

Jonas Conradt

Zinkoxid-Nanostrukturen für optoelektronische Anwendungen

Zinkoxid-Nanostrukturen für optoelektronische Anwendungen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
von der Fakultät für Physik
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Phys. Jonas Urs Conradt
aus Marburg

Tag der mündlichen Prüfung : 25.05.2012
Referent : Prof. Dr. H. Kalt
Korreferent : Prof. Dr. U. Lemmer

Prüfungskommission:

Prof. Dr. Ch. Kottmeier
Prof. Dr. H. Kalt
Prof. Dr. U. Lemmer
Prof. Dr. W. Wulfhekel
Prof. Dr. G. Schön
Prof. Dr. G. Quast

Titelbild:

Rasterelektronenmikroskopaufnahme von
hydrothermal synthetisierten Zinkoxid-Nanosäulen



Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Institut für Angewandte Physik
Wolfgang-Gaede-Straße 1
D-76131 Karlsruhe
AG Kalt: <http://www.aph.kit.edu/kalt>

Jonas Conradt
Jonas.Conradt@kit.edu Jonas.Conradt@gmail.com

Diese Arbeit wurde durch das DFG Centrum für Funktionelle Nanostrukturen (CFN) am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) im Rahmen des Projekts F1.1, durch das Ministerium für Wissenschaft, Forschung und Kunst Baden-Württemberg (AZ 7713.14-300) und durch die Karlsruhe School of Optics and Photonics (KSOP) finanziell unterstützt.



<http://www.ksop.de>



<http://www.cfn.kit.edu>

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Der Halbleiter Zinkoxid	5
2.1	Kristallstruktur	6
2.2	Wachstum von Zinkoxid-Nanostrukturen	7
2.3	Elektronische und optische Eigenschaften	9
3	Hydrothermale Synthese von Zinkoxid-Nanosäulen	17
3.1	Prozessablauf	18
3.2	Einfluss des Substrats und von Wachstumskeimen	19
3.2.1	Einfluss verschiedener Wachstumsparameter	22
3.3	Mikrostrukturierung von Nanosäulenfeldern	24
3.3.1	Femtoliter-Drucken von Wachstumskeimen	25
3.3.2	Wachstum von Nanosäulen mit aufgedruckten Keimen	26
3.4	Fazit	28
4	Mikrostrukturierte Leuchtdioden	31
4.1	Lichtauskopplung aus Schichten mit hohem Brechungsindex	32
4.2	Funktionsweise einer Leuchtdiode	36
4.3	Herstellung mikrostrukturierter Leuchtdioden auf Galliumnitrid	38
4.4	Elektrische und optische Charakterisierung	40
4.5	Fazit	45
5	Zinkoxid-Nanostrukturen in Polymer-Solarzellen	47
5.1	Einführung in organische Solarzellen	48
5.2	Photovoltaische Kenngrößen und deren Messverfahren	49
5.2.1	Das solare Spektrum	49
5.2.2	Strom-Spannungs-Kennlinien mit und ohne Beleuchtung	51
5.3	Polymer-Solarzellen	52
5.3.1	Elektrische und optische Eigenschaften organischer Halbleiter	54
5.3.2	Der Bulk-Heteroübergang	55

5.3.3	Photostromerzeugung und zugehörige Verlustprozesse	58
5.4	Hybridsolarzellen	60
5.4.1	Anorganische Nanostruktur als Komponente der aktiven Schicht	61
5.4.2	Anorganische Nanostruktur zur Ladungsträgerextraktion und -selektion	63
5.4.3	Flüssig-prozessierbare Hybridelektrode	66
5.4.4	Polymersolarzelle mit flüssig-prozessierbarer Hybridelektrode .	73
5.5	Fazit	77
6	Farbstoff-solarzellen mit Zinkoxid-Nanostrukturen	79
6.1	Einführung in Farbstoff-solarzellen	80
6.1.1	Funktionsprinzip	81
6.1.2	Materialien	82
6.2	Nanostrukturierte Halbleiter für Farbstoff-solarzellen	83
6.2.1	Ideale Morphologie	84
6.2.2	Nanoporöse Zinkoxid-Schicht	85
6.2.3	Kristalline Nanosäulen	86
6.2.4	Feststoff-Farbstoff-solarzellen	88
6.2.5	Vergleich der Halbleiter Zinkoxid und Titandioxid	89
6.3	Selbstorganisierte Lichtsammelkomplexe als Absorber	90
6.3.1	Zeitaufgelöste Spektroskopie an Lichtsammelkomplexen	91
6.3.2	Photovoltaische Eignung der untersuchten Lichtsammelkom- plexe	94
6.4	Fazit	95
7	Zusammenfassung	97
A	Hybridsolarzellen	101
B	Zeitaufgelöste Messungen an Lichtsammelkomplexen	103
C	Probenverzeichnis	107
	Publikationen	111
	Literaturverzeichnis	115
	Danksagung	129

Jede Wissenschaft wächst wie ein Baum;
nicht nur die Zweige greifen weiter aus,
sondern auch die Wurzeln dringen tiefer.

