₂ 550°C/MR1/PEDOT/Au].

Bei den Solarzellenkenntdaten zeigt sich durch die Verwendung einer PEDOT-Zwischenschicht eine deutliche Verbesserung der Leistung sowie der Kurvenform für MR1. Bei nahezu konstanter Spannung kann die Stromdichte durch den Einsatz der Zwischenschicht verdoppelt werden. Die Dunkelströme sind ohne PEDOT sehr hoch. RN1/3 dagegen weist durch die Verwendung von PEDOT eine Reduktion des Füllfaktors um fast 1/3, bei ansonsten nahezu gleichen Strom- und Spannungswerten (Abbildung 7.10 Mitte). Der Dunkelstrom steigt ohne PEDOT stärker an. Mit der Verwendung von

Kapitel 7 Hybride Solarzellen mit TiO₂-Nanopartikeln und verschiedenen polymeren Donatoren

PEDOT sind die Kenndaten konstant bzw. kann eine leichte Strom- und Spannungserhöhung mit der Zeit verzeichnet werden. Ohne die Zwischenschicht nimmt die Leistung mit der Zeit kontinuierlich ab. Die Ergebnisse sind reproduzierbar. Durch die Verwendung von PEDOT bei RN2/3 verdoppelt sich die Stromdichte, wobei die Leerlaufspannung um fast 30% abnimmt. Die Leerlaufspannung wird stark durch den Dunkelstrom beeinflusst.

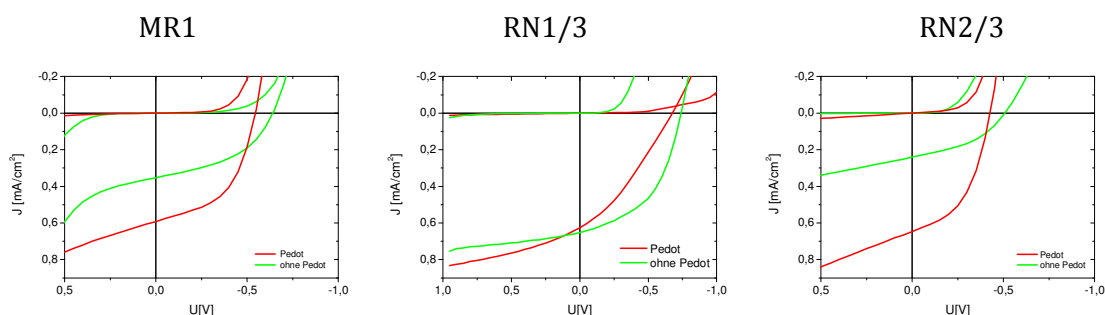


Abbildung 7.10: Strom-Spannungskennlinien hybrider Solarzellen mit MR1 40nm, RN1/3 36nm und RN2/3 45nm als Donator mit und ohne PEDOT-Zwischenschicht.

Tabelle 23: Kenndaten der Solarzellen mit den modifizierten Polythiophenen MR1, RN1/3 und RN2/3. Dargestellt ist der Mittelwert aus den verschiedenen Serien und deren Abweichung. Die Schichtdicke variierte zwischen 30 und 50 nm.

Polymer	U [V]	J [mA/cm ²]	Füllfaktor [%]	ECE [%]	IPCE [%]
MR1	-0.56±0.04	0.63±0.03	50.6±1.3	0.14±0.09	5.1
RN1/3	-0.64±0.06	0.61±0.02	32.0±0.6	0.12±0.01	5.2
RN2/3	-0.42±0.01	0.70±0.04	45.7±1.1	0.13±0.01	4.0

7.2.1 Zusammenfassung

Ziel war es, durch eine verbesserte Hydrophilie der Seitenkette eines Thiophens die Kompatibilität zum sauerstoffreichen TiO₂ zu erhöhen. Hierzu wurden zusätzliche Sauerstoffatome in die Seitenkette eingefügt. Je nach Modifikation verändern sich dadurch die Kristallinität und die Bandlücke. Es konnte keine klare Korrelation zwischen dem Anteil des Sauerstoffs in der Seitenkette und den Solarzeleigenschaften gefunden werden. MR1 und RN2/3 weisen ähnliche Absorptionsspektren auf. Die IPCE

Kapitel 7 Hybride Solarzellen mit TiO₂-Nanopartikeln und verschiedenen polymeren Donatoren

besteht bei beiden aus kristallinen und amorphen Anteilen, welche durch die Parameter Lösungsmittel und Tempertemperatur beeinflusst werden. Beim MR1 können, analog zum RN2/3, der Strom und der Füllfaktor durch die Verwendung von PEDOT erhöht werden. Zwischen den Polymeren RN1/3 und RN2/3 ist der gravierendste Unterschied die Film-Morphologie. Das RN1/3 ist amorph mit weniger Rotanteil in Absorption und IPCE. PEDOT führt, im Gegensatz zu den teilkristallinen Polymeren, zur Reduktion der Effizienz. Die Leerlaufspannungen aller drei Polymere liegen weit unter den theoretisch möglichen (siehe Energieschema in Abbildung 7.7). Aufgrund der z.T. hohen Leckströme sind Aussagen zur U_{oc} nur bedingt sinnvoll.

7.3 Kombination Thiophen- und Phenylen-Vinyl-Einheiten

Für hohe Leistungen in polymeren Solarzellen ist es wichtig, dass der Donator das Licht über einen breiten Spektralbereich, möglichst im roten Bereich, absorbiert. Hierfür wurden Copolymere mit verschiedenen Kombinationen von Thiophen-, Phenylen- und Vinyl-Einheiten synthetisiert. Ziel war es, die positiven Eigenschaften der einzelnen Gruppen zu kombinieren. Polymere der Thiophen-Gruppe (P3HTTFT o.ä.) überzeugen durch einen breiten Absorptionsbereich (bis 600 nm), führen jedoch meist zu geringen Leerlaufspannungen (~ -0.7 V). Polymere der Poly-(p-Phenyl-Vinyl)-Gruppe (PI2/2 o.ä.) erzeugen hohe Leerlaufspannungen (bis -1.1 V), absorbieren jedoch nur einen kleinen Teil des Lichtspektrums (320-450 nm). An Hand von zwei Polymeren soll untersucht werden, ob es möglich ist, die Eigenschaften des Donator-Polymers positiv durch eine sinnvolle Kombination zu beeinflussen.

7.3.1 Alternierendes Copolymer aus Thiophen und Phenylvinyl (PI5/1)

Das PI5/1 ist ein alternierendes Copolymer, bestehend aus Thiophen- und Phenylvinyl-Einheiten. Die chemische Strukturformel ist in Abbildung 7.11 dargestellt. Das HOMO liegt bei ~ 5.5 eV und das LUMO bei ~ 2.8 eV und die Molmassen liegen bei $M_w = 37000$ g/mol und $M_n = 8900$ g/mol. Die Lochmobilität μ ist mit $2.4 \cdot 10^{-3}$ cm²/Vs mit der von PI2/2 vergleichbar. Das Absorptionsspektrum eines aus Chlorbenzol präparierten Films weist auf eine Teilkristallinität hin und ähnelt dem des klassischen P3HT, ist aber leicht blauverschoben (Abbildung 7.12 links). Die gemeinsame Darstellung des Absorptions- und IPCE-Spektrum zeigt eine gute Übereinstimmung. Es wird deutlich, dass sowohl der kristalline als auch der amorphe Anteil zur Ladungsträgererzeugung beitragen. In der Abbildung 7.12 rechts und in der Tabelle 24 sind die Kennlinien und Kenndaten der unterschiedlich behandelten Solarzellen dargestellt. Durch Tempern kann demnach der Strom und die Spannung geringfügig erhöht werden, wahrscheinlich durch eine Erhöhung der Kristallinität. Mit einer PEDOT-

Kapitel 7 Hybride Solarzellen mit TiO₂-Nanopartikeln und verschiedenen polymeren Donatoren

Zwischenschicht wird die Solarzellencharakteristik deutlich verbessert, der Füllfaktor steigt an, da die Kurve nicht mehr abknickt. Die Leerlaufspannung liegt mit ~ -0.7 V über der von P3HTTFT (~ -0.5 V; HOMO ~ 5.05 eV), mit einem deutlich höherem Strom von ~ 1.2 mA/cm². Dies entspricht den höchsten in PL2/2 gemessenen Strömen.

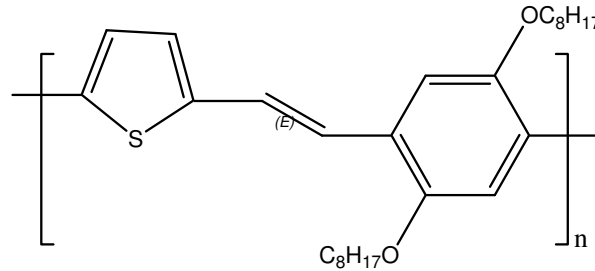


Abbildung 7.11: Strukturformel von Poly(2,5-thiophen-1,2-ethylen-2,5-dioctyloxy-1,4-phenylen-1,2-ethylen) [PI5/1].

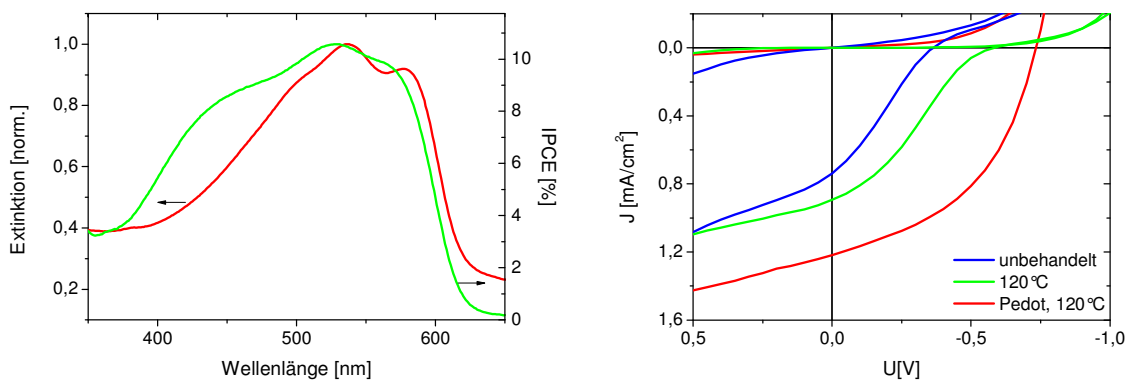


Abbildung 7.12 Links: Gemeinsame Darstellung des Absorptions- (rot) und IPCE-Spektrums (grün) von PI5/1 aus Chlorbenzol auf Titandioxid und einer hybriden Solarzelle (beides 120°C). Rechts: Strom-Spannungskennlinien hybrider Solarzellen mit PI5/1 als Donator mit und ohne PEDOT-Blockierschicht (ITO|TiO₂|PL5-1 (42nm)|mit und ohne PEDOT|Au).

Tabelle 24: Kenndaten hybrider Solarzellen mit einer Kombination aus Thiophen und PPV (PL5/1).

Behandlung	U _{oc} [V]	J _{sc} [mA/cm ²]	Füllfaktor [%]	ECE [%]	IPCE [%]
unbehandelt	-0.36	0.74	26	0.07	4.3
120°C	-0.59	0.89	28	0.14	7.5
Pedot, 120°C	-0.73	1.22	45	0.38	10.6

Kapitel 7 Hybride Solarzellen mit TiO₂-Nanopartikeln und verschiedenen polymeren Donatoren

Zusammenfassend ist die Kombination sehr interessant, da sie gute Effizienzen liefert. Ohne PEDOT verhalten sich die Zellen analog zu den PPVs, trotz der eingebauten Thiophen-Gruppe. Mit der Zwischenschicht lässt sich die Leerlaufspannung und Füllfaktor deutlich steigern und der Knick in der Kennlinie verschwindet. Dies deutet auf Probleme beim Polymer/Gold-Kontakt hin. Überraschenderweise ist die Leerlaufspannung trotz eines HOMO von 5.5 eV deutlich niedriger als bei PI2/2 (HOMO ~5.6 eV).

7.3.2 Statistisches Copolymer (PI6)

Die Polymere der PI6-Serie kombinieren die PPV-Einheit des PI2/2 mit einer PI5/1-Einheit, die Strukturformel ist in Abbildung 7.13 dargestellt. Die Anteile der einzelnen Gruppen des Copolymers und die dazugehörigen Molekulargewichte und Mobilitäten der verschieden zusammengesetzten Copolymere der PI6-Serie sind in Tabelle 25 dargestellt. Das HOMO liegt bei ~5.3 eV und das LUMO bei ~2.6 eV.

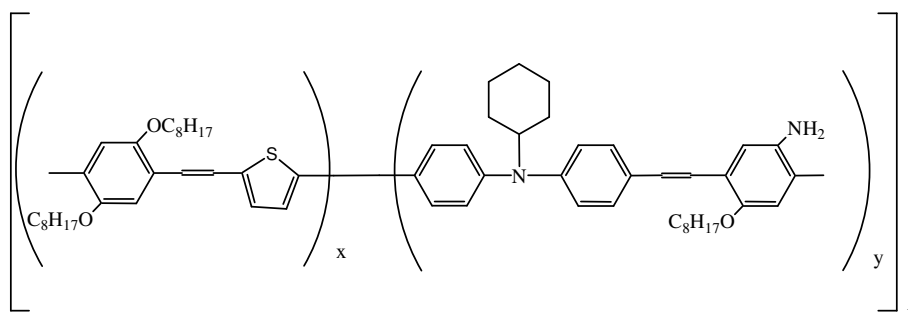


Abbildung 7.13: Chemische Strukturformel von Poly(2,5-dioctyloxy-1,4-phenylen-1,2-ethylen-1,4-phenylen-co-cyclohexylimino-1,4-phenylen-1,2-ethylen-1,4 phenylen-co-2,5- thiophen-1,2-ethylen) [PI6]

Tabelle 25: Angaben zu den Fraktionsanteilen der einzelnen Gruppen sowie die Molmassen der verschiedenen Polymere aus der PI-Serie. Die erste Zahl entspricht dem Anteil der Thiophen-Gruppe (TP), die zweite dem Anteil der Phenylenethylen-Gruppe (PE) und die dritte dem Anteil der Diphenyl-cyclohexylamin-Gruppe (DCA).

Polymer	Anzahl der einzelnen Gruppen TP/PE/DCA	M _w [g/mol]	M _n [g/mol]	Lochmobilität μ [cm ² /Vs]
PI6_2/1	2/3/1	13.500	4.500	1.2·10 ⁻⁴
PI6_1/1	1/2/1	17.000	5.400	2.3·10 ⁻⁵
PI6_1/2	1/3/2	33.700	9.700	1.3·10 ⁻⁵

Kapitel 7 Hybride Solarzellen mit TiO₂-Nanopartikeln und verschiedenen polymeren Donatoren

In Abbildung 7.14 sind das normierte Absorptions- und PL-Spektrum von PI6_{2/1} und die normierten Absorptionsspektren der PI6-Serie dargestellt. Die Reduktion des Thiophenanteils von PI6_{2/1} zu PI6_{1/2} wird im roten Bereich des Absorptionsspektrums durch die Abnahme der Absorption sichtbar. Die gemeinsame Darstellung des Absorptions- und IPCE-Spektrums weisen eine gute Übereinstimmung auf, wobei beim IPCE-Spektrum der Bereich um 520 nm ausgeprägter ist. (Abbildung 7.15).

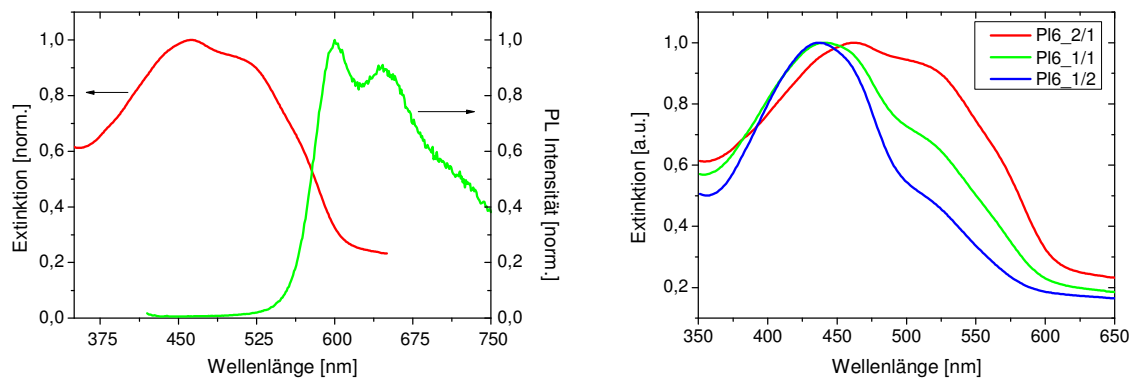


Abbildung 7.14: Normiertes Absorptions- (rot) und PL-Spektrum (grün) eines PI6_{2/1}-Films aus Chlorbenzol [links]. Absorptionsspektren verschiedener Copolymere der PI6-Serie: Von PI6_{2/1} zu PI6_{1/2} nimmt der der Thiophen-Einfluss im roten ab.

Durch die Verwendung von PEDOT als Zwischenschicht nehmen die Leerlaufspannung und der Kurzschlussstrom deutlich zu, jedoch steigt der Dunkelstrom mit PEDOT ebenfalls an. Die Kennlinien der Solarzellen mit den Polymeren der PI6-Serie und PEDOT sind in Abbildung 7.15 dargestellt. Dabei wird deutlich, dass mit steigendem Thiophen-Anteil der Kurzschlussstrom zunimmt, bedingt durch die Absorption im Rotem sowie besseren Lochmobilität. Die Leerlaufspannung wird stark durch die hohen Dunkelströme bestimmt und ist somit nicht aussagefähig. Die Stromdichten erreichen mit max. 0.52 mA/cm² nicht die Werte der reinen Polymere PI2/2 und P3HTTFT.

Kapitel 7 Hybride Solarzellen mit TiO₂-Nanopartikeln und verschiedenen polymeren Donatoren

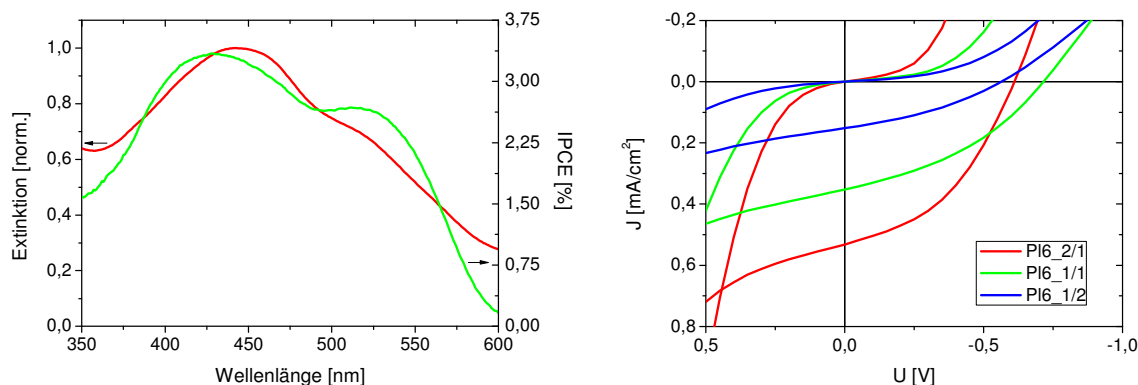


Abbildung 7.15: Links: Gemeinsame Darstellung des Absorptions- (rot) und IPCE-Spektrums (grün) von PI6_1/1 57nm aus Chlorbenzol auf Titandioxid und einer hybriden Solarzelle. Rechts: Strom-Spannungs-Kennlinien der hybriden Solarzellen (ITO/TiO₂ 550°C/PI6-Serie/PEDOT/Au). Mit steigendem Thiophen-Anteil nimmt der Kurzschlussstrom zu. Die Lichtleistung der Weißlichtquelle beträgt 72 mW/cm².

Tabelle 26: Kenndaten hybrider Solarzellen der PI6-Serie bei 72 mW/cm². Dargestellt in der Mittelwert der Pixel und deren Abweichung.

Polymer	U _{oc} [V]	J _{sc} [mA/cm ²]	Füllfaktor [%]	ECE [%]	IPCE [%]
PI6_2/1 (28nm)	-0.54±0.05	0.52±0.03	42.7±1.0	0.17±0.01	6.2
PI6_1/1 (57nm)	-0.73±0.06	0.32±0.03	37.8±0.4	0.12±0.01	3.3
PI6_1/2 (43nm)	-0.50±0.05	0.15±0.01	34.1±0.8	0.04±0.01	2.3

7.3.3 Zusammenfassung

Durch chemische Kombination der Thiophen- und Phenylen-Vinyl-Einheiten in einem alternierenden bzw. statistischen Copolymer sollte eine Verschiebung der Absorption in den roten Bereich und eine Erhöhung der Leerlaufspannung ermöglicht werden. Bei beiden Kombinationen lag die Absorption zwischen 350 und 600 nm. Dies ist im Bezug auf das PI2/2 eine deutliche Verbesserung. Bezugnehmend auf die Leerlaufspannung des P3HTTFTT konnte auch eine Erhöhung um bis zu 50 % erzielt werden. Dennoch liegt die Leerlaufspannung unter dem des PI2/2. Mit einer Kombination der beiden Gruppen in einem alternierenden Copolymer (PI5/1) wurden Stromdichten von bis zu 1.2 mA/cm² erzielt, dies liegt sogar noch über der durchschnittlichen Stromdichte von ~1 mA/cm² für PI2/2. Beim statistischen Copolymer aus Thiophen und Diphenyl-cyclohexylamin-

Kapitel 7 Hybride Solarzellen mit TiO₂-Nanopartikeln und verschiedenen polymeren Donatoren

Einheiten wurde ein Anstieg des Kurzschlussstromes mit zunehmendem Thiophenanteil verzeichnet, jedoch wird die Leerlaufspannung stark von den hohen Dunkelströmen beeinflusst. Demnach scheint die chemische Kombination beider Gruppen eine Grundlage für weitere Forschungen zu bieten.

7.4 Zusammenfassung

Durch die Neuentwicklung leitende Polymere für hybride Solarzellen mit verschiedenen Zielsetzungen konnten interessante Zusammenhänge dargestellt werden. Dabei erwiesen sich einige Ansätze als unzureichend, wobei andere weiteres Forschungspotenzial haben. Grundlegend wurde versucht, durch die Variation der Bandlücke im Polymer eine verbesserte Bandanpassung an das TiO₂ zu erreichen und durch die Verschiebung der Absorption in den langwelligen Bereich den Photostrom zu erhöhen. Hierfür wurde mit drei verschiedenen Systemen gearbeitet. Durch den Aufbau von Copolymeren auf Fluorenbasis konnte die Absorption stark in den roten Bereich bis hin zu 800 nm verschoben werden. Jedoch konnten die Copolymere der MR3-Serie aufgrund der sehr geringen Kurzschlussstromdichten nicht überzeugen (Kapitel 7.1). Die Modifikation der Seitenkette des Polythiophen-Moleküls mit Sauerstoffatomen sollte die Hydrophilie der Seitenkette verändernd, um somit eine besseren Anpassung an die sauerstoffreiche TiO₂-Oberfläche zu erreichen. Weiterhin resultierte die Variation des HOMO-Niveaus in einem Anstieg der Leerlaufspannung. Hierbei wurde z.B. mit RN2/3 (HOMO ~5,1 eV) eine Leerlaufspannung von -0.4 V und mit RN1/3 (HOMO ~5.4 eV) eine Leerlaufspannung von -0.7 V erzielt. Dennoch konnten die Systeme nicht durch ausreichende Leistungserhöhung überzeugen (Kapitel 7.2). Das dritte untersuchte Polymersystem beruht auf der Kombination der Thiophen- und Phenylen-Vinyleneinheit. Dabei lag die Idee der Verbesserung des PI2/2-Systems durch Rotverschiebung der Absorption und die Verbesserung des P3HTTFT-Systems durch eine Erhöhung der Leerlaufspannung zu Grunde. Beide Ziele wurde in erster Linie erreicht, bedürfen aber weiterer Untersuchungen. Die Absorption konnte im Vergleich zu PI2/2 um ~100 nm in den roten Bereich verschoben werden und die Leerlaufspannung wurde um ~50 % gegenüber P3HTTFT erhöht (Kapitel 7.3)

Kapitel 8 Sensibilisierung der TiO₂- Nanopartikelfilme

Eine Sensibilisierung der Titandioxidoberfläche erwies sich in verschiedenen Untersuchungen als sinnvolle Möglichkeit der Leistungssteigerung in hybriden Solarzellen [67, 78, 80, 102, 107, 222-225]. In dem folgenden Kapitel werden kurz die Ergebnisse der Sensibilisierung der TiO₂-Oberfläche durch einen bekannten Ruthenium-Farbstoff bzw. durch ein Säurederivat des C₆₀ und deren Auswirkung auf die Effizienz der Solarzellen dargestellt.