David Hilbert (1862 - 1943)

Kapitel 1

Einleitung

Aufgrund der massiven Aufholjagd der Schwellenländer und des Wirtschaftswachstums in Asien ist der Schwerpunkt der Weltwirtschaft im Begriff sich zu verlagern. In den Schwellenländern wächst die Anzahl von Menschen rasant, die demnächst den westlichen Lebensstandard erreichen werden. Zu diesen Ländern zählen im wesentlichen Brasilien, Russland, Indien, China und Südafrika, die sogenannten BRICS-Staaten. Vor allem in den bevölkerungsreichen Ländern Indien und China, in denen zusammen über 2,5 Milliarden Menschen leben, findet eine rasante wirtschaftliche Entwicklung und eine zunehmende Urbanisierung statt. Dieser Trend ist unweigerlich mit einem stark steigenden Energieverbrauch verbunden. Im Industrieland USA liegt der Energieverbrauch pro Einwohner bei 7,0 Tonnen-Öl-Einheit (TOE)¹ und damit deutlich höher, als im Schwellenland China (1,7 TOE) oder gar Indien (0,58 TOE) [1]. Es ist davon auszugehen, dass die Verbrauchswerte der Schwellenländer sich denen der Industrienationen weiter annähern. Der Energiebedarf wird zurzeit überwiegend über fossile Energieträger wie Öl, Gas und Kohle gedeckt. Bei deren Verbrennung entsteht das Klima-wirksame Gas Kohlendioxid. Der steigende, anthropogen verursachte CO₂-Anteil an der Erdatmosphäre trägt zur Erwärmung dieser über den Treibhauseffekt signifikant bei. Um die Erwärmung des Erdklimas zu begrenzen und damit die Folgen dieser Erwärmung abzumildern, wurde 1996 bei einem EU-Ratstreffen das sogenannte 2-Grad-Ziel festgelegt: Der globale Temperaturmittelwert sollte das vorindustrielle Niveau um nicht mehr als 2 °C überschreiten, und deshalb sollte die CO₂-Konzentration einen Wert von 550 ppm nicht übersteigen [2]. Im Kyoto-Protokoll 1997 wurde die weltweite Reduzierung der Treibhausgasemission um durchschnittlich 5% im Vergleich zum Referenzjahr 1990 vereinbart [3].

Um diese Ziele zu erreichen, ist – neben verbesserter Energieeffizienz – eine vermehr-

¹Eine Tonne-Öl-Einheit entspricht der Energie, die in 1000 kg Rohöl enthalten sind.

te Nutzung erneuerbarer Energien nötig, wie Wind, Wasser und Sonne. Auf die Erde trifft ein enormer Energiestrom von 170.000 Terawatt durch die Strahlung der Sonne, so dass die verfügbare Sonnenenergie den momentanen Bedarf der Menschheit bei weitem übersteigt [4]. Die direkte Umwandlung von Sonnenstrahlung in nutzbare, elektrische Leistung kann über Solarzellen erreicht werden. 1953 wurde die erste Silizium-Solarzelle vorgestellt [5]. Schon fünf Jahre später flog der erste damit bestückte Satellit ins All [6]. Auch heute basieren die eingesetzten Solarzellen noch überwiegend auf relativ dickem, kristallinem oder polykristallinem Silizium, sie werden als Zellen der ersten Generation bezeichnet. Um Materialkosten zu reduzieren, wurden sogenannte Dünnschichtsolarzellen entwickelt, die bereits mit einer wenige Mikrometer dünnen, absorbierenden Schicht auskommen. Die am häufigsten verwendeten Materialsysteme sind hierbei Cadmium-Tellurid (CdTe), Kupfer-Indium-Gallium-Selenid (CIGS), amorphes Silizium (a-Si) und Dünnschicht-Silizium. Solche Solarzellen werden jüngst vermehrt hergestellt und eingesetzt. Sie haben momentan einen Wirkungsgrad von in etwa 20% und werden häufig als Solarzellen der zweiten Generation bezeichnet [7].

Errungenschaften und Erkenntnisse der Nanotechnologie, der Physik und der Materialwissenschaft führten in den letzten Jahrzehnten zu der Entwicklung von neuartigen, vielversprechenden photovoltaischen Konzepten, wie Mehrfachsolarzellen², thermoelektrische Zellen, organische Solarzellen und Farbstoffsolarzellen. Mehrfachsolarzellen bestehen aus mehreren, monolithisch geschichteten Solarzellen, die jeweils aus Halbleitern mit (von der beleuchteten Seite aus gesehen) abnehmender Bandlücke bestehen und damit einen Wirkungsgrad über dem thermodynamischen Limit für eine einzelne Zelle aufweisen können. Solche *multi-junction*-Solarzellen erreichen zurzeit einen zertifizierten Wirkungsgrad von 43,5% [7].

Organische und Farbstoffsolarzellen können aus der Lösungsmittelphase mittels Sprühbeschichtung, Druck- und Roll-to-Roll-Prozessen hergestellt werden. Diese Konzepte haben das Potential, mit sehr geringen Herstellungskosten verbunden zu sein und so den Modulpreis auf unter 1 Euro/W_P³ senken zu können [9]. Außerdem können viele dieser Solarzellen auf einem flexiblen Substrat und mit einem sehr geringen Gewicht hergestellt werden. Unlängst wurde beispielsweise eine dünne, organische Solarzelle auf einer extrem biegbaren Folie vorgestellt, die inklusive Substrat eine Dicke von unter 2 µm aufweist [10].

²Englischer Fachbegriff: *Multi-junction solar cells*.

³W_P ist die elektrische Leistung (P für englisch *peak power*) in Watt, die eine Solarzelle bei genormtem Spektrum (AM 1,5) und einer Bestrahlungsstärke von 1000 W/m² bei einer Modultemperatur von 25 °C liefert [8]. In W_P geht also indirekt der photovoltaische Wirkungsgrad der Zelle ein.

Zu diesen neuartigen Ansätzen der dritten Generation gehören auch Solarzellen, die sowohl eine organische als auch eine anorganische Komponente enthalten. Bei diesen sogenannten Hybridsolarzellen ist es möglich, durch Nanostrukturierung des anorganischen Halbleiters, der aktiven Schicht eine bestimmte Morphologie aufzuprägen. Zur Nanostrukturierung können sowohl *top-down* Verfahren, wie Photolithographie, als auch *bottom-up* Ansätze verwendet werden. Der *bottom-up* Ansatz beschreibt das Zusammensetzen einer Struktur aus kleinsten Bauteilen. Häufig geschieht dies mittels eines sich selbst-organisierenden Prozesses.

Zinkoxid (ZnO) stellt unter diesem Aspekt einen interessanten Halbleiter dar. Dieses Metalloxid hat die Tendenz unter bestimmten Bedingungen selbstorganisiert Nanostrukturen auszubilden. Außerdem ist ZnO ein auf der Erde reichlich vorhandener Halbleiter, er ist nicht toxisch und kostengünstig. Nach einer Phase intensiver Forschung in den 1950-1980er Jahren und einem folgenden sich abschwächenden Interesse, ist dieser Halbleiter hinsichtlich diverser optoelektronischer Anwendungen wieder im Blickpunkt [11]. Eine Vielzahl an Verfahren wurde entwickelt, um verschiedenste Nanostrukturen zu synthetisieren.

Im Zentrum dieser Arbeit steht die Integration des Halbleiters Zinkoxid in Form von Nanostrukturen sowohl in Polymer- und Farbstoffsolarzellen, als auch in Leuchtdioden. Hierfür wird ein Wachstumsverfahren untersucht und verwendet, bei dem durch Selbstorganisation Zinkoxid-Nanosäulen in einer wässrigen Lösung gezogen werden. Dieses Verfahren ist kostengünstig, für große Substrate anwendbar, leicht skalierbar und erfüllt damit wichtige Anforderungen für die großflächige Anwendung und Nutzung solcher Zellen. Es wird untersucht, welchen Einfluss eingebettete Zinkoxid-Nanostrukturen haben in den drei genannten optoelektronischen Systemen, Polymersolarzelle, Farbstoffsolarzelle und Leuchtdiode.

Gliederung der Arbeit

In Kapitel 2 werden die für diese Arbeit wesentlichen Eigenschaften des Halbleiters Zinkoxid eingeführt. Zudem werden verschiedene Verfahren vorgestellt, mit denen ZnO-Nanosäulen synthetisiert werden können. Es wird dargelegt, wie durch Analyse des Photolumineszenzspektrums von ZnO ein Rückschluss auf die Kristallqualität gezogen werden kann.

In dieser Arbeit werden vor allem Zinkoxidnanosäulen untersucht, die mit dem hydrothermalen Wachstumsverfahren hergestellt wurden. In Kapitel 3 wird dieses Ver-

fahren detailliert erklärt und Möglichkeiten aufgeführt, mit denen Einfluss auf die Geometrie der Nanostruktur genommen werden kann. Außerdem wird gezeigt, dass Wachstumskeime bei diesem Verfahren wesentlich sind, und wie diese Tatsache verwendet werden kann, um mikrostrukturierte Nanosäulenfelder mit Hilfe eines Femtoliterdruckers zu erzeugen.

In Kapitel 4 wird die Anwendung von mikrostrukturierten, hydrothermal gewachsenen ZnO-Säulenfeldern in Leuchtdioden untersucht. Dabei wird gezeigt, wie Wellenleitermoden in einem Substrat durch die Synthese von Nanosäulen auf der Substratoberfläche ausgekoppelt werden können. Außerdem werden mikrostrukturierte Leuchtdioden auf der Basis von p-dotiertem Galliumnitrid (p-GaN) und von Nanosäulenfelder vorgestellt und eingehend untersucht.

Hydrothermal synthetisierte Nanosäulen können auch in der Photovoltaik Anwendung finden. Zunächst wird in Kapitel 5 erläutert, wie organische Polymersolarzellen funktionieren und welche Vorteile sie besitzen. Dann wird ein Verfahren präsentiert, mit dem sich mit ZnO-Nanosäulen bedeckte, organische Elektroden herstellen lassen. Diese Hybridelektroden werden auf ihre Eignung in Polymersolarzellen untersucht. Abschließend wird gezeigt, dass auf einer Hybridelektrode synthetisierte ZnO-Nanosäulen eine Verbesserung der photovoltaischen Effizienz bewirken, im Vergleich zu einer planaren Geometrie.