In den als Farbstoffzellen oder Grätzelzellen bekannten Solarzellen nach dem 1991 von B. Oregan und M. Grätzel veröffentlichten Prinzip wird ein Ruthenium-Farbstoff als Sensibilisator für das nur im UV-Bereich absorbierende Titandioxid verwendet [8]. Die Farbstoffmoleküle sind chemisch an die Oberfläche der TiO₂ Partikel gebunden. Sie sorgen für die Absorption des Lichts und den anschließenden Elektronentransfer in das TiO₂. In diesen Zellen ist die Titandioxidschicht üblicherweise 10-20 µm dick und sehr porös. Die Forschungen auf diesem Gebiet erstrecken sich von dem Einfluss der Präparation der Titandioxidschicht über die Variation der Farbstoffe bis hin zur kostengünstigen Herstellung [8, 35, 60-63, 65-69, 222, 226-230]. Als Standard werden meist funktionalisierte Ruthenium(II)-Polypyridyl-Komplexe wie N3 [231] oder Z907 verwendet [222, 230, 232] (Strukturformel siehe Abbildung 8.1).

Für hybride Solarzellen, basierend auf einer dünnen TiO₂-Schicht und konjugierten Polymeren, wurde ebenfalls von einem deutlichen Einfluss einer Farbstoff-Sensibilisierung berichtet [80]. Dabei wurde vermutet, dass die Monolage des Farbstoffs zwischen dem TiO₂ und dem polymeren Donator die Rekombination der photogenerierten Elektronen-Loch-Paare unterdrückt (Abbildung 8.2) [80]. Gleichzeitig wurde gezeigt, dass Farbstoffe mit großen Dipolmomenten einen deutlichen Einfluss auf die Leerlaufspannung der Zellen haben. Eine weitere Möglichkeit ist die Sensibilisierung mit verschiedenartigen selbstorganisierten Monolagen (SAM). Hierbei besteht die Möglichkeit, bei der TiO₂-Oberfläche das Dipolmoment z.B. durch aromatische Carbonsäuren zu verändern [80]. Damit konnten deutliche Leistungssteigerung, bis hin zur Verdopplung des Kurzschlussstromes, erzielt werden. Auch die Verwendung von Kupfer-Phthalocyanin (CuPc) zur Erhöhung der Mobilität und der Photon-Absorption wurde untersucht [107]. Hierbei wurde ebenfalls eine Verdopplung des

Kurzschlussstromes, bedingt durch eine Erhöhung der Lichtabsorption, erreicht. Vaynzof et al. [233] erzielten mit der Modifizierung durch PCBA, einem Säurederivat des C₆₀, von ZnO an einem ZnO/P3HT-System eine deutliche Erhöhung der Effizienz von 0.04% auf 0.18 %. Vaynzof et al. begründen dies mit der Ausbildung eines Dipols zwischen ZnO und P3HT, was zur Reduktion von Rekombinationsverlusten und zur Verbesserung der Exzitonendissoziation führt.

Im folgenden Abschnitt soll der Einfluss einer Sensibilisierung der aus Nanopartikeln hergestellten Titandioxidschicht mit einer Monolage verschiedener Ru-Farbstoffe sowie einem Säurederivat des C₆₀ auf das Solarzellen-Verhalten untersucht werden

8.1 Monolage aus Ruthenium-Farbstoffen

Für die Untersuchungen wurden die zwei bekannten Ruthenium-Farbstoffe N3 und Z907 verwendet, die Strukturformeln sind in Abbildung 8.1 dargestellt. Die LUMO Levels der Ru-Farbstoffe N3 und Z907 liegen mit ca. 3.95 eV für N3 [234] bzw. 3.35 eV für Z907 [235] zwischen dem LUMO typischer Donatorpolymere (2.7-3 eV) und dem Leitungsband von Titandioxid (4.2-4.4 eV), wodurch die Rekombination photogenerierter Elektronen-Loch-Paare reduziert werden soll (Abbildung 8.2).

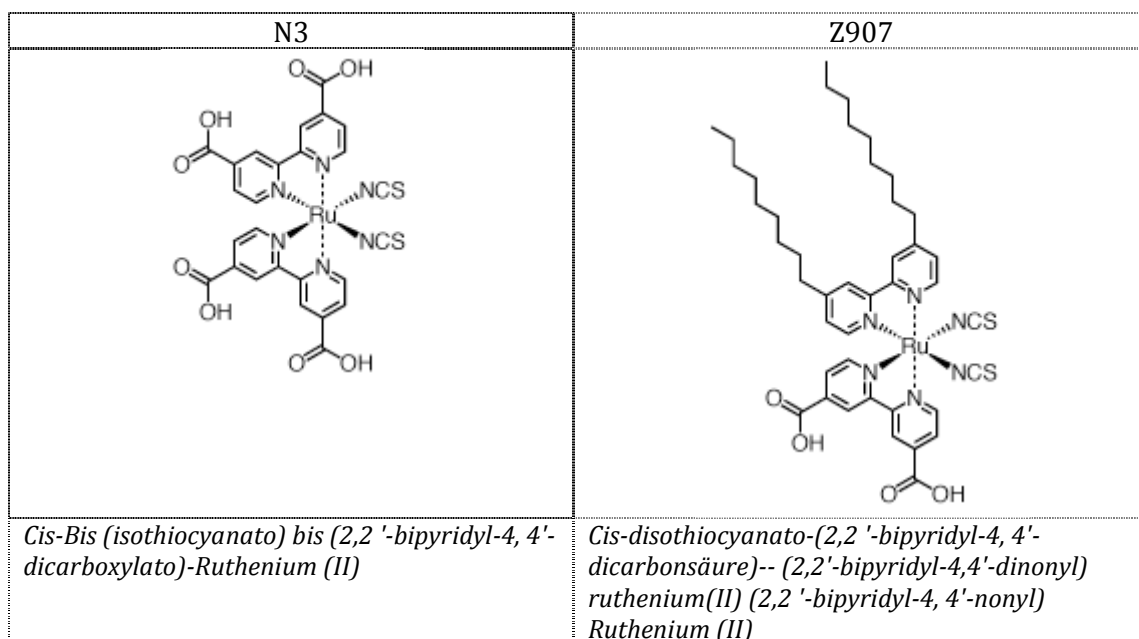


Abbildung 8.1: Molekülstruktur der Ruthenium-Farbstoffe N3 und Z907.

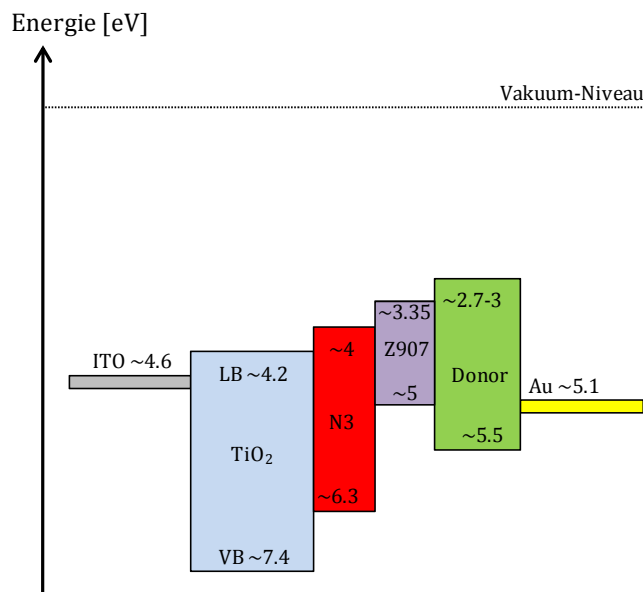


Abbildung 8.2: Energieschema einer hybriden Solarzelle mit Farbstoffsensibilisierung (N3 bzw. Z907).

8.1.1 Präparation

Die Herstellung und Charakterisierung der Titandioxidschicht erfolgte nach dem in Kapitel 3.2 beschriebenen Verfahren. Für die TiO₂-Schichten der Absorptions- und Solarzellenmessung wurden Schichten aus einem Batch verwendet. Die bei 500°C gesinterten 80 nm Titandioxidschichten wurden anschließend in der Glovebox nach dem Verfahren von Goh et al. [80] mit N3 und Z907 sensibilisiert. Mit dem Farbstoff N3 wurde eine 0.1 mM Ethanollösung hergestellt. Der Farbstoff Z907 wurden ebenfalls in der Konzentration 0.1 mM in einer Acetonitril/Butanol Mischung (1:1) gelöst. Die TiO₂-Schichten wurden 3 ¼ h in die Farbstofflösung getaucht, dreimal mit Lösungsmittel gewaschen und bei 60°C getrocknet. Anschließend wurden die Solarzellen mit der Struktur ITO|TiO₂|Polymer|PEDOT|Au, wie in Kapitel 4.1 beschrieben, aufgebaut. Die tatsächliche Belegung der Titandioxidschicht mit Farbstoff kann an Hand der Optischen Dichte (OD) bestimmt werden. Die Spektren der mit N3 bzw. Z907 sensibilisierten TiO₂-Schichten sind in Abbildung 8.3 dargestellt, für N3 ergibt sich eine OD von 0.0133 und für Z907 1.49·10⁻³. Über die Extinktion lässt sich die Belegungsflächendichte δ [Moleküle/nm²] wie folgt berechnen.

$$OD = \varepsilon \left[\frac{l}{\text{mol} \cdot \text{cm}} \right] \cdot c \left[\frac{\text{mol}}{l} \right] \cdot d[\text{cm}] = \varepsilon \left[\frac{l}{\text{mol} \cdot \text{cm}} \right] \cdot \delta \left[\frac{\text{mol} \cdot \text{cm}}{\text{dm}^3} \right]$$

$$\delta \left[\frac{\text{Moleküle}}{\text{cm}^2} \right] = 6.023 \cdot 10^{23} \left[\frac{\text{Moleküle}}{\text{mol}} \right] \cdot \delta \left[\frac{\text{mol}}{\text{cm}^2} \right]$$

$$\delta \left[\frac{\text{Moleküle}}{\text{nm}^2} \right] = 6.023 \cdot 10^6 \cdot \frac{OD}{\varepsilon \left[\frac{\text{l}}{\text{mol} \cdot \text{cm}} \right]}$$

Der Extinktionskoeffizient für N3 beträgt $1.33 \cdot 10^4 \text{ l/mol} \cdot \text{cm}$ (533 nm) [66, 231] und $1.26 \cdot 10^4 \text{ l/mol} \cdot \text{cm}$ (515 nm) [222] für Z907. Für den Farbstoff N3 ergibt sich eine Flächenbelegung von 6 Molekülen/nm² und für Z907 1 Molekül/nm². Der Flächenbedarf pro Farbstoff kann mit ca. 1 nm² abgeschätzt werden. Schließt man die Bildung von Multilagern des Farbstoffs auf TiO₂ aus, zeigen die Zahlen, dass Z907 wahrscheinlich nur auf der Oberseite der mesoporösen TiO₂-Schicht angebunden wird, N3 dagegen in die Schicht eindringt. Bei 80 nm Schichtdicke und 5-15 nm großen TiO₂-Aggregaten ist sogar anzunehmen, dass der Farbstoff die gesamte freie Oberfläche bedeckt.

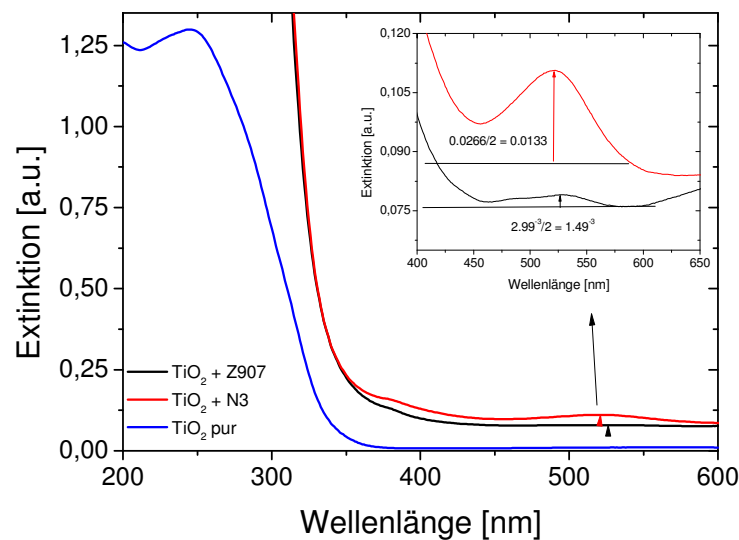


Abbildung 8.3: Absorptionsspektrum von TiO₂ auf Quarzglas (blau), TiO₂ mit dem Farbstoff Z907 (schwarz) und N3 (rot) sensibilisiert. Vergrößert sind die OD der Farbstofflagen dargestellt. Der Faktor 1/ 2 bei der Berechnung der OD aus dem Absorptionsspektrum ergibt sich aus der beidseitigen Beschichtung der Substrate.

8.1.2 Solarzellen

Die J-U-Charakteristiken der Solarzellen sind in Abbildung 8.4 sowie in der Tabelle 27 und Tabelle 28 dargestellt. Die Farbstoffsensibilisierung ergab für PI2/2 signifikante Unterschiede zur unbehandelten Probe. Bei einer Modifizierung mit N3 reduzierten sich die Leerlaufspannung sowie die Kurzschlussstromdichte drastisch. Dieses Ergebnis wurde in einer zweiten Messserie bestätigt. Die Solarzellenkenndaten der P3HTTFT Proben decken sich nur zum Teil mit den Ergebnissen von Goh et al. [80], welcher das System TiO₂/P3HT/Ag untersucht. Goh et al. stellten mit Z907 eine Erhöhung der Leerlaufspannung um ~0.1 V und mit N3 eine Reduktion um ~0.2 V fest. Dieser Trend kann am TiO₂/P3HTTFT/Au-System bestätigt werden. Die drastische Stromerhöhung bei Goh et al. mit einer Verdopplung bei Z907 und einem Anstieg von ~0.45 auf 1.3 mA/cm² bei der Verwendung von N3 kann nicht nachvollzogen werden. Die Stromdichten bei P3HTTFT sind mit oder ohne Farbstoff nahezu identisch.

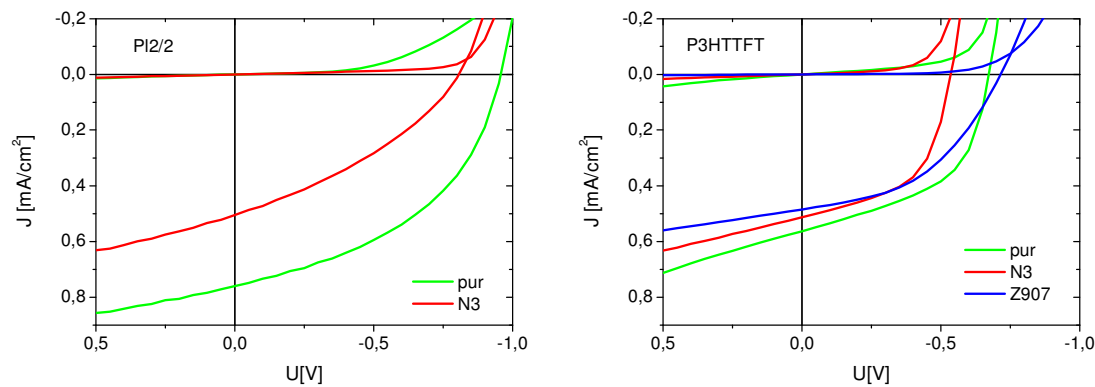


Abbildung 8.4: J-U-Charakteristik hybrider Solarzellen [ITO|TiO₂+N3|PI2/2|PEDOT|Au] und [ITO|TiO₂+N3 bzw. Z907|P3HTTFT|Au]. Die bei 500°C gesinterte Titandioxidschicht wurde mit den Farbstoffen N3 (rot) und Z907 (blau) modifiziert.

Tabelle 27: Kenndaten der Solarzellen mit den farbstoffsensibilisierten TiO₂-Schichten und PI2/2 als Donatorpolymer (ITO|TiO₂+N3|PI2/2|PEDOT|Au). Dargestellt sind der Mittelwert zweier Proben und deren Abweichung.

PI2/2	U _{oc} [V]	J _{sc} [mA/cm ²]	Füllfaktor [%]	ECE [%]	IPCE [%]
pur	-0.95±0.02	0.77±0.03	44.0±2.3	0.31±0.02	15.7
N3	-0.80±0.01	0.49±0.03	31.1±5.3	0.12±0.03	10.3

Kapitel 8 Sensibilisierung der TiO₂-Nanopartikelfilme

Tabelle 28: Kenndaten der Solarzellen mit den Farbstoffsensibilisierten TiO₂-Schichten und P3HTTFT als Donatorpolymer (ITO/TiO₂+Farbstoff/P3HTTFT/Au). Dargestellt sind der Mittelwert zweier Proben und deren Abweichung.

P3HTTFT	U _{oc} [V]	J _{sc} [mA/cm ²]	Füllfaktor [%]	ECE [%]	IPCE [%]
<i>pur</i>	-0.63±0.01	0.56±0.07	56.2±1.1	0.19±0.02	5.9
<i>N3</i>	-0.54±0.01	0.48±0.03	54.1±0.6	0.13±0.01	4.3
<i>Z907</i>	-0.70±0.02	0.46±0.03	40.0±7.5	0.12±0.03	3.7

Zusammenfassend konnte nur ein geringfügig positiver Einfluss einer Farbstoffsensibilisierung nachgewiesen werden. Lediglich die Leerlaufspannung bei P3HTTFT mit Z907 konnte leicht erhöht werden. Eine mögliche Begründung liefern die intensitätsabhängigen Untersuchungen der hybriden Solarzellen im Kapitel 4.3. Dabei wurde festgestellt, dass bei dem nach dem Standardverfahren aufgebauten Solarzellen keine Rekombinationsprobleme auftreten. Demzufolge zeigt die Sensibilisierung beim P3HTTFT nahezu keine Änderung und beim PI2/2 sogar eine Verschlechterung der Solarzellenperformance.

8.2 PCBA

In dieser Arbeit wurde als weitere Sensibilisierungsart die Anlagerung von PCBA, ein Fulleren-Derivat des C₆₀-Moleküls (Strukturformel siehe Abbildung 8.5), untersucht.

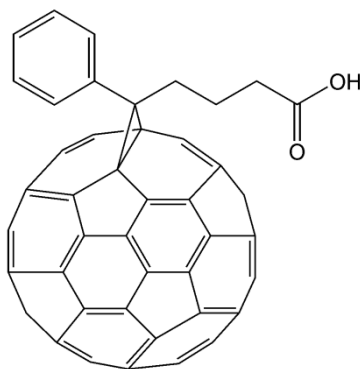


Abbildung 8.5: Strukturformel PCBA [236]

Hierzu wurde die TiO₂-Schicht nach dem in Kapitel 3.3.2 dargestellten Verfahren hergestellt und 3 Stunden in eine alkoholische PCBA-Lösung (0.05 mg/ml Ethanol)

Kapitel 8 Sensibilisierung der TiO₂-Nanopartikelfilme

getaucht. Zum Aufbau der Zellen wurden TiO₂-Schichten aus einem Batch verwendet. Die Schichten wurden anschließend mit reinem Ethanol mehrmals gewaschen und mit Stickstoff trocken geblasen. Anschließend wurden Solarzellen [ITO|TiO₂|PI2/2|PEDOT|Au] nach dem Standardverfahren mit und ohne modifizierte TiO₂-Schicht parallel aufgebaut. Die Ergebnisse sind in Abbildung 8.6 und Tabelle 29 dargestellt. An Hand der Kennlinien ist zu erkennen, dass das PCBA zu keiner nennenswerten Leistungssteigerung führt (Abbildung 8.6). Lediglich die Leerlaufspannung erhöht sich von -0.88 V auf -0.94 V, wobei jedoch der Kurzschlussstrom und auch der Füllfaktor deutlich sinken. Demzufolge konnte auch mit dieser Sensibilisierung kein positiver Effekt auf die in dieser Arbeit verwendeten hybriden Solarzellen nachgewiesen werden.

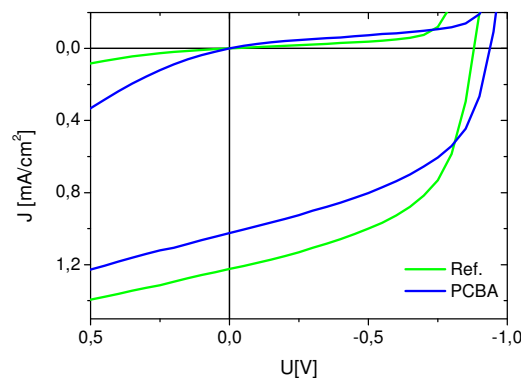


Abbildung 8.6: J-U-Charakteristik hybrider Solarzellen mit PI2/2. Die bei 550°C gesinterte Titandioxidschicht wurde mit PCBA (blau) modifiziert, im Vergleich dazu eine unbehandelte Referenzprobe (grün).

Tabelle 29: Kenndaten der hybriden Solarzellen mit PI2/2, wobei die TiO₂-Schicht unmodifiziert und mit PCBA modifiziert wurde.

PI2/2	U _{oc} [V]	J _{sc} [mA/cm ²]	Füllfaktor [%]	ECE [%]	IPCE [%]
<i>pur</i>	-0.88±0.01	1.22±0.01	52.5±0.8	0.53±0.01	19.0
<i>PCBA</i>	-0.94±0.01	0.98±0.05	45.1±2.2	0.39±0.04	14.3

8.3 Zusammenfassung

Mit keinem der beiden orientierenden Experimente zur Sensibilisierung der Titandioxidoberfläche, einerseits mit Monolagen aus Ruthenium-Farbstoffen und andererseits mit einem Säurederivat des C₆₀, konnten in dem untersuchten System Leistungssteigerung nachgewiesen werden. Durch die Verwendung von N3 reduzierte sich die Kurzschlussstromdichte mit P12/2 deutlich, bei P3HTTFT führte die Sensibilisierung zu keiner signifikanten Änderung der Kenndaten. Lediglich mit Z907 konnte bei P3HTTFT ein Anstieg der Leerlaufspannung verzeichnet werden. Bei dem Einsatz von PCBA wurde eine leichte Steigerung der Leerlaufspannung bei P12/2 verzeichnet, was auf die Ausbildung von Grenzflächendipolen zurückzuführen ist. Jedoch reduzierte sich der Kurzschlussstrom drastisch. Diese Ergebnisse unterscheiden sich zum Teil stark von den Untersuchungen anderer Arbeitsgruppen und kann lediglich mit dem speziellen System der dünnen TiO₂-Nanopartikel-Schichten aus der Synthese nach M. Niederberger begründet werden.

Kapitel 9 Zusammenfassung

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen an hybriden Dünnschicht-Solarzellen hatten zum Ziel, die Prozesse aufzuklären, die das Bauteilverhalten hybrider Solarzellen bestimmen und darauf aufbauend, die Eigenschaften der Zellen zu verbessern.

In dieser Arbeit wurden hybride Solarzellen auf der Basis dünner Titandioxidschichten und konjugierter Donator-Polymere betrachtet. Zum besseren Verständnis der Funktionsweise und zur Optimierung dieser hybriden Dünnschicht-Solarzellen wurde gesondert der Einfluss der jeweiligen Komponenten auf die Effizienz untersucht. Hierbei konnte gezeigt werden, dass vor allem die Grenzflächennahen Parameter von entscheidender Bedeutung für die Leistung der hybriden Dünnschicht-Solarzelle sind.

Im ersten Teil der Arbeit wurden verschiedene Verfahren zur Herstellung dünner Titanoxidschichten vorgestellt und bezüglich ihrer Morphologie und des photovoltaischen Verhaltens verglichen. Hierzu wurden zum einen nasschemisch präparierte Schichten untersucht sowie dünne Titandioxidfilme mittels Sprühpyrolyse, Aufdampfen oder Sputtern hergestellt. Es wurde gezeigt, dass die Herstellungsmethode direkten Einfluss auf die Morphologie und die Kristallinität der Schicht hat und somit auch darüber beeinflusst werden kann. Durch Sputtern konnten sehr dichte, unporöse und defektfreie Schichten hergestellt werden, jedoch war es im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich, kristalline und gleichzeitig transparente Schichten für die Verwendung in Solarzellen zu präparieren. Alle nasschemisch hergestellten TiO_2 -Schichten waren nach entsprechender Temperaturbehandlung kristallin (Anatas-Struktur) und zeichneten sich durch unterschiedlich ausgeprägte Porosität aus. Erste sondierende Experimente zeigten einen nur geringen Einfluss der Porosität auf den Kurzschlussstrom der daraus gefertigten Solarzellen, während die Leerlaufspannung signifikant variierte.

Während bei den üblichen nasschemischen Sol-Gel-Verfahren die Kristallisierung des mesoporösen TiO_2 -Netzwerks erst bei Temperaturen bis 500°C erfolgt, konnten durch die Verwendung eines neuen Syntheseverfahrens nach Niederberger et al. [128] direkt kristalline Nanopartikel bei der Synthese als Dispersion erzeugt werden. Aus diesen Dispersionen konnten durch dipcoating in wohl-kontrollierter Umgebung defektfreie Schichten hergestellt werden. Es zeigte sich jedoch, dass diese Schichten noch nicht frei von organischen Resten sind. Ein zentraler Teil der Arbeit betraf daher die Veränderung der Morphologie der Schichten durch Tempern bei Temperaturen zwischen 200°C und

900°C. Aus der Untersuchung der Schichten mit Rasterelektronenmikroskopie (REM), Atomic Force Microscopy (AFM), RAMAN-Spektroskopie und Ellipsometrie wurde geschlossen, dass das Zusammensintern der Partikel in verschiedenen Stufen erfolgt: dem Entfernen organischer Reste bei Temperaturen bis 300°C, dem Fusionieren benachbarter Partikel zwischen 400°C und 550°C und der Ausbildung einer mesoporösen Struktur mit kanalförmigen Poren mit einem Durchmesser von ca. 15-30 nm bei noch höheren Temperaturen. Interessanterweise wiesen die dünnen Schichten selbst nach Tempern bei 900°C noch eine Anatas-Struktur auf. Offensichtlich verhindert bzw. verzögert die spezielle Struktur der nanoporösen Schichten und Wechselwirkungen mit dem Substrat die Umwandlung in die thermodynamisch stabilere Rutil-Phase.

In einem nächsten Schritt wurden Hybridzellen basierend auf ca. 80 nm dicken TiO₂-Nanopartikelfilmen untersucht. Die Verwendung zweier verschiedener Donatorpolymere, einmal auf PPV- und einmal auf Thiophenbasis, führen zu auffallenden Unterschieden in den Solarzellencharakteristiken. Dabei wiesen Zellen mit den PPV-Derivaten PI2/2 und DMO-DO18-PPV kleine Leerlaufspannungen und einen S-förmigen Verlauf der Kennlinie unter Beleuchtung auf, was auf eine schlechte Lochinjektion schließen lässt. In Übereinstimmung mit dieser Interpretation wiesen Zellen mit dem Thiophen-Polymer P3HTTFT keine Auffälligkeiten im Kennlinienverlauf auf. Dieses Derivat besitzt ein im Vergleich zum PPV deutlich höheres HOMO – eine signifikante Barriere für Lochinjektion ist daher nicht zu erwarten. Durch die Alterung der Kompletzzellen mit dem PPV-Derivat wurde eine deutliche Zunahme der Leerlaufspannung verzeichnet, was mit einer Veränderung der Energetik am Polymer-Gold-Kontakt erklärt wurde. Entsprechend wurden solche Effekte bei P3HTTFT nicht beobachtet. Überraschenderweise konnte durch Verwendung einer Deckelektrode aus Palladium (mit einer höheren Austrittsarbeit als Gold) keine Verbesserung bei den PPV-Derivaten erreicht werden, Zellen mit P3HTTFT zeigten sogar eine deutliche Verschlechterung der Bauteileigenschaften. Dies deutet auf spezielle Wechselwirkungen zwischen Gold und P3HTTFT hin, welche den Kontakt zwischen Polymer und Au-Elektrode stabilisieren. Der Einbau einer PEDOT:PSS Zwischenschicht führte zu einer deutlichen Verbesserung der Kurvenform bei den PPV-Derivaten und damit zum Anstieg der Leerlaufspannung. Dies ist konsistent mit der deutlich höheren Austrittsarbeit von PEDOT:PSS und damit einer verbesserten Lochinjektion. Interessanterweise führte der Einbau der Zwischenschicht zu einer Verschlechterung der Zellen mit P3HTTFT, was wiederum auf eine komplexe Energetik an diesem Kontakt hinweist. Bei dem Aufbau von Solarzellen mit P3HTTFT sowie PI2/2 konnten sehr gute Reproduzierbarkeiten innerhalb eines Batches nachgewiesen werden.

Das nachfolgende Kapitel beschäftigte sich ausführlich mit dem Einfluss der TiO_2 -Tempertemperatur auf das Verhalten der hybriden Solarzellen. Es zeigte sich, dass sich die Bauteileigenschaften bei Verwendung des Polymers PI2/2 mit steigender Tempertemperatur bis 550°C verbessern, während Zellen mit einer bei 600°C getemperten Schicht deutlich schlechtere Kenndaten hatten. Durch stationäre und transiente Photolumineszenzmessungen konnte gezeigt werden, dass bei Tempertemperaturen bis 550°C das PI2/2 nur wenig in die TiO_2 -Schicht eindringt, während bei 600°C -gesinterten TiO_2 -Schichten eine deutliche Durchdringung nachgewiesen wurde. Die damit verbundene Vergrößerung der hybriden Grenzfläche sollte zu einer deutlichen Erhöhung des Kurzschlussstroms führen, was jedoch im Gegensatz zu den Beobachtungen stand. Eine Kristallumwandlung zu Rutil bzw. eine Verschlechterung der elektrischen Eigenschaften konnte durch Raman-Spektroskopie sowie durch CELIV-Messungen ausgeschlossen werden. Jedoch konnte bei 600°C Sinter Temperatur eine deutliche Vergrößerung der Poren bei gleichzeitiger Verringerung der spezifischen Oberfläche nachgewiesen werden. Intensitätsabhängige Photostrommessungen zeigten dann deutliche Rekombinationseffekte. Offensichtlich ist bei einer ausgeprägten Durchdringung von TiO_2 und Donatorpolymer die Wahrscheinlichkeit erhöht, dass die photogenerierten Ladungen während der Drift zu den Elektroden rekombinieren. Im Gegensatz dazu bilden sich bei niedrigerer Tempertemperatur aufgrund des kleineren Porendurchmessers quasi-Zweischichtstrukturen aus, womit eine Rekombination der photogenerierten Ladungsträger eher unwahrscheinlich ist. Ein Nachteil der Zweischichtstruktur ist jedoch, dass nur die grenzflächennahen Exzitonen die hybride Grenzfläche erreichen. Entsprechend konnten hohe interne Quanteneffizienzen nur bei dünnen Polymerschichten gemessen werden.

Um die Vorteile der Nanopartikel-Synthese, also die Bildung kristalliner TiO_2 -Partikel bereits bei der Partikel-Synthese, nutzen zu können, wurden erste Versuche zur UV-Vernetzung durchgeführt. Die Leistungen der Zellen mit UV-gesinterten TiO_2 -Schichten lagen deutlich unter den temperaturgesinterten Schichten. Da die Filmbildung bei tiefen Temperaturen für den Aufbau flexibler Zellen sehr wichtig ist, wird die UV-Sinterung weiterhin Forschungsschwerpunkt bleiben.

Die intensiven Untersuchungen an rein organischen Solarzellen hatten gezeigt, dass die Schichtmorphologie und die Bauteileigenschaften stark von der Wahl des Lösungsmittels und nachfolgenden Temperaturbehandlungen der Mischschicht abhängen. Daher wurden entsprechende Untersuchungen an den hier gefertigten Hybridzellen durchgeführt. Hinsichtlich der Lösungsmittelvariation konnte bei den PPV-Derivaten kein signifikanter Einfluss auf die Solarzellen nachgewiesen werden. Auch die Tempertemperatur hatte unterhalb von 180°C einen nur unwesentlichen Einfluss auf

das Bauteilverhalten. Bei P3HTTFT zeigten aus Chloroform und Chlorbenzol gecoatete Zellen bei mittleren Schichtdicken von ca. 50 nm deutlich unterschiedliche Zelleigenschaften. Demnach folgte das IPCE-Spektrum des aus Chloroform präparierten Film dem Absorptionsspektrum, wohingegen bei Schichten aus Chlorbenzol die Quanteneffizienz bei längeren Wellenlängen deutlich erniedrigt war. Aus Untersuchungen an Poly(3-Alkylthiophenen) ist bekannt, dass die langwellige Absorption hauptsächlich auf Coplanare Aggregate der konjugierten Hauptketten zurückgeführt werden kann. Offensichtlich können bei Schichten, die aus Chlorbenzol gecoatet wurden, die auf den Aggregaten gebildeten Exzitonen die hybride Grenzfläche nicht erreichen. Experimente zur Variation der Schichtdicken, eingestellt über die Konzentration der Polymerlösung, legten dann nahe, dass nicht explizit die Wahl des Lösungsmittels sondern die Viskosität der Polymerlösung die Infiltration von P3HTTFT in die TiO₂-Schicht beeinflusst. Demnach dringt bei geringer Viskosität das Polymer besser in die nanoporöse Schicht ein und kristallisiert nahe der hybriden Grenzfläche. Schlussfolgernd wird erwartet, dass eine Zweistufenpräparation, bestehend aus der Deposition eines dünnen P3HTTFT-Films aus einer gering viskosen Lösung und der Abscheidung einer dickeren Schicht aus einer hohen Konzentration, die Zelleigenschaften deutlich verbessern sollte.

Einen weiteren Ansatz zur Erhöhung der Effizienz bieten neue lochleitende Polymere, welche möglichst über einen weiten spektralen Bereich Licht absorbieren und an die Bandlücke des TiO₂ angepasst sind. Durch den Aufbau eines Copolymers auf Basis von Polyfluoren, Triarylamin und einem Donar/Akzeptor-Baustein aus Thienopyrazin mit variablen Anteilen konnte die Absorption in den langwelligen Bereich bis 800 nm verschoben werden. Durch die Erhöhung der rotabsorbierenden Thienopyrazin-Gruppe wurde auch ein Anstieg der Stromdichte gemessen, dennoch lagen die Leistungen deutlich unter den der Polymere P3HTTFT und PI2/2. Weiterhin wurde durch die Modifikation der Seitenkette von P3HT mit zusätzlichen Sauerstoffatomen das HOMO-Niveau und die Hydrophilie der Polymere variiert. Wie erwartet, wurde ein Zusammenhang zwischen der Lage des HOMO-Niveaus des Polymers und der Leerlaufspannung der hybriden Zellen gefunden, jedoch liegen die ermittelten Spannungen deutlich unter den theoretisch-erwarteten Werten. Somit konnte insgesamt keine Steigerung der Effizienz erreicht werden. Als vielversprechend erwies sich die Kombination von Thiophen- und Phenylvinyl-Einheiten in der konjugierten Hauptkette. Dadurch konnte eine deutlich Rotverschiebung der Absorption bis 600 nm gegenüber dem PI2/2 erzielt werden. Auch wurde eine Erhöhung der Leerlaufspannung gegenüber dem P3HTTFT um fast 50 % sowie Stromdichten bis zu 1.2 mA/cm² erreicht. Die erreichten Effizienzen liegen bei 0.4 % und gehören, zusammen mit ~0.5 % für PI2/2, zu den besten für hybride Dünnschichtzellen. Demnach bietet diese Kombination

aus Thiophen und PPV-Einheiten eine erfolgversprechende Grundlage für weitere Forschungen.

Letztendlich wurde versucht, die Bauteileigenschaften durch die Sensibilisierung der Titandioxidschicht, in Anlehnung an die klassische Grätzelzelle, zu verbessern. Dabei wurden sowohl die „klassischen“ Ruthenium-Farbstoffe N3 und Z907 sowie ein Säurederivat des bekannten Fulleren-Derivats PCBM, das PCBA, verwendet. Insgesamt führte die Bedeckung der TiO₂-Oberfläche mit den Molekülen zu keiner Verbesserung der Kurzschlussströme, lediglich die Leerlaufspannung konnte z.T. verbessert werden. Der geringe Effekt der Sensibilisierung auf die Bauteileigenschaften deutet darauf hin, dass die hier entwickelten Zellen bezüglich der Prozesse an der hybriden Grenzfläche bereits optimiert sind.

Zusammenfassend konnten im Rahmen dieser Arbeit wichtige Einflussparameter auf die Funktion hybrider Solarzellen identifiziert und z.T. näher diskutiert werden. Für einige limitierende Faktoren wurden Konzepte zur Verbesserung bzw. Vermeidung vorgestellt. Weiterhin bieten sich einige der gewonnenen Erkenntnisse für weiterführende Untersuchung an.

Kapitel 10 Literatur

1. A. Energiebilanzen, *Energieverbrauch*, www.ag-energiebilanzen.de (08/2010).
2. BP, *Accident Investigation Report*, (09/2010).
3. A. f. E. Energien, *Deutschland hat unendlich viel Energie*, Agentur für Erneuerbare Energien, www.unendlich-viel-energie.de (2010).
4. A. f. E. Energien, *Renews Spezial Nr.37*, www.unendlich-viel-energie.de (2010).
5. S. Paul, *Rückgewinnung der Wertstoffe Indium und Tellur aus Dünnschicht-Photovoltaik Modulen*, Diplomarbeit, HTW / Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (2007).
6. D. Wöhrle and O. Hild, *Chemie in Unserer Zeit*, **44**, 174 (2010).
7. M. A. Green, K. Emery, et al., *Progress in Photovoltaics*, **18**, 346 (2010).
8. B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature*, **353**, 737 (1991).
9. H. Z. Zhang and J. F. Banfield, *Journal of Materials Chemistry*, **8**, 2073 (1998).
10. F. A. Grant, *Reviews of Modern Physics*, **31**, 646 (1959).
11. A. L. Linsebigler, G. Q. Lu, et al., *Chemical Reviews*, **95**, 735 (1995).
12. T. Modes, *Struktur und Eigenschaften von TiO₂-Schichten, abgeschieden durch reaktive plasmaaktivierte Elektronenstrahl-Bedampfung*, Dissertation, Technischen Universität Bergakademie Freiberg (2006).
13. U. Diebold, *Surface Science Reports*, **48**, 53 (2002).
14. K. M. Glassford and J. R. Chelikowsky, *Physical Review B*, **46**, 1284 (1992).
15. R. Asahi, Y. Taga, et al., *Physical Review B*, **61**, 7459 (2000).
16. D. Mergel, *Thin Solid Films*, **397**, 216 (2001).
17. H. Aguas, N. Popovici, et al., *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science*, **205**, 880 (2008).
18. M. Horprathum, P. Chindaudom, et al., *Chinese Physics Letters*, **24**, 1505 (2007).
19. U. Duisburg-Essen, *Festkörperschichten für elektronische und optische Komponenten*, <http://duepublico.uni-duisburg-essen.de> (1994).
20. D. Mardare, M. Tasca, et al., *Applied Surface Science*, **156**, 200 (2000).
21. D. C. Cronmeyer, *Physical Review*, **87**, 876 (1952).
22. L. Kavan and M. Grätzel, *Electrochimica Acta*, **40**, 643 (1995).
23. R. H. Wilson, *Journal of Applied Physics*, **48**, 4292 (1977).
24. S. Södergren, A. Hagfeldt, et al., *Journal of Physical Chemistry*, **98**, 5552 (1994).
25. R. G. Breckenridge, W. R. Hosler, et al., *Physical Review*, **91**, 243 (1953).
26. T. Sekiya, K. Ichimura, et al., *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **61**, 1237 (2000).
27. L. Forro, O. Chauvet, et al., *Journal of Applied Physics*, **75**, 633 (1994).

28. J. Nowotny, M. Radecka, et al., *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **58**, 927 (1997).
29. Y. Paz and A. Heller, *Journal of Materials Research*, **12**, 2759 (1997).
30. M. C. Ferrara, L. Pilloni, et al., *Journal of Physics D-Applied Physics*, **43**, 095301 (2010).
31. A. Scalfani and J. M. Herrmann, *Journal of Physical Chemistry*, **100**, 13655 (1996).
32. J. G. Yu, X. J. Zhao, et al., *Thin Solid Films*, **379**, 7 (2000).
33. P. Periyat, S. C. Pillai, et al., *Journal of Physical Chemistry C*, **112**, 7644 (2008).
34. A. Ohmori, K. C. Park, et al., *Thin Solid Films*, **201**, 1 (1991).
35. M. Okuya, K. Nakade, et al., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **70**, 425 (2002).
36. N. Kaliwoh, J. Y. Zhang, et al., *Surface & Coatings Technology*, **125**, 424 (2000).
37. L. L. Hench and J. K. West, *Chemical Reviews*, **90**, 33 (1990).
38. E. H. Choi, S. I. Hong, et al., *Catalysis Letters*, **123**, 84 (2008).
39. Y. Haga, H. S. K. An, et al., *Journal of Materials Science*, **32**, 3183 (1997).
40. J. G. Yu, H. G. Yu, et al., *Journal of Physical Chemistry B*, **107**, 13871 (2003).
41. R. van de Krol and A. Goossens, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, **21**, 76 (2003).
42. P. Löbl, M. Huppertz, et al., *Thin Solid Films*, **251**, 72 (1994).
43. T. Moritz, H. Riedel, et al., *Journal of Materials Science*, **35**, 2235 (2000).
44. S. Y. Choi, M. Mamak, et al., *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science*, **205**, 825 (2008).
45. J. D. DeLoach and C. R. Aita, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, **16**, 1963 (1998).
46. C. R. Ottermann and K. Bange, *Thin Solid Films*, **286**, 32 (1996).
47. H. Shirakawa, E. J. Louis, et al., *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*, 578 (1977).
48. C. K. Chiang, C. R. Fincher, et al., *Physical Review Letters*, **39**, 1098 (1977).
49. W. Brütting and W. Rieß, *Physik Journal*, **7**, 33 (2008).
50. C. Jäger, *Der Einfluss zusätzlicher Fallenzustände auf die Transporteigenschaften niedermolekularer Lochleiter und Hybrid-Solarzellen*, Dissertation, Universität Bayreuth (2003).
51. G. D. Scholes and G. Rumbles, *Nature Materials*, **5**, 920 (2006).
52. L. Onsager, *Physical Review*, **54**, 554 (1938).
53. R. H. Batt, C. L. Braun, et al., *Journal of Chemical Physics*, **49**, 1967 (1968).
54. K. Y. Law, *Chemical Reviews*, **93**, 449 (1993).
55. J. Noolandi and K. M. Hong, *Journal of Chemical Physics*, **70**, 3230 (1979).
56. H. Bässler and B. Schweitzer, *Accounts of Chemical Research*, **32**, 173 (1999).
57. A. J. Heeger, *Reviews of Modern Physics*, **73**, 681 (2001).
58. T. Drori, J. Holt, et al., *Physical Review B*, **82**, 075207 (2010).
59. B. C. Thompson and J. M. J. Frechet, *Angewandte Chemie-International Edition*, **47**, 58 (2008).
60. U. Bach, D. Lupo, et al., *Nature*, **395**, 583 (1998).
61. M. H. Bartl, S. W. Boettcher, et al., *Journal of the American Chemical Society*, **126**, 10826 (2004).
62. T. K. Daubler, I. Glowacki, et al., *Journal of Applied Physics*, **86**, 6915 (1999).

63. F. Gao, Y. Wang, et al., *Journal of the American Chemical Society*, **130**, 10720 (2008).
64. E. Lancelle-Beltran, P. Prene, et al., *European Journal of Inorganic Chemistry*, 903 (2008).
65. S. Nakade, M. Matsuda, et al., *Journal of Physical Chemistry B*, **106**, 10004 (2002).
66. M. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, et al., *Journal of Physical Chemistry B*, **107**, 8981 (2003).
67. P. Prene, E. Lancelle-Beltran, et al., *Advanced Materials*, **18**, 2579 (2006).
68. L. Schmidt-Mende, J. E. Kroeze, et al., *Nano Letters*, **5**, 1315 (2005).
69. H. J. Snaith, C. S. Karthikeyan, et al., *Journal of Physical Chemistry C*, **112**, 7562 (2008).
70. R. Knodler, J. Sopka, et al., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **30**, 277 (1993).
71. A. Hagfeldt, B. Didriksson, et al., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **31**, 481 (1994).
72. J. Hagen, W. Schaffrath, et al., *Synthetic Metals*, **89**, 215 (1997).
73. J. Krüger, U. Bach, et al., *Advanced Materials*, **12**, 447 (2000).
74. J. Krüger, R. Plass, et al., *Applied Physics Letters*, **79**, 2085 (2001).
75. A. Konno and E. V. A. Premalal, *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **23**, 279 (2010).
76. A. C. Arango, L. R. Johnson, et al., *Advanced Materials*, **12**, 1689 (2000).
77. A. J. Breeze, Z. Schlesinger, et al., *Physical Review B*, **64**, 125205 (2001).
78. Y. X. Liu, S. R. Scully, et al., *Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 3257 (2006).
79. H. Al-Dmour, D. M. Taylor, et al., *Journal of Physics D-Applied Physics*, **40**, 5034 (2007).
80. C. Goh, S. R. Scully, et al., *Journal of Applied Physics*, **101**, 114503 (2007).
81. P. Ravirajan, D. D. C. Bradley, et al., *Applied Physics Letters*, **86**, 143101 (2005).
82. P. Ravirajan, S. A. Haque, et al., *Advanced Functional Materials*, **15**, 609 (2005).
83. M. Lira-Cantu and F. C. Krebs, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **90**, 2076 (2006).
84. M. Lira-Cantu, K. Norrman, et al., *Chemistry of Materials*, **18**, (2006).
85. P. Ravirajan, S. A. Haque, et al., *Journal of Applied Physics*, **95**, 1473 (2004).
86. P. Ravirajan, S. A. Haque, et al., *Thin Solid Films*, **451**, 624 (2004).
87. L. H. Slooff, M. M. Wienk, et al., *Thin Solid Films*, **451**, 634 (2004).
88. K. M. Coakley, Y. X. Liu, et al., *Advanced Functional Materials*, **13**, 301 (2003).
89. K. M. Coakley and M. D. McGehee, *Applied Physics Letters*, **83**, 3380 (2003).
90. Y. G. Han, G. Wu, et al., *Journal of Materials Science*, **43**, 1044 (2008).
91. P. Peumans, A. Yakimov, et al., *Journal of Applied Physics*, **93**, 3693 (2003).
92. M. Helgesen, R. Sondergaard, et al., *Journal of Materials Chemistry*, **20**, 36 (2010).
93. C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, et al., *Advanced Functional Materials*, **11**, 15 (2001).
94. C. J. Brabec, A. Cravino, et al., *Advanced Functional Materials*, **11**, 374 (2001).
95. C. J. Brabec, C. Winder, et al., *Advanced Functional Materials*, **12**, 709 (2002).
96. C. Winder, G. Matt, et al., *Thin Solid Films*, **403**, 373 (2002).
97. A. Gadisa, M. Svensson, et al., *Applied Physics Letters*, **84**, 1609 (2004).
98. N. Koch, *Chemphyschem*, **8**, 1438 (2007).
99. A. Kumar, S. Sista, et al., *Journal of Applied Physics*, **105**, 094512 (2009).
100. C. Y. Kwong, A. B. Djurisic, et al., *Chemical Physics Letters*, **384**, 372 (2004).