Zinkoxid Nanosäulenfelder können auch in Farbstoffsolarzellen als nanostrukturierter Halbleiter verwendet werden. In Kapitel 6 wird diskutiert und gezeigt, welche Vor- und Nachteile die Integration von ZnO-Nanosäulen mit guter Kristallqualität in Farbstoffsolarzellen hat. Im letzten Abschnitt werden neuartige Lichtsammelkomplexe präsentiert, die in ZnO-Farbstoffsolarzellen verwendet werden können. Es wird außerdem gezeigt, wie mittels zeitaufgelöster Photolumineszenzspektroskopie diese Lichtsammelkomplexe untersucht werden können.

Im letzten Kapitel werden die wichtigsten in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse zusammengefasst und es wird ein Ausblick auf mögliche, weiterführende Experimente gegeben.

Kapitel 2

Der Halbleiter Zinkoxid

Zinkoxid ist ein II-VI-Verbundhalbleiter mit einer Bandlücke im ultravioletten Spektralbereich (UV). Er ist nicht toxisch und ist als Zusatzstoff in den verschiedensten Gegenständen des alltäglichen Lebens zu finden, wie beispielsweise in Zement, in Gummi, in Farbe und Lebensmitteln. Auf der Erde ist Zinkoxid ein reichlich vorhandenes Metalloxid, von dem jährlich mehrere hunderttausend Tonnen produziert werden [12]. Der Halbleiter weist eine starke Tendenz auf, selbstorganisiert in Form von Nanostrukturen zu kristallisieren. Dies ermöglicht die einfache, selbstorganisierte Synthese einer Vielzahl von Nanostrukturen, die sich durch ihre einzigartige Morphologie auszeichnen und zugleich halbleitend sind, sowie eine gute Transparenz im sichtbaren Spektralbereich aufweisen. Diese Eigenschaften machen Zinkoxid-Nanostrukturen für die Anwendung in den verschiedensten optoelektronischen Systemen interessant, wie zum Beispiel Gassensoren, Leuchtdioden und Solarzellen.

Im folgenden Kapitel werden grundlegende Eigenschaften des Halbleiters Zinkoxid erläutert. Zinkoxid liegt zumeist in Wurtzitstruktur vor und lässt sich leicht in Form von Nanosäulen synthetisieren. In Kapitel 2.2 werden verschiedene Methoden vorgestellt, mit denen Zinkoxid-Nanosäulen hergestellt werden können. Die elektronische Bandstruktur und die optischen Eigenschaften, insbesondere das Photolumineszenzspektrum von Zinkoxid, werden in Kapitel 2.3 diskutiert. Hier wird erläutert, wie Photolumineszenzspektrum (PL) und Kristallqualität verknüpft sind, und wie daher qualitativ von einem PL-Spektrum auf die Kristallqualität einer Zinkoxidprobe geschlossen werden kann.

2.1 Kristallstruktur

Der II-VI-Halbleiter Zinkoxid liegt meistens in Wurtzitstruktur vor, welche ein hexagonales Bravaisgitter besitzt und zur Punktgruppe C_{6v} gehört. In Abbildung 2.1(a) ist eine schematische Darstellung der Wurtzitstruktur abgebildet. Im Bildteil (b) ist die zugehörige, primitive Einheitszelle gezeigt. Wie für eine sp^3 -Hybridisierung typisch, ist jedes Zn^{2+} -Atom in tetraedischer Anordnung an die vier umgebenden O^{2-} -Atome kovalent gebunden. Der Bindungscharakter ist überwiegend kovalent, aber mit einem relativ großen ionischen Anteil [13]. Die Gitterkonstanten betragen $a_1=a_2=3,249 \text{ \AA}$ und $c=5,204 \text{ \AA}$ [14]. Das Gitter ist nicht inversionssymmetrisch; daraus ergeben sich die piezoelektrischen Eigenschaften von Zinkoxid.

In Abbildung 2.1(c) sind die Kristallebenen eines Zinkoxidkristalls dargestellt. Die Kristallebenen beziehungsweise Richtungen werden durch die vier Millerschen Indizes $h k i l$ beschrieben. Die $[0001]$ -Richtung entspricht der c -Achse. Die zugehörige (0001) -Fläche ist polar, wie auch die gegenüberliegende $(000\bar{1})$ -Fläche. Die Seitenflächen enthalten die gleiche Anzahl Sauerstoff- und Zinkatome und sind damit unpolar [13]. Neben der Wurtzitkristallstruktur kann Zinkoxid bei sehr hohem Druck