101. E. Lancelle-Beltran, P. Prene, et al., *Chemistry of Materials*, **18**, 6152 (2006).
102. Y. X. Liu, M. A. Summers, et al., *Advanced Materials*, **17**, 2960 (2005).
103. Q. Q. Qiao and J. T. McLeskey, *Applied Physics Letters*, **86**, 153501 (2005).
104. P. A. van Hal, M. M. Wienk, et al., *Advanced Materials*, **15**, 118 (2003).
105. Y. Li, Y. B. Hou, et al., *Chinese Science Bulletin*, **53**, 2743 (2008).
106. Z. B. Xie, B. M. Henry, et al., *Nanotechnology*, **18**, 145708 (2007).
107. L. Shen, G. H. Zhu, et al., *Applied Physics Letters*, **92**, 073307 (2008).
108. H. Wang, C. C. Oey, et al., *Applied Physics Letters*, **87**, 023507 (2005).
109. H. W. Geng, Q. Y. Qu, et al., *Journal of Electronic Materials*, **39**, 1 (2010).
110. M. Antoniadou, E. Stathatos, et al., *Nanotechnology*, **20**, 495201 (2009).
111. M. C. Wu, C. H. Chang, et al., *Journal of Materials Chemistry*, **18**, 4097 (2008).
112. T. W. Zeng, H. H. Lo, et al., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **93**, 952 (2009).
113. E. Itoh, Y. Takamizawa, et al., *Japanese Journal of Applied Physics*, **47**, 509 (2008).
114. M. C. Wu, H. C. Liao, et al., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **93**, 961 (2009).
115. U. Schubert, *Journal of Materials Chemistry*, **15**, 3701 (2005).
116. R. K. Iler, *The chemistry of silica*, Wiley-Interscience publication, (1979).
117. H. K. Schmidt, *Chemie in Unserer Zeit*, **35**, 176 (2001).
118. H. Dislich, *Angewandte Chemie-International Edition*, **10**, 363 (1971).
119. P. Arnal, R. J. P. Corriu, et al., *Chemistry of Materials*, **9**, 694 (1997).
120. D. D. Dunuwila, C. D. Gagliardi, et al., *Chemistry of Materials*, **6**, 1556 (1994).
121. D. B. Haddow, S. Kothari, et al., *Biomaterials*, **17**, 501 (1996).
122. L. L. Hu, T. Yoko, et al., *Thin Solid Films*, **219**, 18 (1992).
123. M. Jokinen, E. Györvály, et al., *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, **141**, 205 (1998).
124. A. Bögershausen, *Sol-Gel-Synthese und Poreneigenschaften von anorganisch-organischen Hybridgelen für die kontrollierte Wirkstofffreisetzung*, Dissertation, Wihelms-Universität Münster (2004).
125. *sflux SolGel Technologies GmbH*, www.sflux.de (2009).
126. T. Dittrich, H. J. Muffler, et al., *Applied Surface Science*, **240**, 236 (2005).
127. T. Dittrich, V. Zinchuk, et al., *Journal of Applied Physics*, **98**, 104501 (2005).
128. M. Niederberger, M. H. Bartl, et al., *Chemistry of Materials*, **14**, 4364 (2002).
129. M. Niederberger, G. Garnweitner, et al., *Chemistry of Materials*, **16**, 1202 (2004).
130. T. Ohsaka, F. Izumi, et al., *Journal of Raman Spectroscopy*, **7**, 321 (1978).
131. V. V. Yakovlev, G. Scarel, et al., *Applied Physics Letters*, **76**, 1107 (2000).
132. S. Brunauer, P. H. Emmett, et al., *Journal of the American Chemical Society*, **60**, 309 (1938).
133. E. P. Barrett, L. G. Joyner, et al., *Journal of the American Chemical Society*, **73**, 373 (1951).
134. H. Y. Wang, T. M. Wang, et al., *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, **9**, 327 (1998).
135. S. M. Lee, D. G. Cahill, et al., *Physical Review B*, **52**, 253 (1995).
136. B. Karunakaran, R. T. R. Kumar, et al., *Crystal Research and Technology*, **37**, 1285 (2002).
137. H. Mayer, *Oxidkeramische Produkte für die Hochtemperaturtechnik*, FRIATEC (2010).

138. W. G. Su, J. Zhang, et al., *Journal of Physical Chemistry C*, **112**, 7710 (2008).
139. A. Andersson, N. Johansson, et al., *Advanced Materials*, **10**, 859 (1998).
140. A. R. Schlattmann, D. W. Floet, et al., *Applied Physics Letters*, **69**, 1764 (1996).
141. S. Albrecht, *Fluordotiertes Zinnoxid als Alternative zu Indiumzinnoxid in Titandioxid-Polymer Hybridsolarzellen*, Forschungspraktikum, Universität Potsdam (2009).
142. Q. Q. Qiao, Y. Xie, et al., *Journal of Physical Chemistry C*, **112**, 9912 (2008).
143. Y. Sohn and J. T. Stuckless, *Applied Physics Letters*, **90**, 171901 (2007).
144. A. K. Thakur, A. K. Mukherjee, et al., *Journal of Applied Physics*, **101**, 104508 (2007).
145. R. J. Kline, M. D. McGehee, et al., *Macromolecules*, **38**, 3312 (2005).
146. A. Zen, M. Saphiannikova, et al., *Macromolecules*, **39**, 2162 (2006).
147. J. F. Chang, B. Q. Sun, et al., *Chemistry of Materials*, **16**, 4772 (2004).
148. G. M. Wang, J. Swensen, et al., *Journal of Applied Physics*, **93**, 6137 (2003).
149. G. Li, V. Shrotriya, et al., *Journal of Applied Physics*, **98**, 043704 (2005).
150. F. C. Spano, *Journal of Chemical Physics*, **122**, 234701 (2005).
151. J. E. Lyon, A. J. Cascio, et al., *Applied Physics Letters*, **88**, 222109 (2006).
152. Z. Bao, A. Dodabalapur, et al., *Applied Physics Letters*, **69**, 4108 (1996).
153. G. Li, Y. Yao, et al., *Advanced Functional Materials*, **17**, 1636 (2007).
154. S. Cho, K. Lee, et al., *Journal of Applied Physics*, **100**, 114503 (2006).
155. M. Q. Wang and X. G. Wang, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **91**, 1782 (2007).
156. Q. Q. Qiao, L. Y. Su, et al., *Journal of Applied Physics*, **98**, 094906 (2005).
157. P. Dannetun, M. Boman, et al., *Journal of Chemical Physics*, **99**, 664 (1993).
158. J. Clark, J. F. Chang, et al., *Applied Physics Letters*, **94**, 163306 (2009).
159. C. Melis, A. Mattoni, et al., *Journal of Physical Chemistry C*, **114**, 3401 (2010).
160. C. D. Grant, A. M. Schwartzberg, et al., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **522**, 40 (2002).
161. D. C. Olson, S. E. Shaheen, et al., *Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 16670 (2007).
162. D. C. Olson, Y. J. Lee, et al., *Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 16640 (2007).
163. D. C. Olson, Y. J. Lee, et al., *Journal of Physical Chemistry C*, **112**, 9544 (2008).
164. W. J. E. Beek, M. M. Wienk, et al., *Advanced Functional Materials*, **16**, 1112 (2006).
165. H. J. Chen, L. Y. Wang, et al., *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, **46**, 515 (2008).
166. M. Y. Song, D. Y. Kim, et al., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **85**, 31 (2003).
167. C. C. Weng, C. H. Chou, et al., *Journal of Polymer Research*, **13**, 229 (2006).
168. D. Sainova, S. Janietz, et al., *Chemistry of Materials*, **19**, 1472 (2007).
169. S. Pfeiffer, H. Rost, et al., *Macromolecular Chemistry and Physics*, **200**, 2471 (1999).
170. H.-H. Hörhold, H. Tillmann, et al., *Organic Light-Emitting Materials and Devices*, **4464**, 317 (2002).
171. T. Ishwara, D. D. C. Bradley, et al., *Applied Physics Letters*, **92**, 053308 (2008).
172. K. Govender, D. S. Boyle, et al., *Journal of Materials Chemistry*, **14**, (2004).
173. G. Li, V. Shrotriya, et al., *Nature Materials*, **4**, 864 (2005).
174. T. Q. Nguyen, I. B. Martini, et al., *Journal of Physical Chemistry B*, **104**, 237 (2000).
175. A. L. T. Khan, P. Sreearunothai, et al., *Physical Review B*, **69**, 8 (2004).
176. H. Sirringhaus, P. J. Brown, et al., *Nature*, **401**, 685 (1999).

177. A. J. Breeze, Z. Schlesinger, et al., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **83**, 263 (2004).
178. M. Schubert, C. Yin, et al., *J Chem Phys*, **130**, 094703 (2009).
179. Z. Jia, L. Banu, et al., *Ieee Transactions on Electron Devices*, **57**, 380 (2010).
180. A. F. Qasrawi and N. M. Gasanly, *Philosophical Magazine*, **88**, 2899 (2008).
181. C. Chen, R. X. Peng, et al., *Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 12608 (2009).
182. C. S. Kim, S. S. Lee, et al., *Applied Physics Letters*, **94**, 113302 (2009).
183. M. Jorgensen, K. Norrman, et al., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **92**, 686 (2008).
184. A. Kahn, N. Koch, et al., *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, **41**, 2529 (2003).
185. A. Crispin, X. Crispin, et al., *Applied Physics Letters*, **89**, 213503 (2006).
186. J. H. Huang, K. C. Li, et al., *Journal of Materials Chemistry*, **20**, 3295 (2010).
187. The material information is available in the H. C. Starck website, (2009).
188. S. Lu, S. S. Sun, et al., *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **21**, 682 (2009).
189. S. A. Brawer and W. B. White, *Journal of Chemical Physics*, **63**, 2421 (1975).
190. Y. Q. Hou, D. M. Zhuang, et al., *Applied Surface Science*, **218**, 97 (2003).
191. A. A. Gribb and J. F. Banfield, *American Mineralogist*, **82**, 717 (1997).
192. K. Zhu, N. R. Neale, et al., *Journal of Physical Chemistry C*, **114**, 13433 (2010).
193. H. J. Jo, Y. C. Choi, et al., *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **514**, 422 (2009).
194. M. S. P. Francisco and V. R. Mastelaro, *Chemistry of Materials*, **14**, 2514 (2002).
195. S. Bange, M. Schubert, et al., *Physical Review B*, **81**, 035209 (2010).
196. S. Albrecht, *Ladungstransport in dünnen Schichten aus nanokristallinem Titandioxid*, Diplomarbeit, Universität Potsdam (2010).
197. L. Kavan, M. Grätzel, et al., *Journal of the American Chemical Society*, **118**, 6716 (1996).
198. M. Y. Chu, M. N. Rahaman, et al., *Journal of the American Ceramic Society*, **74**, 1217 (1991).
199. H. V. Atkinson, *Acta Metallurgica*, **36**, 469 (1988).
200. T. K. Gupta and R. L. Coble, *Journal of the American Ceramic Society*, **51**, 521 (1968).
201. J. E. Burke, *Journal of the American Ceramic Society*, **40**, 80 (1957).
202. B. H. Alexander and R. Balluffi, *Journal of Metals*, **2**, 1219 (1950).
203. R. W. Balluffi and L. L. Seigle, *Acta Metallurgica*, **3**, 170 (1955).
204. C. H. Hsueh, A. G. Evans, et al., *Acta Metallurgica*, **30**, 1269 (1982).
205. R. L. Coble, *Journal of the American Ceramic Society*, **56**, 461 (1973).
206. R. L. Coble and M. C. Flemings, *Metallurgical Transactions*, **2**, 409 (1971).
207. T. K. Gupta and R. L. Coble, *Journal of the American Ceramic Society*, **51**, 525 (1968).
208. Y. E. Geguzin, Y. I. Boiko, et al., *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **27**, 351 (1988).
209. R. M. German and Z. A. Munir, *Journal of the American Ceramic Society*, **59**, 379 (1976).
210. A. Mani, J. Schoonman, et al., *Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 4829 (2005).
211. O. V. Mikhnenko, F. Cordella, et al., *Journal of Physical Chemistry B*, **113**, 9104 (2009).

212. X. L. Wang, Z. C. Feng, et al., *Physical Chemistry Chemical Physics*, **12**, 7083 (2010).
213. K. S. Jeon, S. D. Oh, et al., *Physical Chemistry Chemical Physics*, **11**, 534 (2009).
214. J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer, (2006).
215. G. F. Burkhard, E. T. Hoke, et al., *Advanced Materials*, **22**, 3293 (2010).
216. M. Niederberger, M. H. Bard, et al., *Journal of the American Chemical Society*, **124**, 13642 (2002).
217. Y. Shi, J. Liu, et al., *Journal of Applied Physics*, **87**, 4254 (2000).
218. C. C. Oey, A. B. Djuricic, et al., *Nanotechnology*, **17**, 706 (2006).
219. C. Goh, K. M. Coakley, et al., *Nano Letters*, **5**, 1545 (2005).
220. J. Clark, C. Silva, et al., *Physical Review Letters*, **98**, 206406 (2007).
221. C. Fahrensohn, *Untersuchung zum Einfluss des Lösungsmittels sowie der Trocknungstemperatur auf die Polymerschichtbildung und deren Auswirkung auf hybride Solarzellen*, Forschungspraktikum, Universität Potsdam (2010).
222. S. R. Jang, J. H. Yum, et al., *Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 1998 (2009).
223. E. L. Unger, E. Ripaud, et al., *Journal of Physical Chemistry C*, **114**, 11659 (2010).
224. C. J. Bhongale and M. Thelakkat, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **94**, 817 (2010).
225. H. Jeong, Y. Lee, et al., *Korean Journal of Chemical Engineering*, **27**, 1462 (2010).
226. A. Ofir, L. Grinis, et al., *Journal of Physical Chemistry C*, **112**, 2779 (2008).
227. F. O. Lenzmann, B. C. O'Regan, et al., *Progress in Photovoltaics*, **13**, 333 (2005).
228. S. H. Kang, J. Y. Kim, et al., *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, **186**, 234 (2007).
229. S. H. Kang, J. Y. Kim, et al., *Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 9614 (2007).
230. M. Amaresh, K. R. F. Markus, et al., *Angewandte Chemie*, **121**, 2510 (2009).
231. A. Hagfeldt and M. Grätzel, *Accounts of Chemical Research*, **33**, 269 (2000).
232. P. Ravirajan, A. M. Peiro, et al., *Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 7635 (2006).
233. Y. Vaynzof, D. Kabra, et al., *Applied Physics Letters*, **97**, 033309 (2010).
234. A. Hagfeldt and M. Grätzel, *Chemical Reviews*, **95**, 49 (1995).
235. Q. J. Yu, S. Liu, et al., *Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 14559 (2009).
236. J. C. Hummelen, B. W. Knight, et al., *Journal of Organic Chemistry*, **60**, 532 (1995).
237. E. Ruska and M. Knoll, *Zeitschrift für technische Physik*, **12**, 389 (1931).
238. E. Ruska and M. Knoll, *Zeitschrift für Physik*, **78**, 318 (1932).
239. M. Ardenne, *Elektronenmikroskop*, **732791** (1938).
240. G. Carl Zeiss SMT AG, *Nano Technology Systems - Scanning Electron Microscopes*, <http://www.zeiss.com> (2010).
241. Biologie, *Aufbau und Strahlengang TEM*, Universität Hamburg, <http://www.biologie.uni-hamburg.de> (2010).
242. G. Binnig, C. F. Quate, et al., *Physical Review Letters*, **56**, 930 (1986).
243. Saalfrank, *Theoretische Chemie II*, (2009).
244. T. Klaus, C. Vollmer, et al., *Energieziel 2050: 100% Strom aus erneuerbaren Quellen*, Umweltbundesamt, <http://www.umweltdaten.de> (2010).
245. C. Raman and K. Krishnan, *Nature*, **121**, 711 (1928).
246. C. Raman and K. Krishnan, *Nature*, **121**, 501 (1928).
247. S. P. S. Porto, P. A. Fleury, et al., *Physical Review*, **154**, 522 (1967).
248. H. Motschmann and R. Teppner, *Studies in Interface Science*, **11**, 1 (2001).
249. M. Harke, R. Teppner, et al., *review of scientific instruments*, **68**, 3130 (1997).

250. H. Orendi, *Optrel - Handbuch zum Multiskop*, (1999).
251. K. S. W. Sing, D. H. Everett, et al., *Pure and Applied Chemistry*, **57**, 603 (1985).
252. F. Rouquerol, J. Rouquerol, et al., *Applications of adsorption by porous solids*, Blackwell Science Publ, (1999).
253. DIN66134, *Bestimmung der Porengrößenverteilung und der spezifischen Oberfläche mesoporöser Feststoffe durch Stickstoffsorption - Verfahren nach Barrett, Joyner und Halenda (BJH)*, Beuth, (1998).
254. W. Conner, *Journal of Porous Materials*, **2**, 191 (1995).
255. Y. Grillet and P. L. Llewellyn, *Surface Properties of Silicas*, 23 (1998).
256. J. Frenkel, *Kinetic Theory of Liquids*, Oxford University Press., (1946).
257. S. Altmaier, *Modifizierung und Funktionalisierung geordneter mesostrukturierter Materialien*, Dissertation, Universität Hannover (2003).
258. F. Bright and C. Munson, *Analytica Chimica acta*, **500**, 71 (2003).
259. M. Marazuela, M. Moreno-Bondi, et al., *Applied Spectroscopy*, **52**, 1314 (1998).
260. M. Thomalla, *Entwicklung einer Nano-Komposit Solarzelle mit WS2 Absorber*, Dissertation, FU Berlin (2006).
261. R. Nakamura, A. Imanishi, et al., *Journal of the American Chemical Society*, **125**, 7443 (2003).

Kapitel 11 Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

<i>Symbol</i>	<i>Beschreibung</i>	<i>Einheit</i>
a	Absorptionskoeffizient	[m ⁻¹]
\sum	Summe	
μ	Ladungsträgerbeweglichkeit	[cm ² V ⁻¹ s ⁻¹]
$\eta_{dyn.}$	Viskosität (dynamische)	[m ² s ⁻¹]
η	Wirkungsgrad	[%]
η_A	Effizienz der Absorption in der Schicht	[%]
η_{IQE}	interne Quantenausbeute	[%]
A	Fläche	[m ²]
A	Akzeptor	
Au	Gold	
d	Schichtdicke	[m]
D	Donator	
d	Belegungsflächendichte	[Moleküle/m]
e	Elementarladung	1.6022·10 ⁻¹⁹ C
E	Energie, elektrisches Feld	[J]; [eV]
e	Extinktionskoeffizient	[lmol ⁻¹ cm ⁻¹]
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante Vakuum	8.8542·10 ⁻¹² [AsVm ⁻¹]
E_F	Fermi Energie	[eV]
E_{gap}	Energie der Bandlücke zwischen Valenz und Leitungsband	[eV]
F	internes Feld	[Vm ⁻¹]
h	Plancksches Wirkumsquantum	6.626·10 ⁻³⁴ [Js]
I_0	Lichtintensität Ausgangswert	[W·cm ⁻²]
I_{diff}	Diffusionsstrom	[A]
I_{dunkel}	Strom ohne Beleuchtung	[A]
I_{feld}	Feldstrom	[A]

Kapitel 11 Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Symbol	Beschreibung	Einheit
I_l	Lichtintensität	[W·cm ⁻²]
I_{MPP}	Strom am max. Power Punkt	[A]
I_{photo}	Photostrom	[A]
I_{sc}	Kurzschlussstrom	[A]
λ	Wellenlänge	[m]
M	molare Masse	[g/mol]
m	Masse	kg
M_n	Zahlenmittel der Molmasse	[g/mol]
M_w	Gewichtsmittel der Molmasse	[g/mol]
v	Ziehgeschwindigkeit	[m/s]
n	Stoffmenge	[mol]
n	Ladungsträgerdichte	
n_0	Brechungsindex ordentlicher Strahl	
n_{e0}	Brechungsindex außerordentlicher Strahl	
P	Lichtleistung	[Js ⁻¹]
Pd	Palladium	
P_{Licht}	Strahlungsstärke	[Js ⁻¹]
P_{max}	Punkt maximaler Leistung (MPP)	[Js ⁻¹]
ρ	Dichte	[g·cm ⁻³]
r	Abstand	[m]
r_c	kritischer Abstand	[m]
s	Spezifische Oberfläche	[m ² g ⁻¹]
σ	Leitfähigkeit	[W ⁻¹ cm ⁻¹]
S_{BET}	Spezifische Oberfläche nach BET bestimmt	[m ² g ⁻¹]
$sccm$	standard cubic centimeter per minute	
T	Temperatur	[K]; [°C]
T	Transmission	[%]
τ	Lebensdauer	[s]
T_m	Schmelztemperatur	[K]; [°C]
U	Spannung	[V]
U_{MPP}	Spannung am Punkt maximaler Leistung (MPP)	[V]
U_{oc}	Leerlaufspannung	[V]
w	Massenanteil	

<i>Kürzel</i>	<i>Beschreibung</i>
a.u.	Arbitrary units (willkürliche Einheit)
Abb.	Abbildung
Abs.	Absorption
AFM	Atomic-Force-Microscopy
AM1.5	Air Mass 1.5; Sonnenspektrum Erdoberfläche, Einfallswinkel 48.19°
BET	Brunauer, Emmett und Teller
BHJ	Bulk-heterojunction
Bilayer	Zweischichtsystem
BJH	Barett, Joyner und Halenda
BP	Benzopyrazin
BzOH	Benzylalkohol
CB	Chlorbenzol
CdTe	Cadmiumtellurid
CF	Chloroform
CO ₂	Kohlendioxid
CPE	Cyclo-Phenylenvinylen
CuPc	Kupfer-Phthalocyanin
CV	Cyclovoltametrie
CVD	chemische Gasphasenabscheidung
DC	Gleichstrom
DMO-DO18-PPV	Poly[2,5-dimethoxy-1,4-phenylene-1,2-ethenylene-2,5-dioctadecyloxy-1,4-phenylene-1,2-ethenylene]
DOS	Zustandsdichte - Density of States
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
EEG	erneuerbare Energien Gesetz
EQE	Externe Quanteneffizienz
EtOH	Ethanol
F	Fluoren
FF	Füllfaktor
FSSZ	Farbstoffsensibilisierte Solarzelle
FTO	fluor dotiertes Zinnoxid
GaAs	Galliumarsenid
h ⁺	Elektronenfehlstelle (Loch)
HeNe	Helium Neon
HF	Hoch-Frequenz
HL	Halbleiter

Kürzel	Beschreibung
HOMO	Highest occupied molecular orbital
HZB	Helmholtz Zentrum Berlin
i.d.R.	in der Regel
IAP	Fraunhofer Institut für angewandte Polymerforschung
IPCE	Umwandlungseffizienz Lichtenergie - Photostrom
IQE	interne Quanteneffizienz
ITO	Indium-Zinnoxid
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LB	Leitungsband
LED	Leuchtdiode
LM	Lösungsmittel
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital
max.	maximal
MR1	Poly(3-[hexyl-co-3,6-dioxaheptyl]thiophen)
MR2	Poly [9,9-dioctylfluorenyl-2,7-dyil-co-(N(4-methylphenyl-1,1-biphenylene-4,4-diamine)-co 6,9-(bis(thiophen-2-y)l-2,3-(bisphenyl-4-octyloxy)chinoxalin
MR3	Poly [9,9-dioctylfluorenyl-2,7-dyil-co-(N(4-methylphenyl-1,1-biphenylen-4,4-diamin)-co 6,8-(bis(thiophen-2-y)l-2,3-(bisphenyl-4-octyoxyl) thienopyrazin
N ₂	Stickstoff
N3	Cis-ditiocyanato-bis(4,4-dicarboxy-2,2bypyridyl)-ruthenium(II) Komplex
Nanotube	Nanoröhrchen
norm.	normiert
OD	optische Dichte
OS	Oberflächensensibilisierung
P25	Titandioxid der Firma Degussa
P3HT	Poly(3-Hexylthiophen)
P3HTTFT	Poly(3-Hexylthiophen) mit 5.3 mol% 1,4-Dithienyl-2,3,5,6-tetrafluorobenzene (TFT) modifiziert
PCBA	Fulleren-Derivat des C60-Moleküls
PE	Phenylenvinylen
PEDOT	Poly(styrenesulfonsäure) dotiertes Poly(3,4-ethylendioxitthiophen) in wässriger Dispersion
PL	Photolumineszenz
PI2/2	Poly[cyclohexylimino-1,4-phenylene-1,2-ethenylene-2,5-dioctyloxy-1,4-phenylene-1.2-ethenylene-1,4-phenylene]

Kürzel	Beschreibung
PI5/1	Poly(2,5-Thiophen-1,2-ethenylen-2,5-dioctyloxy-1,4-phenylen-1,2-ethenylen)
PI6	Poly(2,5-dioctyloxy-1,4-phenylen-1,2-ethenylen-1,4-phenylen-co-cyclohexylimino-1,4-phenylen-1,2-ethenylen-1,4 phenylen-co-2,5-thiophen-1,2-ethenylen)
ppm	parts per million
PPV	Poly(p-Phenylen-Vinylen)
Quenching	Fluoreszenzauslöschung
REM	Rasterelektronenmikroskop
RLZ	Raumladungszone
rms	root mean square
RN1/3	Poly(3-[2,5,8-trioxanonyl]thiophen)
RN2/3	Poly(3-[3,6-dioxaheptyl]thiophen)
rpm	Umdrehung pro Minute
RT	Raumtemperatur (25°C)
SAM	selbstorganisierte Monolagen
SgLux	Berliner Firma - www.sglux.de
SOHyb	BMBF-Projekt: Selbstorganisation in organischen Hybridsolarzellen
Solaronix	Schweizer Firma www.solaronix.com
TCB	Trichlorbenzol
TCSPC	Time-correlated single photon counting
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TGA	Thermogravimetrie
THF	Tetrahydrofuran
TiO ₂	Titandioxid
TP	Thienopyrazin
TPA	Triphenylamin
TU	Toluol
UP	Universität Potsdam
UPS	Ultraviolette Photoelektronenspektroskopie
USB	Ultraschallbad
UV	Ultraviolette Strahlung
VB	Valenzband
Vis	Weißlichtstrahlung
Vol.	Volumen
wt%	Gewichtsprozente
XPS	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie

<i>Kürzel</i>	<i>Beschreibung</i>
Z907	cis-disothiocyanato-(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarbonsäure)--(2,2'-bipyridyl-4,4'-dinonyl) ruthenium(II) (2,2'-bipyridyl-4,4'-nonyl) Ruthenium (II)
ZELMI	Zentraleinrichtung Elektronenmikroskopie TU Berlin

Anhang I. Verwendete experimentelle Messmethoden

I. Methoden zur Strukturaufklärung

I. Rasterelektronenstrahlmikroskopie (REM)

Ruska und Knoll entwickelten in den dreißiger Jahren des 20sten Jahrhunderts das erste Elektronenmikroskop mit magnetischen Linsen [237, 238] 1937 erfand Ardenne das erste Rasterelektronenmikroskop, welches er zwei Jahre später mit der Firma Siemens zur Marktreife brachte [239]. Grundlage der Rasterelektronenmikroskopie ist ein mehrstufiges Linsensystem, durch welches der fokussierte Elektronenstrahl rasterförmig über die Oberfläche der Probe bewegt wird. Die Signale in Form von in der Probe ausgelösten Wechselwirkungen werden verstärkt und für die Bildgebung detektiert. Ein REM besteht aus folgenden Komponenten:

- Strahlerzeuger:

Freie Elektronen lassen sich mittels thermischer Emission, Schottky-Emission oder Feldemission erzeugen.

- Linsensystem:

Das Linsensystem besteht meist aus magnetischen Kondensorlinsen und einer magnetischen Objektivlinse. Es bewirkt eine mehrstufige Verkleinerung des Crossovers⁵⁵ auf der Probe. Der genaue Aufbau des Linsensystems ist gerätespezifisch und variiert zum Teil stark unter den führenden Herstellern. Das Auflösungsvermögen eines REM wird durch die Größe des Primärelektronenstrahls auf der Probe begrenzt.

- Ablenkelemente

Hierzu zählt die Rastereinheit, welche den fein fokussierten Primärelektronenstrahl zeilenweise über die Probe führt. Der als Astigmatismus bezeichnete Bildfehler wird durch das elektrostatische Quadrupolfeld eines Stigmators kompensiert.

⁵⁵ Bündelung des Elektronenstrahls in unmittelbarer Nähe der Anodenblende.

- Detektoren

Hierbei gibt es ebenfalls Gerätespezifisch verschiedene Ausführungen zur Detektion der durch die Primärelektronen ausgelösten Wechselwirkungsprodukte wie Sekundärelektronen, Rückstreuelektronen, Röntgenstrahlung sowie Augerelektronen. Eine schematische Darstellung der Wechselwirkung zwischen Elektronen und Materie ist in Abbildung 11.1 dargestellt.

- Bildgebungssystem

Die Bilddarstellung des REM-Bildes wird mit der Rasterung des Primärelektronenstrahls über die Probe synchronisiert. Die Bildhelligkeit wird dabei über das Photomultiplier-Ausgangssignal gesteuert.

Verwendet wurde ein Ultra Plus von Zeiss mit einer thermischen Feldemission als Emitter, einer Anregungsspannung von 0.02 kV - 30 kV und der patentierten GEMINI® Technologie zur Strahlverstärkung und Strahlführung. Zur Detektion standen ein EsB®, (in-lens) SE- sowie ein integrierter AsB®-Detektor zur Verfügung. Spezifische Geräteinformationen sind der Referenz [240] zu entnehmen.

Die sich ergebende Bildinformation wird neben der Oberflächentopographie auch durch elektrische und magnetische Beschaffenheit und Inhomogenitäten beeinflusst. Demnach ist es sinnvoll, eventuelle Aufladungen während der Abbildung durch geeignete Probenpräparation (z.B.: durch leitfähiges Substrat oder Aufdampfen einer leitfähigen Schicht) zu minimieren. Weiterhin ist bei der Untersuchung dünner Schichten die Abhängigkeit der Eindringtiefe von der Anregungsspannung zu beachten. Für das in dieser Arbeit meist untersuchte Schichtsystem [TiO₂ (80 nm)/ITO (145 nm) /SiO₂ Passivierungsschicht (5 nm) /Glas] wurde die sogenannte Anregungsbirne bei 5 kV mit der Analysesoftware *Casino* simuliert (Abbildung 11.1 rechts). Demnach tragen ebenfalls Informationen aus der ITO-Schicht zur Bildgebung bei. Dies ist bei der Wahl der Detektoren sowie bei der Interpretation zu berücksichtigen.

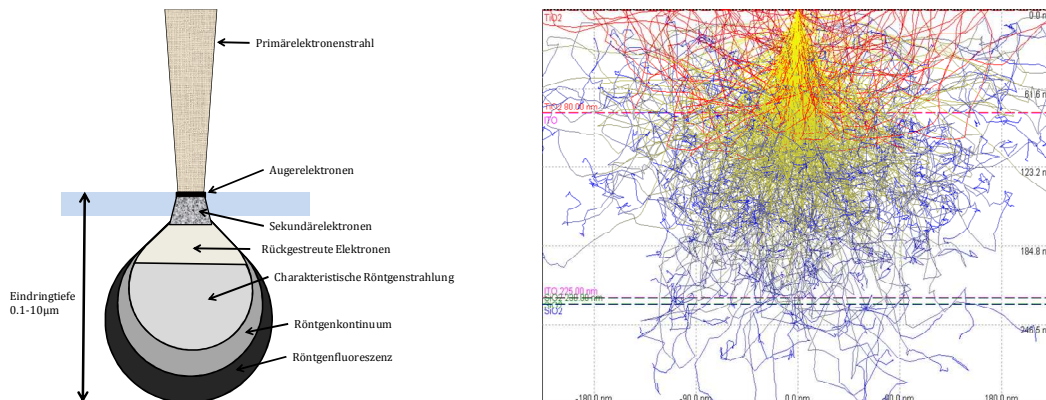


Abbildung 11.1: Links: Schematischer Querschnitt der Anregungsbirne, welche entsteht, wenn der Primärelektronenstrahl auf die Probe trifft. Dargestellt sind die dabei entstehenden Wechselwirkungsprodukte wie Augerelektronen, Sekundärelektronen, Rückgestreute Elektronen sowie die Röntgenstrahlung und deren örtlicher Ursprung. Rechts: Simulation der Anregungsbirne des Schichtsystems TiO₂ (80 nm)/ITO (145 nm) /SiO₂ Passivierungsschicht (5 nm) /Glas bei einer Anregungsspannung von 5 kV. Die farbliche Darstellung entspricht der Energie der Elektronen.

II. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Transmissionselektronenmikroskopie ist eine genaue Umsetzung eines klassischen optischen Mikroskops auf die Elektronenoptik. Wie bei einem Rasterelektronenmikroskop besteht die Elektronenquelle aus einer Glühkathode, einer Lanthan-Hexaborid-Kathode oder einer Feldemissionskathode, welche eine virtuelle Punktquelle nachbilden. Diese Punktquelle wird zur Beleuchtung der gesamten abzubildenden Fläche verwendet. Im Transmissionselektronenmikroskop erfolgt die Abbildung über elektrische oder magnetische Linsen im Hochvakuum mit den Elektronen, die durch das Präparat unbeeinflusst hindurchgetreten sind und denjenigen, die elastisch oder inelastisch gestreut worden sind. Die Abbildung im Transmissionselektronenmikroskop ist nur dann möglich, wenn die Proben so dünn sind, dass bei der Abbildung keine wesentliche Absorption der Elektronen und keine Vielfachstreuung auftreten. Der schematische Aufbau eines TEM ist in Abbildung 11.2 dargestellt.

Die Elektronen werden als erstes durch einen Kondensator gebündelt und treten dann durch das Objekt hindurch, an dem sie abgelenkt werden. Der Grad der Ablenkung hängt von der Atommasse ab, je höher die Atommasse, desto stärker die Ablenkung. Nach Durchtritt durch das Objekt werden die gestreuten Elektronen von einem Objektiv gesammelt; es entsteht dadurch ein Zwischenbild, das anschließend durch ein weiteres Linsensystem (hier Projektiv genannt) nachvergrößert wird. Das dabei entstehende Bild wird z.B. auf einem fluoreszierenden Schirm oder mit Hilfe einer CCD-Kamera sichtbar gemacht. Elektronenmikroskopische Bilder sind stets Graustufenbilder. Der Schwärzungsgrad (Grauschattierungen) spiegelt die Elektronendichte

Anhang I. Verwendete experimentelle Messmethoden

(=Atommassenunterschiede) im durchstrahlten Präparat wieder. Das bei den TEM-Aufnahmen entstehende Bild hängt von der Orientierung der Kristalle und dem Streuquerschnitt der entsprechenden Netzebene ab. Kristalline Bereiche führen aufgrund der Interferenz durch die Netzebenen zu entsprechenden Signalen der Kristallstruktur. Deshalb geben TEM-Untersuchungen Informationen zur Struktur der Probe, wie Kristallitverteilung, deren Größe, sowie zu Stapelfehlern. Bei Hochauflösung können Atomreihen und Gitterebenen direkt abgebildet werden, da einzelne Atomreihen in kristallinen Bereichen den Strahl nicht durchlassen. Aus den hochaufgelösten Aufnahmen lassen sich einzelne Netzebenen ablesen und so Informationen innerhalb atomarer Größenordnungen über die Probenstruktur gewinnen. In Abbildung 11.3 ist beispielhaft die Bestimmung der Gitterkonstante von kristallinen TiO_2 -Partikeln an Hand der Gitternetzebenen aus TEM-Aufnahmen dargestellt.

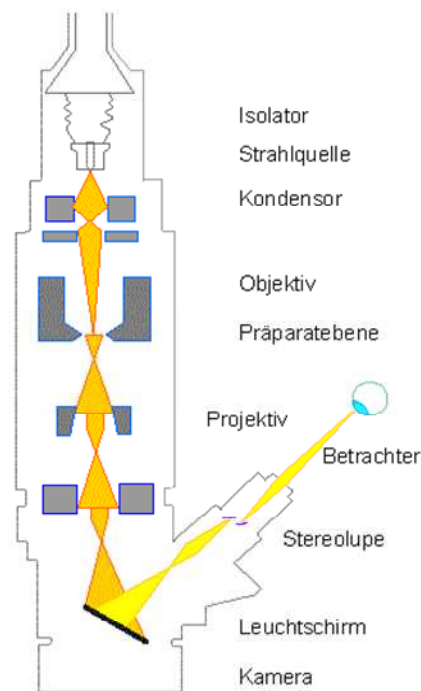


Abbildung 11.2: Schematischer Aufbau eines Transmissionselektrodenmikroskops [241].

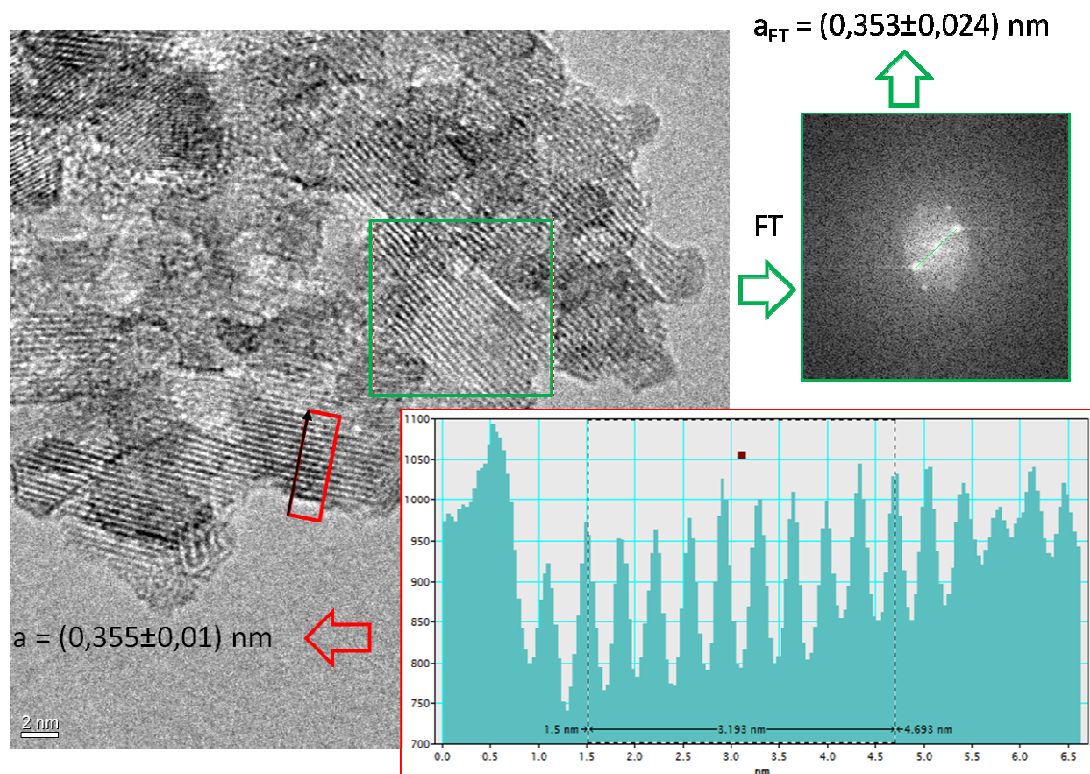


Abbildung 11.3: Ermittlung der Gitternetzweite für Titandioxidpartikel aus der Synthese 110°C/2.5h mittels TEM-Aufnahme. Die Gitterkonstante beträgt 0.355 nm, dies entspricht der Anatas-Modifikation.

Die gezeigten Aufnahmen wurden an einem FEI Tecnai G² 20 S-TWIN mit LaB₆-Kathode, 200 kV Beschleunigungsspannung und einer Punktauflösung von 0,24 nm in der Zentraleinrichtung Elektronenmikroskopie der Technische Universität Berlin in der Zusammenarbeit mit Dr. Berger aufgenommen.

III. Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Im Jahre 1985 wurde die Rasterkraftmikroskopie von Binnig, Quate und Gerber [242] aus der Rastertunnelmikroskopie entwickelt. Grundlage bildet das mechanische Abtasten der Oberfläche mit einer sehr feinen Spitze, sodass laterale Auflösungen im Nanometerbereich erzielt werden können. Als Messgröße nutzt die Rasterkraftmikroskopie die Kraft zwischen Spitze und Probe, die eine Schwingung der abtastenden Spitze (Cantilever) verändert. Im Gegensatz zum Rastertunnelmikroskop ist die Untersuchung der Oberfläche nicht mehr nur auf leitfähige Materialien beschränkt.

Die Messspitze, die am Ende einer dünnen Blattfeder angebracht ist (Cantilever), wird rasterartig im geringen Abstand über die Probe geführt. Durch den geringen Abstand der Probe befindet sich die Messspitze in dem repulsiven oder attraktiven Potential (siehe

Anhang I. Verwendete experimentelle Messmethoden

Lennard-Jones-Potential [243] der Probenoberfläche, so dass aufgrund der sehr kleinen Federkonstante D des Cantilevers ($0.1-1.0 \text{ Nm}^{-2}$) eine Auslenkung stattfindet. Diese wird mittels Laser-Reflexion an der Spitze gemessen und die Information an eine Regeleinheit weitergegeben. In Abbildung 11.4 ist die Funktionsweise schematisch dargestellt.

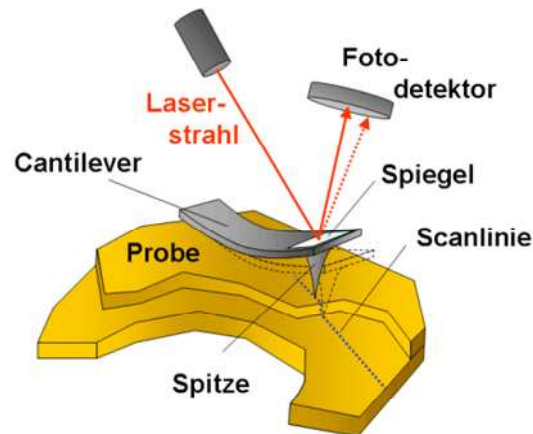


Abbildung 11.4: Schematische Darstellung des Funktionsprinzips eines Rasterkraftmikroskops [244].

Durch die Krafteinwirkung wird die Spitze ausgelenkt und schwingt mit der Frequenz

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{D}{m}}$$

wobei m die Masse der schwingenden Spitze und D die Federkonstante des Cantilevers ist. Das Abtasten der Probe kann nach drei verschiedenen Varianten erfolgen. Beim *Contact Mode* wird die Spitze direkt auf die Oberfläche aufgesetzt, so dass sich der Cantilever verbiegt. Durch die Veränderung der Kraft auf die Feder während der Messung verändert sich die Verbiegung der Feder. Diese wird registriert und durch Absenken oder Hochfahren der Spitze ausgeglichen. Im *Non-Contact Mode* wird der Cantilever durch einen Piezokristall in Schwingungen versetzt und ohne die Oberfläche zu berühren über die Probe geführt. Die Änderungen der Wechselwirkungen (Van-der-Waals-Kräfte) zwischen Probe und Spitze führen zu einer Frequenzänderung, welche registriert und ausgewertet wird. Während des Tapping Modes wird der Cantilever ebenfalls zu Resonanzschwingungen angeregt und dann so nah an die Oberfläche gebracht, dass er diese bei maximaler Auslenkung gerade berührt. Über die Abnahme der Schwingungsamplitude kann das dämpfende elektrostatische Feld und somit die Oberflächentopografie bestimmt werden. Die laterale Bewegung erfolgt während der kontaktfreien Phasen.

Zu beachten ist, dass alle Strukturen, die im Größenbereich des Spitzenradius liegen, verfälscht werden, es kommt zu Abbildungsfehlern (Abbildung 11.5). Sehr scharfe Strukturen werden maximal mit der Steigung der Spitzenwände abgebildet. Vertiefungen, welche dünner als die Spitze sind, werden kaum abgebildet. Schmale Erhöhungen, die dünner als die Breite der Spitze sind, erscheinen in der Aufnahme mindestens so breit wie die Breite der Spitze.

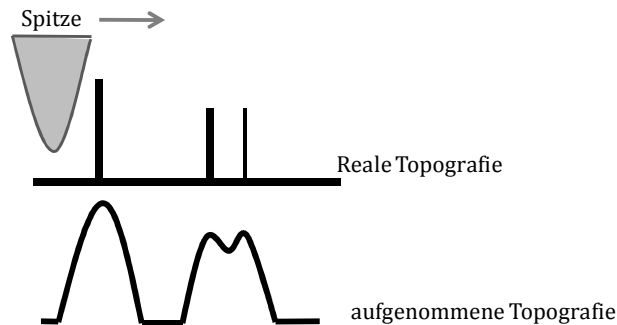


Abbildung 11.5: Abbildungsfehler bei der Rasterkraftmikroskopie.