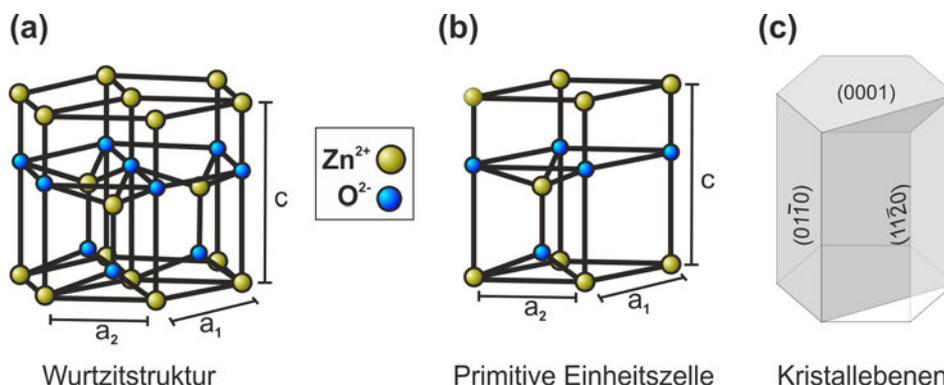


Abbildung 2.1: (a) Wurtzitstruktur von Zinkoxid. In blau sind Sauerstoffatome markiert, in gelb sind Zinkatome gezeichnet. Je ein Zinkatom ist tetraedisch mit vier Sauerstoffatomen angeordnet. (b) Zugehörige Einheitszellen mit den Gitterkonstanten $a_1=a_2$ und c . (c) Definition der Kristallebenen mit den Millerschen Indizes $(h k i l)$. Die Abbildung basiert auf Referenz [15].

in Kochsalzkristallstruktur vorliegen [16] und bei epitaktischem Wachstum in Zinkblendestruktur kristallisieren [17].

2.2 Wachstum von Zinkoxid-Nanostrukturen

Zinkoxid weist eine sehr starke Tendenz zum selbstorganisierten Wachstum auf [13]. In der Literatur wird von einer Vielzahl verschiedener Nanostrukturen berichtet, wie Nanobänder [18], Nanonägel [19], Tetrapods [20, 21], hierarchischen [22] und vielen weiteren Strukturen [23, 24]. Die am häufigsten vorkommende Nanostruktur beim selbstorganisierten Wachstum von ZnO sind Nanosäulen. In Abbildung 2.2 sind typische Nanosäulen gezeigt, die aufgrund der Wurtzitstruktur und des Wachstums entlang der *c*-Achse eine sechszählige Symmetrie aufweisen. Neben der Vielzahl an Nanostrukturen gibt es auch eine große Anzahl verschiedener Wachstumsverfahren. Im Folgenden werden übliche Verfahren vorgestellt, mit denen Zinkoxid-Nanosäulen hergestellt werden können.

Gasphasentransport-Verfahren

Bei diesem Verfahren wird über ein inertes Gas, wie Stickstoff oder Argon, Zinkdampf und Sauerstoff durch einen Reaktor geleitet, in dem sich das Substrat befindet. Hierfür kann entweder elementares Zink thermisch verdampft werden, oder Zinkdampf aus der Reduktion von Zinkoxid mit Kohlenstoff erzeugt werden. Es existieren zwei Varianten des Gasphasentransport-Verfahrens. Bei der ersten Variante, dem sogenannten *vapor-liquid-solid*-Wachstum (VLS), wird eine katalytische Schicht aus Gold oder aus einem anderen Metall auf dem Substrat benötigt, welche bei dem Wachstumsprozess schmilzt. Eine Reaktortemperatur um 1000 °C wird hierfür benötigt. Zink und Sauerstoff lösen sich in den Gold-Flüssigkeitstropfen und kristallisieren an der Substratgrenzfläche zu Zinkoxid aus. Durch Vorstrukturierung der Goldschicht kann definiert werden, an welchen Orten Zinkoxid-Nanosäulen entstehen [25]. Bei der zweiten Variante wird kein katalytisches Gold benötigt. Bei diesem *vapor-solid*-Wachstum (VS) bilden sich bei einer Reaktortemperatur von circa 500 °C Zinkoxidsäulen direkt aus der Gasphase [26]. In Abbildung 2.2(a)+(b) sind mit diesem Verfahren hergestellte Nanosäulen zu sehen.

Bei beiden Varianten ist im Allgemeinen sowohl die Reproduzierbarkeit der Nanostruktur als auch die Homogenität der Nanostrukturmorphologie über die gesamte Probe gering.

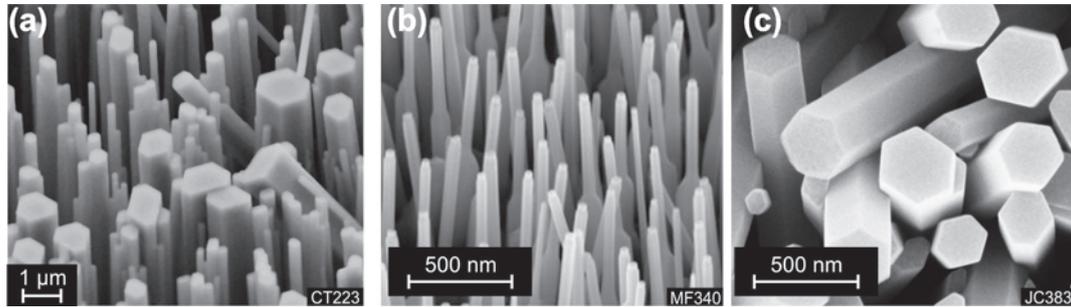


Abbildung 2.2: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen von ZnO-Nanosäulen, die mit verschiedenen Verfahren hergestellt wurden: (a) VLS-Wachstum bei 950 °C auf einem GaN-Substrat mit 20 nm Gold. (b) VS-Wachstum bei 510 °C auf Al-dotiertem ZnO-Substrat. (c) hydrothermales Wachstum bei 92 °C auf Al-dotiertem ZnO-Substrat.