IV. RAMAN-Spektroskopie

Die Grundlage der Raman-Spektroskopie beruht auf der unelastischen Streuung von Photonen an Materie. Dieser, erstmalig 1923 von Smekal aufgrund von theoretischen Überlegungen vorausgesagte Effekt, wurde 1928 von Raman experimentell nachgewiesen [245, 246]. Grundlage für den Raman-Effekt sind die Stokes-Streuung, bei welcher durch Energieabgabe an das Molekül dieses in Schwingung versetzt wird und die Anti-Stokes-Streuung, bei welcher durch Angabe von Schwingungsenergie an das Photon der Übergang in den Grundzustand erfolgt (Abbildung 11.6). Die Stokes-Banden sind demnach zu kleineren Energien verschoben, die Anti-Stokes-Banden dagegen zu höheren Energien. Die Bedingung für ein Raman-Signal ist eine Änderung der Polarisierbarkeit des Moleküls bzw. des Atomverbundes.

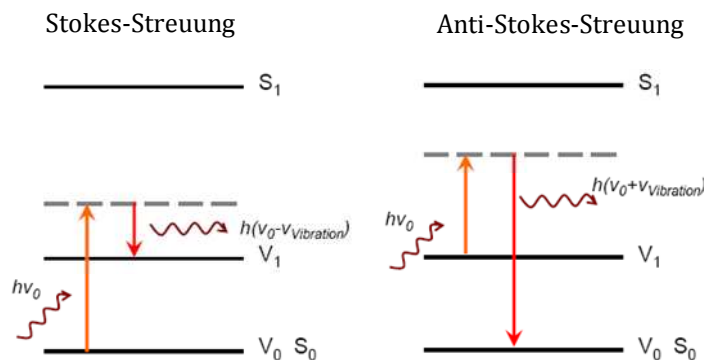


Abbildung 11.6: Grundlagen des Raman-Effekts: Stokes- und Anti-Stokes-Streuung.

Anhang I. Verwendete experimentelle Messmethoden

Die Raman-Spektroskopie ermöglicht durch Messung der charakteristischen Energieänderung der gestreuten Photonen die Identifikation von bindungsspezifischen Schwingungen. So kann z.B. die Kristallinität von pulverförmigen Proben oder dünnen Schichten einfach ermittelt werden. Trifft monochromatisches Licht (Laser) auf die Probe, so werden die Moleküle angeregt, welche dann zur inelastischen Streuung des Lichts beitragen. Ein kleiner Teil des Streulichts mit einer verschobenen Wellenlänge gestreut. Die Energiedifferenz zwischen dem einfallendem Licht und dem Raman-Streulicht entspricht dann der Energie der Änderung der Schwingungs- bzw. Rotations-Zustände der Probenmoleküle. Diese Energiedifferenz wird als "Raman-Shift" bezeichnet. Angaben zu den wichtigsten Raman-Moden des TiO_2 -Moleküls befinden sich in den Referenzen [138, 194, 247]. Für die Untersuchung von dünnen Schichten hat sich die so genannte Mikro-Raman-Technik etabliert (Abbildung 11.7). Dabei wird die Raman-Analyse-Optik mit einem Mikroskop gekoppelt. Der Laserstrahl wird auf einen kleinen Oberflächenbereich fokussiert. Das Streulicht gelangt durch die Rückstreu-Geometrie auf demselben Weg zurück. Durch den Notch-Filter wird das Raman-Signal vom Rayleigh-Streulicht getrennt, an einem Gitter gestreut und in Abhängigkeit von der Wellenlänge detektiert. Vorteilhaft sind die deutlich höheren detektierbare Intensitäten, da die Eingangintensität des anregenden Laserstrahls auf einen kleinen Raumbereich konzentriert ist. Mit Hilfe des nahe der Oberfläche befindlichen Objektivs kann das über alle Raumrichtungen gleichmäßig gestreute Raman-Signal über einen großen Winkelbereich aufgefangen werden.

Die Messungen wurden an einem Mikro-Raman-Spektrometer LabRam der Firma *DILOR* mit einem holographischen Notch-Filter, zwei Interferenz-Gittern und einem Mikroskop (Olympus BX40) am HZB-Adlershof in Zusammenarbeit mit Dr. J. Rappich durchgeführt.

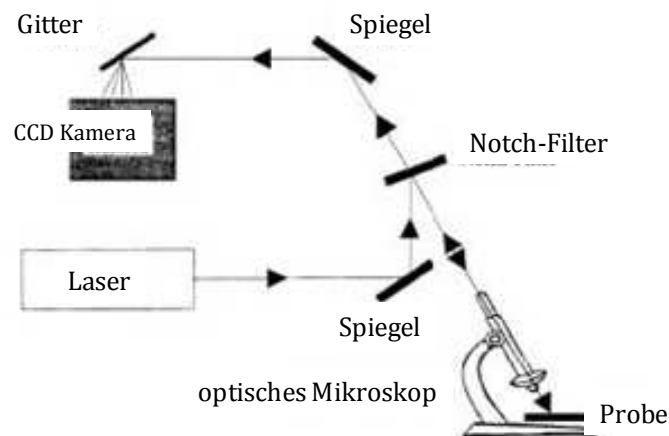


Abbildung 11.7: Schematischer Aufbau eines Mikro-Raman-Spektrometers.

V. Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Bei der thermogravimetrischen Analyse (TGA) bzw. Thermogravimetrie (TG) wird die Masseänderung einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur oder der Zeit gemessen. Die Messung erfolgt unter definierten Gasatmosphären (inert oder reaktiv) bei Temperaturen bis 1500°C. Mit Hilfe der charakteristischen Massenänderung können Aussagen über die thermische Stabilität, Oxidbeständigkeit, Zersetzungsreaktionen und -temperaturen, thermische Alterung und chemische Zusammensetzung getroffen werden. Die während der Messung auftretende Masseänderung der Probe wird durch eine elektromagnetisch oder elektromechanisch kompensierte Mikrowaage aufgenommen. Ein Thermoelement dicht bei dem Probeniegel misst die Temperatur. Grundlagen und Ausführung der thermischen Analyse sind in der *DIN 51006* beschrieben. Oft wird die TG in Kombination mit einer Differenzthermoanalyse (DTA) verwendet und kann durch ein angekoppeltes Massenspektrometer oder einen Gaschromatographen, welche die Art und Menge der gasförmigen Produkte analysiert, sinnvoll erweitert werden.

VI. Ellipsometrie

Grundlage der Ellipsometrie ist die Messung der Änderung des Polarisationszustandes von Licht bei Reflexion an einer Oberfläche oder einem Schichtsystem. Sie ist keine abbildende Technik sondern liefert optische Parameter, mit dessen Hilfe z.B. ein Schichtaufbau charakterisiert werden kann. Ausgewertet werden dabei die ellipsometrischen Winkel ψ und Δ , welche im Zusammenhang mit dem Phasenversatz der s- und p-polarisierten Teilstrahlen stehen. Definiert ist hierbei die Differenz des Gangunterschiedes $\Delta = (\delta_{1p} - \delta_{1s}) - (\delta_{2p} - \delta_{2s})$, wobei der erste Term die parallel und senkrecht polarisierten Teilstrahlen vor und der zweite Term nach der Reflexion beschreibt. Die Änderung der Amplitude bei der Reflexion kann mit $\tan \psi = \left| \frac{R_p}{R_s} \right|$ formuliert werden, wobei R_p der Amplitudenkoeffizient parallel und R_s senkrecht zur Einfallsebene ist. Daraus lässt sich die *fundamentale Gleichung der Ellipsometrie* $\tan \psi * e^{i\Delta} = \frac{R_p}{R_s} = \rho$ ableiten. Da die Polarisationsrichtung von den optischen Eigenschaften (Brechungsindex n und Extinktionsindex k) sowie der Dicke d des betrachteten Systems (Abbildung 11.8) und dem Einfallswinkel φ und der Wellenlänge λ abhängig ist, lassen sich aus den ermittelten ψ – und Δ -Werten Schichtdicke und Brechnungsindex bestimmen.

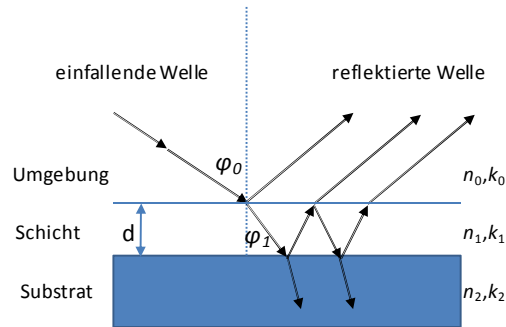


Abbildung 11.8: Modellsystem zum Verlauf einer elektromagnetischen Welle an der Grenzfläche einer dünnen Schicht mit den optischen Konstanten.

Der systematische Aufbau eines Ellipsometers mit den optischen Komponenten Lichtquelle (Laser), Polarisator, Analysator und Kompensator ($\lambda/4$ -Platte) ist in Abbildung 11.9 dargestellt. Die Messung erfolgte nach der Methode der Nullellipsometrie. Dabei werden die monochromatische Lichtquelle, der Polarisator, der Kompensator und der Analysator in eine Position gebracht, bei welcher das Licht komplett ausgelöscht wird. An Hand der Winkelstellung der optischen Komponenten werden ψ und Δ bei unterschiedlichen Einfallswinkeln bestimmt. Mit Hilfe des Schichtsystems können daraus die optischen Eigenschaften und die Schichtdicke ermittelt werden. Grundlagen und weiterführende Informationen zur Theorie, zum Aufbau, zur Anwendung und zur Auswertung sind ausführlich den Referenzen [248, 249] und [250] beschrieben.

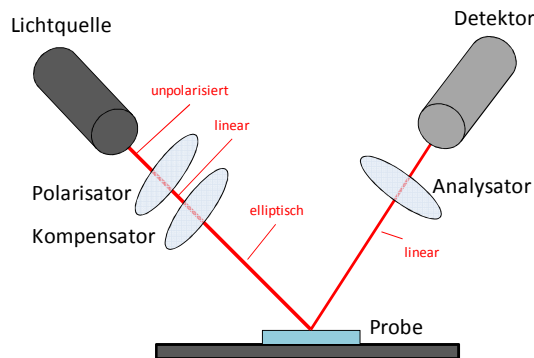


Abbildung 11.9: Schematischer Aufbau eines Ellipsometers mit Angaben zur Polarisation des Lichts.

VII. Gassorptionsmessung

Die Gasadsorptions- und Gasdesorptions-Isothermen enthalten spezifische Informationen über die Porosität, die Porengröße sowie die Porengrößenverteilung pulverförmiger Proben. Zur Aufnahme der Isothermen wird das Glasgefäß, in welchem sich die Probe befindet, evakuiert und der Druck durch kontrolliertes Zuführen eines

unpolaren und inerten Testgases, wie z.B. Stickstoff oder Argon, stufenweise erhöht. Dabei wird die Temperatur dem Siedepunkt des Adsorptivgases angepasst, z.B. für N₂ mit flüssigem Stickstoff (77 K). Bei jeder Druckstufe werden kleine Mengen des Adsorptivgases in das Glasgefäß injiziert, welches auf der Oberfläche des Probenmaterials durch physiosorptive Wechselwirkung adsorbiert. Zunächst bildet sich eine Monolage auf der Pulveroberfläche aus, bei weiterer Gaszugabe Multilagen. Mit Erreichen des Sättigungsdrucks p_0 sind alle Poren komplett gefüllt. Anschließend wird der Messzelle das Adsorptivgas wieder schrittweise entzogen, sodass die Desorption der Gasmoleküle von der Probenoberfläche stattfinden kann. Bei der Messung wird der Gleichgewichtsdruck aufgenommen und gegen das eingesetzte Gasvolumen aufgetragen. Der dabei entstehende Verlauf der Isothermen ist charakteristisch für die in der Probe vorhandene Porenform und kann nach IUPAC⁵⁶ in sechs verschiedenen Kategorien eingeordnet werden (Abbildung 11.10). Bis auf die Adsorptionsisothermen der Typen IV und V folgen Adsorption und Desorption demselben Kurvenverlauf und werden deshalb als reversibel bezeichnet. Die reversible Typ I-Isotherme ist spezifisch für mikroporöse Substanzen mit relativ kleiner äußerer Oberfläche, z.B. Aktivkohlen, Zeolithe und einige poröse Oxide. Nachdem sich die Mikroporen bei steigendem Druck gefüllt haben, kommt es selbst beim Sättigungsdampfdruck maximal zur Ausbildung einer Monolage auf der äußeren Oberfläche. Die reversible Typ II-Isotherme stellt die Standardform einer Isotherme auf nicht-porösem Material oder im Fall von Makroporen dar. Am Punkt B geht man davon aus, dass die erste Monolage vollständig ist. Im dann folgenden linearen Teil der Isotherme ist durch leichte Drucksteigerung keine weitere Adsorption zu erreichen. Bei weiterer Drucksteigerung beginnt die Adsorption weiterer Lagen. Der Übergang von der Adsorption in einer Monolage zur Adsorption in mehreren Schichten ist in der Regel nur sehr schwer zu detektieren. Die reversible Typ III-Isotherme weist keinen deutlich erkennbaren Punkt B, also keine identifizierbare Monolage auf. Im oberen Druckbereich gleicht sie dem Typ II. Dieser Typ wird nur selten beobachtet, z.B. mit Wasser an hydrophoben Substanzen. Das charakteristische Merkmal der Typ IV-Isotherme ist die so genannte Adsorptionshysterese, die durch Kapillarkondensation in Mesoporen erzeugt wird. Der erste Teil der Isotherme entspricht dem Verlauf der Typ II-Isotherme, wobei Punkt B wieder die Vervollständigung der ersten Monolage markiert. Isothermen des Typs V sind sehr selten und entsprechen der Typ III-Isotherme bei porösen Materialien. Dieser Verlauf wird vor allem bei der Adsorption polarer Komponenten an hydrophoben Oberflächen beobachtet. Bei kleinen Drücken erfolgt eine geringe Adsorption an der Oberfläche. Die weitere Adsorption wird dann durch das Vorhandensein des Adsorbats gefördert, wodurch der dann folgende steile Anstieg zu erklären ist. Die Typ VI-Isotherme zeigt den seltenen Fall einer schrittweise

⁵⁶ International Union of Pure and Applied Chemistry

Anhang I. Verwendete experimentelle Messmethoden

verlaufenden Mehrschichtadsorption an einer einheitlichen nicht-porösen Oberfläche. Eines der besten Beispiele für einen Adsorptionsverlauf des Typs VI ist die Adsorption von Stickstoff oder Krypton an graphitisiertem Ruß.

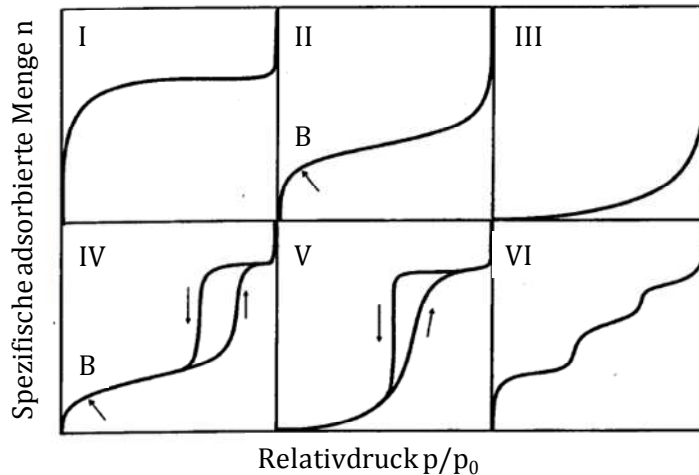


Abbildung 11.10: Klassifikation der Isothermen der Gassorptionssmessung nach IUPAC [251, 252].

Die Auswertung der Isothermen erfolgt nach dem Modell von Brunauer, Emmett und Teller [132] aus dem Jahr 1938 sowie nach der DIN66134 [253]. Damit lassen sich die spezifische Oberfläche, die mittlere Porengröße und die Porengrößenverteilung rechnerisch wie nachfolgend beschrieben ermitteln. In der in Abbildung 11.11 dargestellten Stickstoffsorptionsisothermen eines mesoporösen Materials erfolgt ab Punkt B die Ausbildung einer Multischicht auf dem Probenmaterial. Der mit (a) gekennzeichnete Bereich lässt sich wie folgt mit der BET-Gleichung beschreiben:

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{p}{p_0}$$

Hierbei ist V das adsorbierte Gasvolumen, V_m das Gasvolumen der Monoschicht und C die gasspezifische Konstante. Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche ergibt sich aus dem y -Achsenabschnitt im linearen Bereich von p/p_0 0.05 bis 0.5

$a_1 = \frac{1}{V_m C}$ und der Steigung $a_2 = \frac{C-1}{V_m C}$ durch Kombination $C = \frac{a_2}{a_1} + 1$ und $V_m = \frac{1}{a_1 + a_2}$. Für die spezifische Oberfläche S_{BET} ergibt sich dann:

$$S_{BET} = \frac{V_m a_{N_2} N_a}{m}$$

Hierbei ist N_a die Avogadro-Konstante [$6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$], a_{N_2} der Flächenbedarf eines Stickstoffmoleküls [16.2 \AA^2] und m die Probenmasse. In dem mit (b) bezeichneten

Anhang I. Verwendete experimentelle Messmethoden

Bereich kommt es zu einem steilen Anstieg der Isothermen, bedingt durch Gasadsorption in den Poren des Systems [254]. Der flache Isothermenverlauf im Bereich (c) deutet darauf hin, dass sämtliche Poren und Hohlräume gefüllt sind, was zur Kondensation auf der äußeren Oberfläche führt. Eine Hysterese zwischen Adsorptions- und Desorptionskurve tritt lediglich bei mesoporösen Material mit einem Poren- oder Hohlraumdurchmesser von mehr als 44 \AA auf [255], was hierbei durch Kapillarkondensation erklärt wird. Bei der Füllung der Poren geht man von der Kondensation des verwendeten Gases auf allen Oberflächen unter Ausbildung einer Multischicht aus. Die Dicke d der Schicht wird durch den Druck p nach der Frenkel-Halsey-Hill-Gleichung bestimmt [256]:

$$\ln\left(\frac{p_0}{p}\right) = \frac{b}{\left(d/d_m\right)^s}$$

Hierbei bezeichnet d die Dicke der adsorbierten Schicht, d_m die Dicke einer Monoschicht und s und b sind materialabhängige Konstanten. Mit Hilfe der Multischichtdicke und der BJH-Methode [133] kann dann die Porenverteilung berechnet werden. Die Messungen wurden am HZB-Wannsee in einem „Autosorb-1-MP“ der Fa. *Quantachrome* in Zusammenarbeit mit Dr. Herrmann-Gepper sowie an der Justus-Liebig-Universität in Gießen durchgeführt. Für die in dieser Arbeit gezeigten Adsorptionsisothermen erfolgte die Auswertung mit dem Programm „Autosorb 1“, ebenfalls der Firma *Quantachrome*.

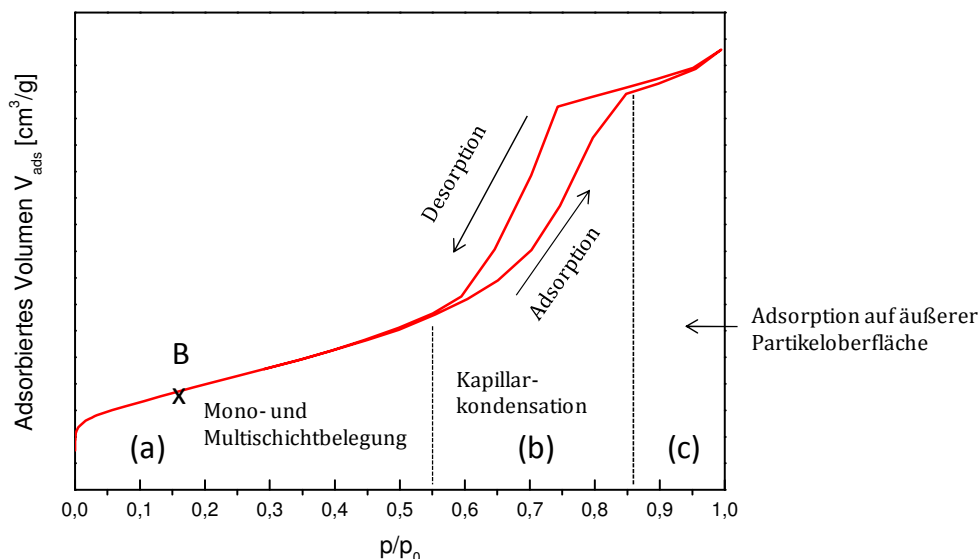


Abbildung 11.11: Stickstoffsorptionsisotherme eines mesoporösen Material. Grafik nach [257].

II. Methoden zur Untersuchung optischer Eigenschaften

I. Absorptions-Spektroskopie

Grundlage der Absorptionsspektroskopie ist die Minderung der ursprünglichen Intensität I_0 einer Strahlung auf die Intensität I_D beim Durchtritt durch eine absorbierende Probe durch quantenmechanische Anregung des molekularen Systems infolge der Absorption eines Photons. Dies wird durch das Lambert-Beer-Gesetz beschrieben:

$$I_D(\lambda) = I_0(\lambda)e^{-\alpha(\lambda)*c*d}$$

Licht der Anfangsintensität I_0 wird abhängig von der Konzentration c , der Schichtdicke d und dem materialspezifischen Absorptionskoeffizienten $\alpha(\lambda)$ exponentiell abgeschwächt. Die Auswertung der Intensitätsänderung erfolgt über die Extinktion $E(\lambda)$, auch optische Dichte oder Absorbanz genannt, nach der folgenden Gleichung:

$$E_\lambda(\lambda) = -\ln \frac{I_D}{I_0} = \alpha(\lambda) * c * d = \ln \frac{I_0}{I_D}$$

Wird diese als Funktion der Wellenlänge gemessen, so erhält man daraus ein Absorptionsspektrum. Der schematische Aufbau eines Absorptionsspektrometers ist in Abbildung 11.12 dargestellt. Zunächst wird aus dem Licht der Lichtquelle (z.B. Halogenlampe) der benötigte Wellenlängenbereich (z.B. 300-1000 nm) selektiert. Anschließend wird der Strahl in einen Proben- und einen Referenzstrahl aufgeteilt, durch die Probe bzw. durch die Referenz geführt und am Detektor erfasst. Dabei wird die Absorption vom Substrat, Lösemittel, Küvette o.ä. erfasst, sodass Streuung und Reflexion als Fehlerquelle berücksichtigt werden müssen.

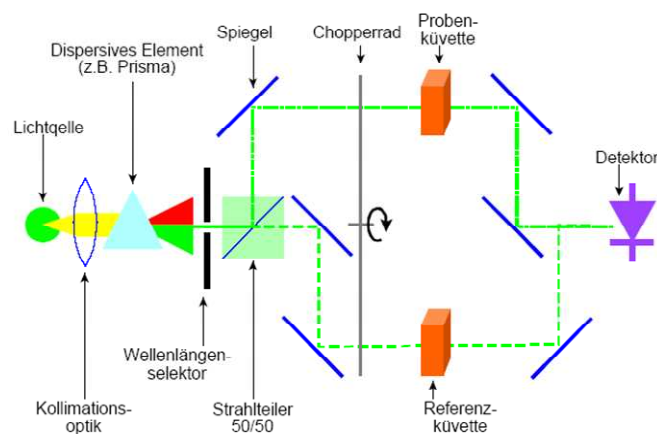


Abbildung 11.12: Schematischer Aufbau eines Absorptionsspektrometers.