Molekularstrahlepitaxie

Zinkoxidsäulen können auch mit Hilfe der Molekularstrahlepitaxie (MBE¹) im Hochvakuum gezüchtet werden [27]. Dieses Verfahren ermöglicht die präzise Kontrolle der Wachstumsbedingungen, wie Temperatur, Druck und Molekularstrahl. Bedingt durch das Hochvakuum ist diese Methode aber sehr aufwendig und eignet sich nicht zur Produktion großer Stückzahlen.

Laserstrahlverdampfen

Bei diesem Verfahren wird ein gepulster Laser genutzt, um kristallines Zinkoxid aus einer Quelle zu verdampfen. Der Dampf schlägt sich auf dem Substrat nieder und kann wieder zu ZnO kristallisieren. Ein präzises Einstellen der Materialmenge ist hierbei möglich, indem die Anzahl der Laserpulse kontrolliert wird. Das Laserstrahldampfverfahren läuft ebenfalls in einem Vakuum ab [28].

Metallorganische Gasphasenepitaxie

Bei der Metallorganischen Gasphasenepitaxie (MOVCD²) wird Zink in Form einer metallorganischen Verbindung verdampft, wie zum Beispiel Diethylzink, und kann mit gezielt zugegebenem Sauerstoff zu Zinkoxid reagieren [29]. Typische Reaktionstemperaturen liegen hierfür zwischen 400 und 500 °C.

¹aus dem Englischen: *molecular beam epitaxy*.

²aus dem Englischen: *metal-organic chemical vapor deposition*.

Wachstum aus wässriger Lösung

Dieses chemische Verfahren läuft in einer auf circa 92 °C erhitzten wässrigen Lösung ab, welche die Ausgangsstoffe enthält, aus denen durch chemische Reaktion Zinkoxid entsteht. In Abbildung 2.2(c) sind mit diesem Verfahren hergestellte Säulen zu sehen. Dieses sogenannte hydrothermale Verfahren ermöglicht die Synthese von Nanosäulenfeldern auf großen Substraten mit einer sehr guten Homogenität und Reproduzierbarkeit. Im Allgemeinen ist jedoch die Kristallqualität dieser Nanosäulen geringer im Vergleich zu den anderen Verfahren, das bedeutet, es liegt eine höhere Defektkonzentration vor. In Abschnitt 2.3 wird dieser Aspekt mittels Photolumineszenzspektroskopie untersucht.

Dieses Verfahren eignet sich besonders, um Nanosäulen für großflächige Anwendungen herzustellen. In dieser Arbeit wird diese Methode verwendet, da energie- und kosteneffiziente Herstellung und zugleich großflächige Anwendbarkeit für die Verwendung der ZnO-Nanosäulenfelder in der Photovoltaik unabdingbar sind. Kapitel 3 behandelt detailliert die hydrothermale Wachstumsmethode von Zinkoxidsäulen.

2.3 Elektronische und optische Eigenschaften

In diesem Kapitel wird zunächst auf die elektronische Bandstruktur von Zinkoxid eingegangen. Danach werden die optischen Eigenschaften des Halbleiters diskutiert, insbesondere das Photolumineszenzspektrum in der Nähe der Bandkante und im sichtbaren Spektralbereich. Zuletzt wird gezeigt, wie mit Hilfe der Photolumineszenzspektroskopie Aussagen über Defekte und Kristallqualität von Zinkoxidsäulen gemacht werden können.

Bandstruktur

Zinkoxid ist ein Halbleiter, der eine relativ große Bandlücke von $E_{gap}=3,44$ eV bei 4 K aufweist [30]. Es handelt sich um einen direkten Halbleiter, da sowohl das energetische Maximum des Valenzbandes als auch das Minimum des Leitungsbandes am Γ -Punkt (Wellenvektor $\mathbf{k}=\mathbf{0}$) liegen. Die Bandstruktur um den Γ -Punkt ist im Wesentlichen für die optischen Eigenschaften eines direkten Halbleiters verantwortlich. In Abbildung 2.3 ist die Bandstruktur um den Γ -Punkt dargestellt. Die Valenzbänder und das Leitungsband werden durch die bindenden beziehungsweise antibindenden sp^3 -Hybridorbitale gebildet. Da die Bindung von Zinkoxid auch einen starken ionischen Charakter aufweist, kann die Entstehung der Bänder auch mit der ionischen Beschreibung erklärt werden. In dieser Betrachtungsweise werden die Valenzbänder

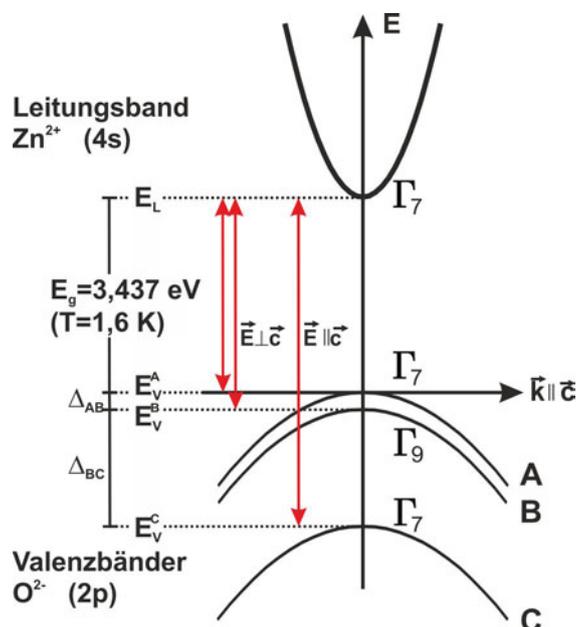


Abbildung 2.3: Dispersionsrelation $E(\mathbf{k})$ der Valenzbänder und des Leitungsbandes von Zinkoxid um den Γ -Punkt ($\mathbf{k}=\mathbf{0}$). Das Valenzband ist durch Spin-Bahn-Wechselwirkung und den Einfluss des Kristallfeldes in die drei Valenzbänder A, B, und C aufgespalten. Die optisch relevanten Übergänge zwischen den Bändern sind durch die roten Linien gekennzeichnet. Die Graphik basiert auf Referenz [31].

aus den gefüllten 2p-Schalen des O^{2-} -Ions gebildet; die 4s-Schale des Zn^{2+} stellt das Leitungsband dar. Wie in Abbildung 2.3 gezeigt, existieren drei Valenzbänder, die mit A, B und C bezeichnet werden. Die Aufspaltung des Valenzbandes ist auf den Einfluss des Kristallfeldes und der Spin-Bahn-Wechselwirkung zurückzuführen. Die jeweilige gruppentheoretische Symmetrie Γ_7 beziehungsweise Γ_9 ist den verschiedenen Bändern in der Abbildung zugeordnet.

Optische Übergänge mit einer großen Oszillatorstärke sind in der Abbildung durch die roten Linien markiert.

Photolumineszenz im ultravioletten Spektralbereich

Das Photolumineszenzspektrum von Zinkoxid ist deutlich komplexer, als aufgrund der drei in Abbildung 2.3 eingezeichneten Übergänge zu erwarten ist. Grund hierfür ist, dass sich aus je einem freien Elektron und Loch ein über Coulomb-Wechselwirkung gebundener Zustand bilden kann - ein sogenanntes Exziton. Dieses Elektron-Loch-Paar kann analog zu einem Wasserstoffatom beschrieben werden, indem eine redu-

zierte Masse $\mu = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h}$ eingeführt³ und der relative Abstand r der Ladungspaare betrachtet wird. Die Bindungsenergie E_B eines Exzitons ist gegeben über [13]:

$$E_B = R_y^* \frac{1}{n^2} \quad \text{mit der Rydbergenergie } R_y^* = 13,6 \text{ eV} \frac{\mu}{m_0 \epsilon^2} \quad (2.1)$$

Hierbei ist n der Anregungszustand des Exzitons, m_0 die Masse eines freien Elektrons und ϵ die relative Dielektrizitätskonstante des Halbleiters. Die Rydbergenergie eines Exzitons in Zinkoxid beträgt $R_y^* \approx 60 \text{ meV}$ [32]. Die räumliche Ausdehnung der Wellenfunktion eines Exzitons im Grundzustand ($n=1$) wird durch den Bohrradius α_B angegeben. Dieser Radius gibt die Distanz wieder, bei der die Wellenfunktion des Exzitons auf $\frac{1}{e}$ abgefallen ist. In Zinkoxid beträgt $\alpha_B \approx 1,8 \text{ nm}$ [30].

Bei den soeben diskutierten Exzitonen handelt es sich um Wannier-Exzitonen. Für diese gilt sowohl, dass deren Rydbergenergie R_y^* deutlich kleiner ist als die Bandlücke des Halbleiters, als auch, dass deren Bohrradius α_B größer ist als die Gitterkonstante des Halbleiters. Dies ist für die meisten anorganischen Halbleiter gegeben [12]. Exzitonen in organischen Halbleitern erfüllen diese Bedingungen jedoch meist nicht, da sie häufig auf einem Molekül lokalisiert sind. Diese Exzitonen werden als Frenkel-Exzitonen bezeichnet und sind in Kapitel 5.3 von Bedeutung.

Rekombiniert ein Exziton in einem anorganischen Halbleiter strahlend, so ist die Energie des Photons $\hbar\omega$ um den Betrag der Bindungsenergie reduziert im Vergleich zur Bandlücke E_{gap} . In der Nähe des Γ -Punktes ergibt sich in der parabolischen Näherung für die Energie des emittierten Photons [12]:

$$\hbar\omega = E_{\text{gap}} - R_y^* \frac{1}{n^2} + \frac{\hbar \mathbf{K}^2}{2M} \quad (2.2)$$

mit $M = m_e + m_h$ als Masse und $\mathbf{K} = \mathbf{k}_e + \mathbf{k}_h$ als Wellenvektor des Exzitons.