II. Photolumineszenz-Spektroskopie (PL-Spektroskopie)

Bei der PL-Spektroskopie wird die Probe mit Licht angeregt und das emittierte Licht spektroskopisch untersucht. Die Photolumineszenz basiert auf der Erzeugung und Rekombination von Elektronen-Loch-Paaren und kann in drei Schritte unterteilt werden. Im ersten Schritt, der Anregung, wird durch ein Photon, dessen Energie größer als die Bandlücke ist, von einem Elektron aus dem Valenzband absorbiert und in das Leitungsband gehoben. Im Valenzband bleibt ein Loch zurück. Durch Wechselwirkungen mit dem Kristall geben das Elektron und das Loch einen Teil ihrer Energie an das Gitter ab (Relaxation). Dieser Vorgang, die Abgabe von Phononen, ist nicht strahlend. Erst wenn das Elektron und das Loch maximal bis zur Bandkante relaxiert sind, rekombinieren diese unter Aussendung eines Photons, welches detektiert werden kann. In Molekülen und Polymeren führt die Anregung durch die Absorption eines Photons zur Bildung von Exzitonen, welche durch Wechselwirkung mit der Umgebung relaxieren (Schwingungsrelaxation). Der Strahlengang des in dieser Arbeit verwendeten Fluorolog-3 der Firma *HORIBA Jobin Yvon* ist in Abbildung 11.13 dargestellt. Zur Selektion der Anregungswellenlänge wird ein Doppelmonochromator verwendet. Die Wellenlänge des Fluoreszenzsignals wird durch einen zweiten Doppelmonochromator selektiert und mit einem Photomultiplier detektiert. Die verwendeten PL-Spektren zeigen Emissionsspektren, bei denen das Fluoreszenzsignal als Funktion der Wellenlänge bei konstanter Anregungswellenlänge detektiert wurde.

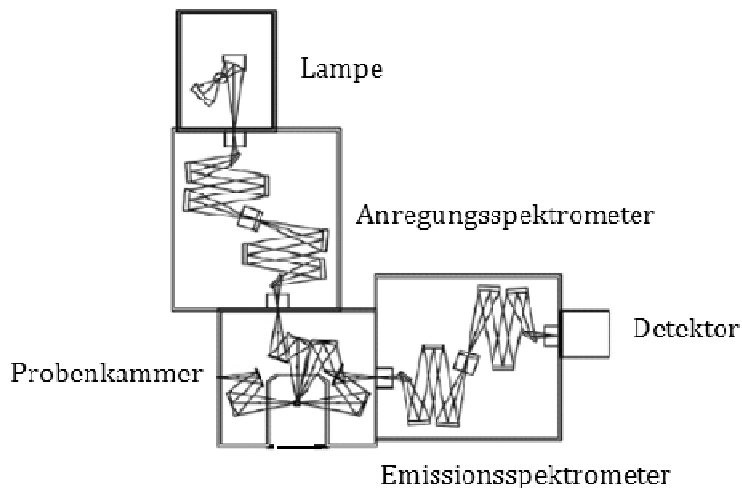


Abbildung 11.13: Strahlengang im Fluorolog-3 der Firma *HORIBA Jobin Yvon*. Quelle: *Handbuch des Fluorolog-3*.

III. Zeitaufgelöste Photolumineszenz-Spektroskopie

Die zeitaufgelöste Photolumineszenzspektroskopie dient der Bestimmung der Lebensdauer angeregter Zustände lumineszenter Proben. Hier wurde die zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung (time-correlated single photon counting, TCSPC) verwendet. Dazu wird die Probe mit ultrakurzen Laserpulsen angeregt und die Zeit zwischen Anregungspuls und erstem emittierten Lumineszenzphoton gemessen. Die Anregungsintensität ist dabei so zu bemessen, dass pro Anregungspuls maximal ein Photon emittiert wird, um die Statistik nicht zu verfälschen. Häufige Wiederholung der Messung (typisch einige Millionen Anregungspulse) liefert diese Lumineszenz-Abklingkurve als Histogramm der gemessenen Abklingzeiten. Die (mittlere) Lebensdauer der angeregten Zustände kann durch Auswertung dieses Histogramms bestimmt werden. Für sehr kurze Abklingzeiten, die im Bereich der Dauer des Anregungspulses liegen, wird dabei auf so genannte Entfaltungsroutinen zurückgegriffen, bei der die Form des endlichen Anregungspulses berücksichtigt wird. Als Besonderheit des in dieser Arbeit verwendeten Aufbaus ist zu erwähnen, dass das emittierte Licht zunächst durch einen Gitterspektrographen spektral zerlegt und dann mit einem 16-Kanal-Einzelphotonenzähler detektiert wurde. Mit einer Messung stehen so spektral aufgelöste Abklingkurven über einen großen Wellenlängenbereich zur Verfügung. Physikalische Grundlagen und Anwendungen sind den Referenzen [214, 258, 259] zu entnehmen. In Abbildung 11.14 ist der verwendete Messaufbau schematisch dargestellt.

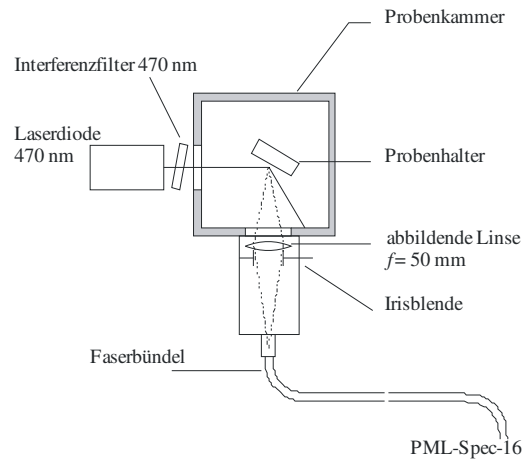


Abbildung 11.14: Schematischer Aufbau für die zeitaufgelöste PL-Spektroskopie.

III. Photovoltaische Charakterisierung

I. Externe Quanteneffizienz (IPCE)

Die externe Quanteneffizienz wird experimentell unter Kurzschlussbedingungen, also ohne eine von außen angelegte Spannung bestimmt. Dabei wird die Bestrahlungsstärke I_0 und die Stromdichte j_{SC} als Funktion der Wellenlänge λ aufgenommen und die $IPCE$ ⁵⁷ nach folgender Gleichung berechnet:

$$IPCE = \eta_{EQE} = \frac{hc}{e\lambda} \cdot \frac{j_{SC}}{I_0} \cdot 100 \approx \frac{1240}{\lambda} \cdot \frac{j_{SC}}{I_0} \cdot 100 \frac{nmW}{A}$$

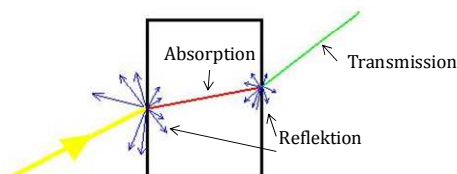
Die Angabe erfolgt üblicherweise als Prozentwert. In dem bestehenden Aufbau wird das Licht einer 150 W Xe-Lampe in einen Monochromator geleitet, vor dem ein mechanischer Chopper das Lichtsignal mit einer Frequenz von 140 Hz moduliert. Am Ausgang des Monochromators wird das Licht in eine Glasfaser eingekoppelt und in die Glovebox geleitet. Dort trifft es auf die Probe und erzeugt einen Photostrom, welcher mit einem Lock-In-Verstärker, der auf Signale mit einer Frequenz von 140 Hz triggert, registriert wird. Vor der Aufnahme der Photostromspektren erfolgt die Bestimmung des Lampenspektrums mit einer kalibrierten Siliziumdiode.

II. Interne Quanteneffizienz

Für die interne Quanteneffizienz [215] wird zuerst das Transmissions- und Reflexionsspektrum der Solarzelle (ITO-Substrat/TiO₂/Polymer/PEDOT/Au_{vollflächig}) mit Hilfe einer Ulbrichtkugel am Absorptionsspektrometer aufgenommen. Als Referenz dient der Aufbau (ITO-Substrat/TiO₂/PEDOT/Au_{vollflächig}). Eine schematische Darstellung der Reflektions- und Transmissionsmessung mit der Ulbrichtkugel ist in Abbildung 11.15 dargestellt. An Hand der Spektren lässt sich die optische Dichte wie folgt berechnen:

$$OD_{\lambda} = -\log \frac{(Transmission^{58} + Reflexion)}{100}$$

⁵⁷ Incident-Photon-to-electron Conversion Efficiency



Anhang I. Verwendete experimentelle Messmethoden

Um die optische Dichte des reinen Polymerfilms zu bestimmen, wird die optische Dichte der Referenz subtrahiert. Anschließend kann die interne Quanteneffizienz nach:

$$IQE_{\lambda} = \frac{IPCE}{1 - 10^{OD}}$$

berechnet werden.

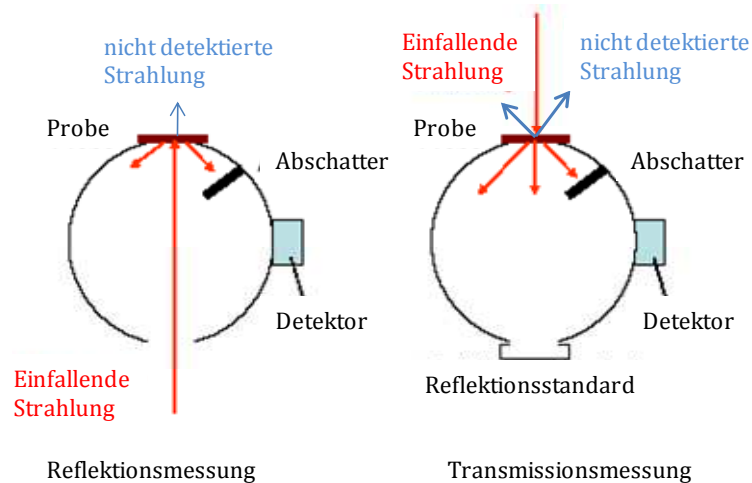


Abbildung 11.15: Schematische Darstellung der Reflektions- und Transmissionsmessung mit der Ewaldkugel. Darstellung aus Referenz [260].

III. Kennlinien und Weißlichteffizienz

Die Weißlichteffizienz sollte unter internationalen Standardmessbedingungen ermittelt werden, um eine größtmögliche Vergleichbarkeit zwischen verschiedenen Solarzellen und Forschungsgruppen gewährleisten zu können. Hierfür sollte die Messtemperatur bei 25°C liegen und die Solarzelle von einem Referenzspektrum (Sonnenspektrum mit AM 1.5) mit einer Bestrahlungsstärke von 100 mW/cm² beleuchtet werden. Im bestehenden Aufbau wurden die Leistungsdaten der Solarzellen mit einem Sonnensimulator der Firma K.M.Steuernagel ermittelt, welcher das Referenzspektrum⁵⁹ mit Hilfe einer 300 W Xe-Lampe und einem eingebauten Filter nachbildet. Das simulierte Spektrum weist jedoch nur in der Summe die geforderte Bestrahlungsstärke auf, vor allem im Bereich kleiner Wellenlänge liegt die Intensität des Sonnensimulators deutlich über dem Referenzspektrum (Abbildung 11.). Dies ist bei den z.T. schmalen Absorptionsbereichen der verwendeten Polymere zu berücksichtigen. Durch ein Fenster wird das Licht in die Glovebox geleitet, wo es auf die Solarzelle trifft. Ein Keithley 2400 SourceMeter übernimmt das Anlegen der Spannung und das Messen des Stroms. Die

⁵⁹ Das aktuellste Referenzspektrum stammt von ASTM International, einer amerikanischen Standardisierungsorganisation – G173-03.

Anhang I. Verwendete experimentelle Messmethoden

Bestrahlungsstärke wird mit einem kalibrierten thermischen Sensor ermittelt, welcher mit einem breitbandigem Absorber überzogen ist und den Seebeck-Effekt ausnutzt, um Temperaturunterschiede in Spannungen umzuwandeln.

Aufgrund der Änderung der Kennlinien beim mehrmaligen Messen der Weißlichteffizienz (siehe Abbildung 11.16) wurde folgendes Programm zur Aufnahme der Solarzellenkennlinien eingeführt:

1. Dunkelkennlinie (blau), vor jeglicher Belastung
2. Hellkennlinien (rot), gemessen von -1 V bis +1 V bei 100 mW/cm^2
3. nach einminütiger Bestrahlung Aufnahme der zweiten Hellkennlinie (grün)
4. weitere einminütige Bestrahlung Aufnahme der dritten Hellkennlinie (gelb)
5. Dunkelkennlinie nach Belastung (schwarz)

Nach der dritten Messung bleiben die Kennlinien nahezu konstant, sodass zur Auswertung meist die dritte Hellkennlinie und die Dunkelkennlinie nach der Belastung verwendet wurden. Das „einfahren“ der hybriden Solarzellen ist hauptsächlich bei der Verwendung von P3HTTFT als Donatorpolymer nötig. Bei der Verwendung von PPV mit einer PEDOT-Blockierschicht ist dieses Verhalten deutlich geringer ausgeprägt. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde das Messprogramm jedoch für alle hybriden Solarzellen verwendet.

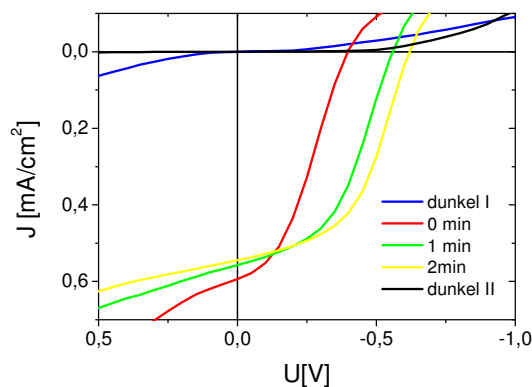


Abbildung 11.16: I-U-Charakteristik einer hybriden Solarzelle (ITO/TiO₂/P3HTTFT/Au). Veränderung der Kennlinie nach 0min (rot), 1 min (grün) und 2 min (gelb) Bestrahlung mit 100 mW/cm^2 und 400 nm Kantenfilter.

Aufgrund des invertierten Aufbaus der Solarzelle befinden sich die Daten der Kennlinienmessung im II. Quadranten, d.h. der Strom ist mit einem positiven und die Spannung mit einem negativen Vorzeichen behaftet. Zur besseren Veranschaulichung

Anhang I. Verwendete experimentelle Messmethoden

der Kennlinien werden diese in den IV. Quadranten gespiegelt, wobei die Vorzeichen zur Verdeutlichung beibehalten werden.

Weiterhin wurde standardmäßig ein 400-nm-Kantenfilter bei allen Weißlichtmessungen verwendet. Lediglich die Messungen zu Beginn dieser Arbeit wurden ohne Filter durchgeführt, dies ist jedoch bei den betreffenden Daten gesondert vermerkt. Ursache hierfür ist die Absorption des Titandioxids im UV-Bereich. Die Aktivierung des Halbleiters im UV-Bereich (<400 nm) durch den Sonnensimulator, welcher ab 350 nm emittiert, hat direkten Einfluss auf die Funktion der hybriden Solarzellen. Demnach steigen die Leckströme unterhalb 375 nm drastisch an (siehe monochromatische Aufnahme der Strom-Spannungskennlinie in Abbildung 11.). Der Einfluss des UV-Lichts ist reversibel, allerdings dauert der Vorgang der Regeneration einige Stunden.

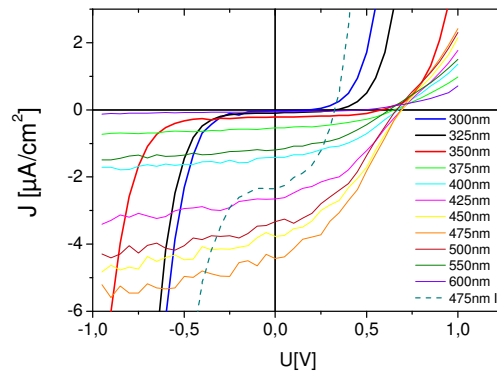


Abbildung 11.17: Monochromatische Strom- Spannungskennlinien einer hybriden Solarzelle. Die Messung wurde am IPCE-Messplatz durchgeführt. Begonnen wurde bei 600 nm und bis 300 nm in 25 nm Schritten gemessen. Anschließend wurde die Messung bei 475 nm wiederholt. Ab 350 nm nehmen die Leckströme stark zu. Der Einfluss der UV-Aktivierung ist zunächst bleibend und nimmt anschließend langsam ab.

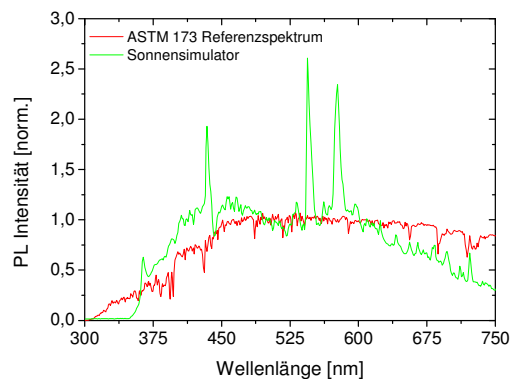


Abbildung 11.18: PL-Intensität des verwendeten Sonnensimulators (grün) und des Referenzspektrum ASTM 173 (rot) normiert auf 500 nm.

Anhang II.

I. Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie

Die Untersuchungen wurden an einem *ALPHA-P* der Firma *Bruker* durchgeführt, welches eine direkte Pulvermessung ermöglicht. In Abbildung 11.19 sind die FT-IR-Spektren des bei unterschiedlichen Temperaturen gesinterten Titandioxidpulvers gezeigt. Die ausgeprägte Bande um 3600 cm^{-1} sowie die deutliche Bande bei 1647 cm^{-1} entsprechen der O-H-Streckschwingung und der H-O-H-Biegeschwingung von Wasser [261]. Die Bande um 850 cm^{-1} kann eindeutig auf die Gitterschwingung des Titandioxid-Moleküls [261] zurückgeführt werden, welche erst ab einer Sintertemperatur von 300°C nachweisbar sind. Bei den tieferen Sintertemperaturen wird das Signal wahrscheinlich stark von weiteren organischen Schwingungen überlagert bzw. ist die Kristallinität durch die fehlende Vernetzung der einzelnen Titandioxidpartikel zu gering ausgeprägt. Weiterhin konnte die 1200 cm^{-1} Bande von Ti-O-O-H identifiziert werden [261]. Die O-O-Streckschwingung des Ti-O-O-Ti bei 750 cm^{-1} [261] wird wiederum stark von der ausgeprägten Gitterschwingung des TiO_2 -Moleküls bei 850 cm^{-1} überlagert.

Die Anwesenheit organischer Bestandteile, welche durch die Raman-Spektroskopie sowie die TGA-Untersuchungen indirekt gemessen wurden, können an Hand der farblichen Veränderung des Titandioxidpulvers beim Sintern sichtbar gemacht werden. In Abbildung 11.19 sind die Pulverrückstände nach dem Sintern bis 900°C gezeigt. Ab 100°C beginnt sich das Titandioxid bräunlich zu verfärben, bei $200\text{-}300^\circ\text{C}$ entsteht eine Schwarzfärbung. Dies kann auf das Umwandeln der organischen Reste zu Kohlenstoff zurück geführt werden. Die bei 400°C gesinterte Probe ist ebenfalls noch bräunlich gefärbt, erst ab 450°C erscheint das TiO_2 optisch frei von organischen Rückständen. Eine genaue Identifizierung der Organik ist jedoch weder mit Raman-Spektroskopie noch mit FT-IR-Spektroskopie möglich, lediglich die Anwesenheit kann eindeutig bestätigt werden.

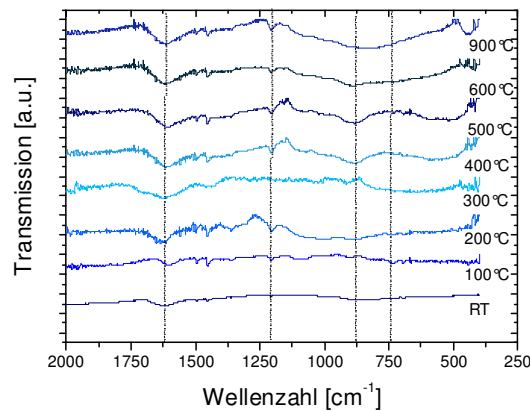


Abbildung 11.19: FT-IR-Spektrum von Titandioxidpulver, welches bei verschiedenen Temperaturen (bis 900°C) gesintert wurde. Markiert sind die Banden 1647 cm^{-1} des Wassermoleküls, 1200 cm^{-1} für Ti-O-O-H, die O-O Streckschwingung des Ti-O-O-Ti bei 750 cm^{-1} sowie die Gitterschwingung des TiO_2 bei 850 cm^{-1} .

II. Vergleich von FTO und ITO in Solarzellen

Verwendet wurden für die Untersuchungen FTO der Firmen *Solaronix* und *Pilkington*. Das FTO der Firma *Solaronix* wurde im Auftrag der Universität Potsdam in einer Kleinserie per Hand mittels Sprüh-Pyrolyse hergestellt. Bei den Substraten *TCO 10-10* von *Solaronix* wurden 500 nm FTO auf 1.1 mm Glassubstrat abgeschieden, der Flächenwiderstand betrug $10 \Omega/\square$. Die Schichten waren optisch sehr inhomogen und von unterschiedlicher Qualität. Das FTO der Firma *Pilkington* wurde mittels chemischer Gasphasenabscheidung (CVD) hergestellt. Dabei wurde die Schicht durch eine chemische Reaktion in einem Reaktionsgas aus einer oder mehreren flüchtigen Verbindungen gebildet. Die Reaktion ist durch Wärme oder Plasma aktiviert und läuft auf der Substratoberfläche ab. Die optisch homogenen Substrate *TEC-8* der Firma *Pilkington* hatten einen Flächenwiderstand von $6-9 \Omega/\square$, die Schichtdicke betrug 700 nm und wurde auf 3.2 mm Substratglas abgeschieden. Die Hauptanwendung dieses Materials liegt in der Herstellung von anorganischen Dünnschicht solarzellen, was die Substratdicke erklärt. Das als Referenz verwendete ITO 331 735 PO der Firma *Merck* wurde mittels Sputtern hergestellt, der Flächenwiderstand beträgt $20 \Omega/\square$, bei einer Schichtdicke von 150 nm auf 1.1 mm Glassubstrat. Die Transmission beider FTO-Substrate im Wellenlängenbereich zwischen 400 und 600 nm sind 10 bis 20% schlechter als die des ITO-Substrats. Die kleinere Transmission des Materials von *Pilkington* liegt zum einen an der dickeren Glasschichtdicke von 3.2 mm und zum anderen an der höheren Streuung der Elektrode. Diese ist speziell an die Verwendung in Silizium-Dünnschicht solarzellen angepasst, bei welche Streuung des einfallenden Lichts zu hohen Effizienzen führt.

Zum Vergleich wurden Solarzellen mit ansonsten identischem Aufbau präpariert. Als Donatormaterial wurde Poly[2,5-dimethoxy-1,4-phenylene-1,2-ethenylene-2,5-dioctadecyloxy-1,4-phenylene-1,2-ethenylene] (DMO-DO18-PPV) verwendet, detaillierte Angaben zu den Materialeigenschaften sowie die Strukturformel sind im Kapitel 4.3.1 dargestellt. Als Elektronenakzeptor wurde eine Titandioxidschicht aus Nanopartikeln, welche bei 500°C gesintert wurde, eingesetzt. Herstellung und Charakterisierung sind in Kapitel 3.2 und 3.3 beschrieben. Die Präparation der Solarzellen erfolgte wie in Kapitel 4.1.1.

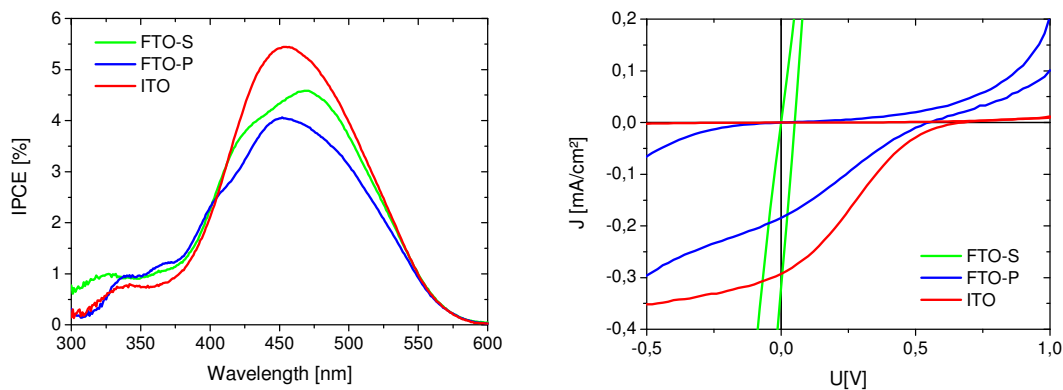


Abbildung 11.20: IPCE-Spektren hybrider Solarzellen ($\text{TiO}_2/\text{DMO-DO18-PPV}/\text{Au}$) mit unterschiedlichem Elektrodenmaterial: ITO von Merck (rot), FTO von Pilkington (blau) und FTO von Solaronix (grün). IPCE-Spektren (links) und Strom-Spannungskennlinien unter Beleuchtung und im Dunkeln (rechts). Die Aufnahme der Strom-Spannungskennlinien erfolgte ohne 400 nm Kantenfilter.

Die externe Quanteneffizienz für den Aufbau mit ITO liegt 1-1,5 % höher als bei der Verwendung von FTO (Abbildung 11.20 links). Bei den Strom-Spannungskennlinien mit und ohne Beleuchtung zeigten die Solarzellen mit FTO von Solaronix keine sinnvolle Solarzellenfunktion. Die Leerlaufspannung und die Effizienz sind hierbei zehnfach schlechter als mit der ITO-Referenz. Die hohen Ströme im Bereich von ± 1 V und der geringe Unterschied der Hell- und Dunkelkurve deuten auf Leckströme hin. Ursache hierfür ist die raue Oberfläche der Substrate. Mittels AFM-Aufnahmen wurden bis zu 500 nm hohe Spitzen im Material identifiziert, welche angesichts einer nur 50 nm dicken Polymerschicht auf dem 80 nm TiO_2 für einen Durchkontakt zur Gegenelektrode verantwortlich sein können.

III. Titandioxidschicht aus verschiedenen Chargen mit unterschiedlichen Lagerzeiten

Im Laufe dieser Arbeit wurden sehr viele TiO_2 -Schichten aus Nanopartikeln nach dem in Kapitel 3.2 und 3.3.2 beschriebenen Verfahren hergestellt und in Solarzellen verwendet.

Es ist nicht möglich, bei jeder Herstellung alle Parameter zu hundert Prozent identisch zu gestalten. Auch die Lagerzeit der Proben in der Glovebox bis zum Aufbau der Solarzellen variiert, jedoch wurde eine minimale Lagerzeit der Proben in der Glovebox von 3 Tagen festgelegt. Im folgenden Versuch wurden TiO₂-Schichten aus fünf verschiedenen Chargen parallel durch Aufbringen von Polymer und Anode zu Solarzellen komplettiert. Die Zellen unterscheiden sich durch das Alter der verwendeten TiO₂-Schicht. Die Lagerzeit variierte von 5 Monaten zu 3 Tagen. Auch stammten die Ansätze der Dip-Suspensionen aus unterschiedlichen Chargen, welche jedoch unter möglichst gleichen Bedingungen hergestellt wurden. In Tabelle 30 sind die Herstellungsdaten und die Farbagenda der J-U-Charakteristiken aus Abbildung 11.21 dargestellt. Die Kennlinien mit und ohne Beleuchtung sowie die Mittelwerte der einzelnen Charakterisierungsgrößen mit ihrer Abweichung innerhalb der fünf Proben sind in Abbildung 11.21 und Abbildung 11.22 dargestellt.

Bei der Verwendung von PI2/2 ergaben die Solarzellen mit den länger gelagerten TiO₂-Schichten nahezu alle die gleiche Stromdichte von $\sim 1 \text{ mA/cm}^2$. Lediglich die frisch präparierte Schicht (schwarze Kennlinie) zeigte eine geringfügig höhere Stromdichte von 1.06 mA/cm^2 . Somit ergibt sich für die Stromdichte eine statistische Abweichung von nur $\pm 0.01 \text{ mA/cm}^2$. Die Leerlaufspannung variiert deutlich stärker als die Stromdichte. Die Spannung scheint mit zunehmender Lagerzeit abzunehmen. Die höchste Leerlaufspannung wurde mit der frisch präparierten TiO₂-Schicht erzielt, sie lag bei -0.87 V . Die geringste Spannung lag bei -0.62 V für die fünf Monate gelagerte TiO₂-Schicht. Die Variation der externen Quanteneffizienz ist mit 3.4% bei der Verwendung von PI2/2 relativ gering. Demnach kann mit dem Polymer PI2/2 in Kombination mit TiO₂-Schichten aus unterschiedlichen Chargen Solarzellen mit einer Effizienz von $0.38 \% \pm 0.1 \%$ hergestellt werden.

Die Abweichung für die Solarzellen mit verschiedenen Chargen TiO₂ in Kombination mit P3HTTFT fallen bezüglich der Stromdichte und der externen Quanteneffizienz deutlich höher als mit PI2/2 aus. Die Leerlaufspannung folgt demselben Zeitverlauf wie bei den PI2/2-Proben, mit steigender Lagerzeit nimmt die Leerlaufspannung ab. Jedoch ist die Abweichung der Leerlaufspannung zwischen den fünf Proben mit $\sim 9 \%$ für P3HTTFT geringer als die $\sim 12.5 \%$ bei der Verwendung von PI2/2. Für die Stromdichte wurde dagegen eine Abweichung von fast 30% ermittelt. Die Stromdichten reichen von 1.2 mA/cm^2 für die fünf Monate gelagerte TiO₂-Schicht bis zu 0.67 mA/cm^2 für die frisch präparierte Schicht. Ursache hierfür könnte einerseits die Nanobeschaffenheit der TiO₂-Filme, bedingt durch Kristallitgröße der Suspension und die Morphologie-Entstehung der Oberfläche beim Tauchvorgang, zu sein. Andererseits könnten sich durch die unterschiedlichen Lagerzeiten die Oberflächeneigenschaften der TiO₂-Filme, trotz Lagerung in der Glovebox, verändern. Je nach Beschaffenheit der Oberfläche können sich

die Moleküle des P3HTTFT im Polymerfilm unterschiedlich anordnen, was zu unterschiedlichen Mobilitäten führen kann. Hierzu hat Sirringhaus et al. Untersuchungen an organischen Feldeffekttransistoren mit P3HT in flacher und stehender Orientierung durchgeführt und für die beiden Orientierungen unterschiedliche Mobilitäten nachweisen können [176]. Unterstützt wird diese Theorie von den Ergebnissen der beiden Proben vom Okt. und Nov. 2009, welche aus derselben Suspension zu unterschiedlichen Zeiten präpariert wurden. Beide liefern den höchsten Strom, demnach hatte diese Suspension eine geringfügig abweichende Kristallit-Zusammensetzung (Kristallit- Größe und Anzahl, Agglomeratgröße...), welche sich positiv bei der Verwendung von P3HTTFT auswirkt. Die Herstellung der Suspension erfolgte zwar stets nach demselben Rezept, jedoch kann ein gewisser Alterungsprozess der geöffneten Reagenzien (speziell bei TiCl_4) nicht verhindert werden. Beim P12/2 ist der Einfluss deutlich geringer, da PPV basierende Polymer meist amorph sind und sich nicht so orientieren können wie das Thiophen-Molekül [176]. Zusammenfassend gilt bei der Betrachtung der photovoltaischen Eigenschaften der hybriden Zellen demnach auch die Lagerzeit der TiO_2 -Schichten zu beachten.

Tabelle 30: Herstellungsdaten der TiO_2 -Filme für den Reproduktionsversuch.

TiO_2-Film hergestellt im	Suspension vom	Farbe J-U-Charakteristik in Abbildung 11.21
<i>Okt. 2009</i>	16. Sep. 2009	gelb
<i>Nov. 2009</i>	16. Sep. 2009	blau
<i>Anfang Dez. 2009</i>	02. Nov. 2009	rot
<i>Mitte Dez. 2009</i>	Dez. 2009	grün
<i>März 2010</i>	März 2010	schwarz

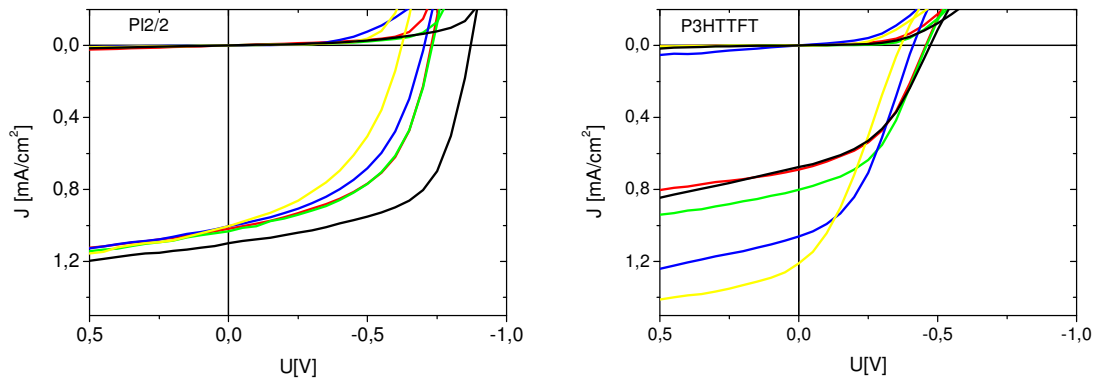


Abbildung 11.21: Strom- Spannungs-Kennlinien hybrider Solarzellen mit PI2/2/PEDOT (links) und P3HTTFT (rechts). Die verwendeten TiO₂-Schichten wurden nach dem gleichen Verfahren zu unterschiedlichen Zeiten hergestellt und die Schichten dementsprechend verschieden lange gelagert. Alle Solarzellen wurden parallel aufgebaut. [Produktionsdaten zur Farbagenda siehe Tabelle 30]

PI2/2			P3HTTFT	
	Mittelwert	Standard-abweichung	Mittelwert	Standard-abweichung
U_{oc} [V]	-0.73	0.09	-0.43	0.04
J_{sc} [mA/cm ²]	1.01	0.01	0.88	0.24
FF [%]	50.8	5.5	41.2	5.5
ECE [%]	0.38	0.1	0.16	0.02
IPCE [%]	17.2	0.6	9.5	2.4

Abbildung 11.22: Mittelwerte und Standardabweichungen der Kenndaten hybrider Solarzellen mit TiO₂-Schichten mit unterschiedlichen Lagerzeiten.

IV. Zeitversetztes Aufdampfen der Elektroden

In einem weiteren Versuch wurde die Elektrode zeitlich versetzt aufgetragen. Hierfür wurden die Proben bis zur Polymer-Deposition zeitgleich nach dem Standardverfahren präpariert und bei 120°C getempert. Eine Probe wurde anschließend mit der Goldelektrode versehen und sofort vermessen. Die zweite Probe wurde nach dem Auftragen und tempern des Polymers zunächst 14 Tage in der Glovebox gelagert. Anschließend wurde die Goldelektrode aufgetragen und die Proben ebenfalls sofort vermessen. Die J-U Charakteristiken sind in Abbildung 11.23 dargestellt. Bei der Verwendung von DMO-DO18-PPV konnte kein großer Unterschied festgestellt werden,

Anhang II

lediglich der Füllfaktor und die Leerlaufspannung steigen geringfügig an. Für die mit P3HTTFT präparierte Probe wurde eine deutliche Verbesserung durch die Lagerung ohne Elektrode festgestellt. Ursache hierfür könnte, dass erst nach Lagerung das gesamte Lösungsmittel aus dem Polymerfilm entfernt wurde. Eine ebenfalls durchgeführte Referenzmessung, bei der eine Solarzelle komplett präpariert und anschließend ohne Messung 14 Tage gelagert wurde, zeigte bei der ersten Messung die gleiche Charakteristik wie die frisch präparierte Zelle. Demnach scheint die Ursache nicht rein in der Lagerzeit zu liegen oder die Elektrode verhindert das Ausdünsten. Weiterführende Untersuchungen zur genauen Ursachenforschung sind nicht Bestandteil dieser Arbeit.

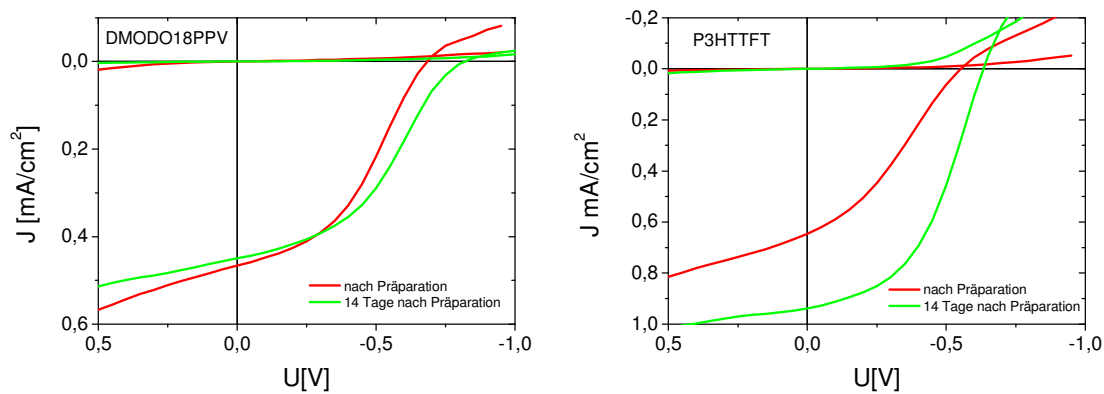


Abbildung 11.23: Thermisches Aufdampfen der Goldelektrode direkt nach der Polymerpräparation (rot) bzw. 14 Tage nach der Polymerpräparation (grün) für hybride Solarzellen mit a) DMO-DO18-PPV und b) P3HTTFT.

V. Graphen und Abbildungen

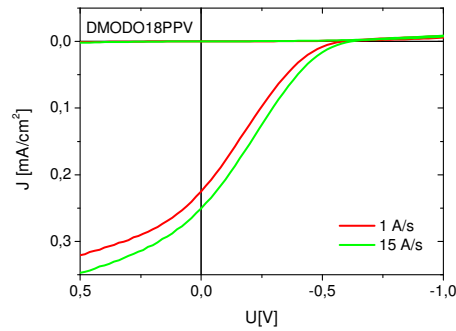


Abbildung 11.24: J-U-Charakteristiken hybridier Solarzellen mit DMDO-DO18-PPV. Die Goldelektrode wurde mit unterschiedlichen Raten (1 \AA/s rot und 15 \AA/s grün) aufgedampft.

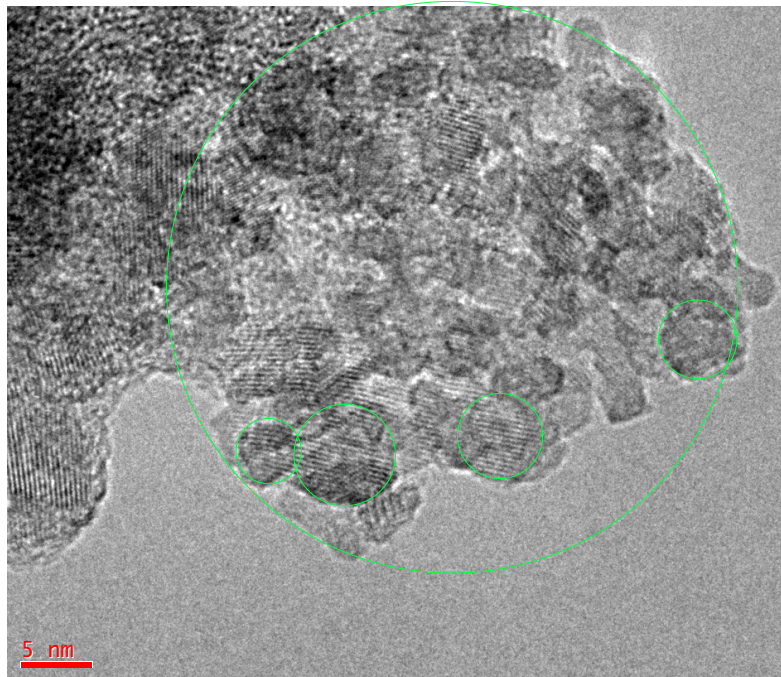


Abbildung 11.25: TEM-Aufnahme Titandioxidpartikel aus der Synthese nach M. Niederberger mit abgewandelten Parametern. Die Kochzeit betrug 2.5h bei 110°C . Im Gegensatz zu den Standardsyntheseparametern 7h bei 80°C entstehen größere Agglomerate (45 nm), die Partikelgröße bleibt jedoch gleich (4-7 nm).

Danksagung

Zuerst möchte ich Prof. Dr. Dieter Neher ganz herzlich dafür danken, dass er mir trotz der nicht gerade klassischen Voraussetzungen die Promotion auf dem Gebiet der hybriden Solarzellen ermöglicht hat. Er war mir in den letzten Jahren durch seine offene und hilfsbreite Arbeitsweise ein guter Mentor und ich habe mich vor allem im theoretischen Bereich unter seiner `Obhut` sehr gut weiterentwickeln können.

Prof. Massimo Bertino (ehemals Max-Planck-Institut nunmehr Virginia Commonwealth University) möchte ich für die interessanten Hinweise zur Herstellung dünner TiO₂-Nanopartikelfilme danken, welche nach Optimierung maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Insbesondere sei auch PD Dr. habil. Silvia Janietz (Fraunhofer Institut für angewandte Polymerforschung) und ihrer Fachgruppe für die Synthese und Optimierung der lochleitenden Polymere gedankt, wobei ich vor allem die Möglichkeit der Einbringung eigener Vorstellungen zur Polymerstruktur erwähnen möchte.

Sehr hilfreich war in den Jahren der Forschung die Möglichkeit, verschiedenste Untersuchungen, Präparationen und Messungen bei unterschiedlichen Mitarbeitern mehrerer Institute durchführen zu können. Hier möchte ich mich gern bei Dr. Hartmut Krüger (IAP) für die Gelegenheit der TGA-Analyse bedanken. Auch den sehr hilfsbereiten Mitarbeitern des Helmholtz Zentrum Berlin gilt mein besonderer Dank. Hierbei vor allem Dr. Klaus Ellmer (HZB) für die Einführung in die Sputtertechnik sowie die Benutzung der beiden Versuchsanlagen. Hierzu zählt natürlich auch die techn. Unterstützung von Peter Völz, welcher auch mal meine notgedrungen mitgebrachten Kinder bestens und mit Freude unterhielt. Auch Dr. Iris Herrmann-Geppert (HZB) möchte ich für die Gassorbtionsmessung und Auswertung danken. Die Raman-Messungen sind unter der fachkundigen Betreuung von Dr. Jörg Rappich (HZB) entstanden, bei welchem ich mich auch besonders für das Angebot der Zusendung und Messung meiner Proben nach der Geburt von Karl-Fridolin herzlichst bedanken möchte. Ebenfalls gilt mein Dank den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe um Prof. Bernd Smarsly (Justus-Liebig-Universität Gießen) bezüglich der Weiterentwicklung der UV-Sinterung und hierbei vor allem Dipl. Chem. Michael Schröder, welcher noch zum Ende der Arbeit mit sehr schnellen Gassorbtionsmessungen aushelfen konnte.

Weiterhin ist auch den Mitarbeitern der TU Berlin, Dr. Ing. Dirk Berger, Dipl. Ing. Ulrich Gernert und Dipl. Phys. Dennis Plüschke für die schönen TEM-Aufnahmen zu danken.

Danksagung

Auch für die hilfsbereite Beratung bezüglich der Anschaffung unseres REMs sowie für die Vermessungen unserer Räume will ich mich bedanken. Dabei sei auch Jörg Ackermann aus dem Applikationslabor von Zeiss erwähnt, welcher mit REM-Aufnahmen aushelfen konnte, solange unser Gerät noch im Aufbau war. Auch Dr. Ingo Salzmann (HU Berlin) gebührt Dank für die Versuche, an meinen dünnen Titandioxidschichten irgendwelche XRD-Signale zu finden, wenn auch leider ohne Erfolg. Den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe um Prof. Joachim Koetz möchte ich danken, für die dyn. Lichtstreuung sowie den Versuch der Abbildung im REM.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden sehr viele Solarzellen präpariert und vermessen, was sehr viel Zeit, Geduld, Präzision und Fleiß erfordert, und manchmal auch die Wiederholung ganzer Versuchsreihen beinhaltet. Dies wäre ohne die mitdenkende Hilfe von Christoph Fahrenson und Dipl. Phys. Steve Albrecht nicht möglich gewesen. Auch bei Dipl. Phys. Beate Reinhold möchte ich mich herzlichst für die z.T. mühevollen und umfangreichen PL-Messungen bedanken und auch für die vielen wissenschaftlichen aber auch privaten „Fachgespräche“ im gemeinsamen Büro, welche zeitweise durch Dr. Chunhong `Debby` Yin bereichert wurden.

Ein besonderer Dank gilt Dipl. Phys. Marcel Schubert, welcher stets mit seinem Detailwissen so manche experimentelle Aussage bei einer Tasse Cafe auf theoretischer Ebene bekräftigen bzw. sehr hilfreiche Denkanstöße geben konnte.

Wichtig in einer Arbeitsgruppe wie die „Physik weicher Materie“ ist auch das `Stammpersonal`, welches der Gruppe der Jungwissenschaftler hilfsbereit zur Seite steht. Hierbei sind Elke Derlig als Frau für alles Schriftliche, Andreas Horka für jegliche Wünsche bezüglich Chemikalien, Andreas Pucher für große und kleine elektrotechnische Probleme sowie Burkhardt Stiller für techn. Unterstützung jeglicher Art sowie schöne AFM-Aufnahmen zu nennen. Hierzu zählt auch Dr. Frank Jaiser, welcher von technischen über theoretischen bis zu allgemeinen Problemen immer Rat wusste und auch noch mit Begeisterung schriftliche Ausarbeitungen korrigierte. Auch den weiteren Mitgliedern der PWM, welche ja stetig im Wachsen begriffen ist, gilt mein Dank für die freundschaftliche, entspannte und auch wissenschaftlich motivierende Arbeitsatmosphäre. Das viele Kuchen und Eis essen sowie die gemeinsamen Kochabende konnten gut durch so manchen sportlichen Ausflug kompensiert werden.

Zum Schluss möchte ich mich bei meiner Familie bedanken. Den größten Anteil am Gelingen dieser Arbeit hat mein Mann Uwe, ohne dessen tatkräftige und unermüdliche Hilfe bei unseren lieben Kleinen das ganze Projekt „Promotion“ nicht möglich gewesen wäre. Vielen Dank für die tausend kleinen Dinge und ich weiß, dass es nicht selbstverständlich ist! Auch meinen Kindern gebührt Dank, da sie mich immer wieder

Danksagung

durch ihre ungezwungene Art vor allem an den Wochenenden geerdet haben und mich somit unbewusst vor Überarbeitung geschützt habe

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass diese Arbeit von mir selbständig und ausschließlich mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt wurde und bisher an keiner anderen Hochschule eingereicht worden ist.

Potsdam, November 2010

Sylvia Schattauer