Neben den oben diskutierten Exzitonen – den sogenannten freien Exzitonen – können Exzitonen auch an Defekte gebunden sein. Diese Defekte können beispielsweise Fremdatome oder Oberflächen sein. Die Bindung an einen Defekt ist mit einer zusätzlichen, für den Defekt charakteristischen Bindungsenergie verbunden, die die Photonenenergie $\hbar\omega$ bei strahlender Rekombination weiter verringert. Exzitonen können unter anderem an einen neutralen oder ionisierten Donator, oder an einen neutralen Akzeptor gebunden sein. In Zinkoxid lassen sich einige Fremdatome, wie Aluminium, Gallium und Indium, anhand der energetischen Position der Rekombinationsbande im Photolumineszenzspektrum identifizieren. Aufgrund der zweiatomigen Basis mit unterschiedlich geladenen Ionen, gibt es in Zinkoxid longitudinale, optische Gitterschwingungen, die eine Polarisierung erzeugen, an die Photonen ankoppeln können.

³Bei m_e und m_h handelt es sich um die effektiven Massen von Elektron und Loch.

Durch diese Wechselwirkung entstehen sogenannte Phononenrepliken auf der niederenergetischen Seite einer Photolumineszenzbande, indem bei der Emission eines Photons zugleich ein oder mehrere longitudinale, optische Phononen mit 72 meV erzeugt werden. Eine ausführliche Diskussion des Photolumineszenzspektrums von Zinkoxid im ultravioletten Spektralbereich kann in den Referenzen [12, 23, 33] gefunden werden.

Photolumineszenz im sichtbaren Spektralbereich

Im vorherigen Abschnitt wurde diskutiert, wie das Photolumineszenzspektrum von Zinkoxid im ultravioletten Spektralbereich zustande kommt. Häufig ist bei Zinkoxid neben der Lumineszenz im UV auch Photolumineszenz im sichtbaren Spektralbereich (VIS⁴) beobachtbar. Diese wird durch sogenannte tiefe Störstellen verursacht. Diese Lumineszenz kann grüne, gelbe und orange-rote Banden aufweisen. Die Zuordnung einzelner Lumineszenzbanden zu einer bestimmten Störstellenart ist meist strittig [23]. Die grüne Lumineszenzbande wird meist einfach ionisierten Sauerstofffehlstellen zugeordnet. Vor allem bei Nanostrukturen tritt häufig Lumineszenz im gelben Spektralbereich auf, die mit Sauerstoff-Zwischengitteratomen in Verbindung gebracht wird. Die Zuordnung der orange-roten Photolumineszenz ist weiterhin umstritten [23, 34].

Sind diese Defektbanden im Sichtbaren ausgeprägt, kann davon ausgegangen werden, dass eine Vielzahl an Defekten in einer Zinkoxidstruktur vorliegt. Durch die Analyse eines Photolumineszenzspektrums kann qualitativ ein Rückschluss auf die Kristallqualität des Halbleiters gezogen werden. Diese Vorgehensweise wird im nächsten Kapitel behandelt.

Photolumineszenz und Kristallqualität

Anhand von Photolumineszenzspektren können qualitative Aussagen über die Kristallqualität einer Zinkoxidschicht oder Nanostruktur gemacht werden. In Abbildung 2.4 sind zur Illustration dieser Vorgehensweise die Spektren zweier ZnO-Nanosäulenproben gezeigt. Diese Nanosäulen wurden mit verschiedenen Verfahren hergestellt, und zwar mit der oben vorgestellten Gasphasentransport-Methode und dem hydrothermalen Wachstumsverfahren. Im Bildteil (a) sind die Spektren der Nanosäulen bei einer Temperatur von 10 K in der Nähe der Bandkante dargestellt. Die Säulen, die mit dem Gasphasentransport-Verfahren hergestellt wurden (schwarze Kurve), weisen ein Photolumineszenzspektrum mit scharfen Banden auf der Hochenergiesei-

⁴Abkürzung für das englische Wort *visible*.

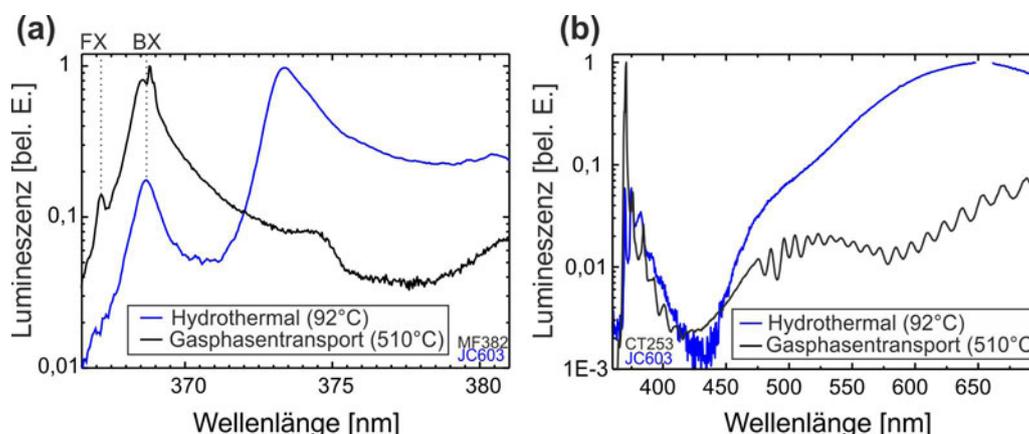


Abbildung 2.4: Photolumineszenzspektren hydrothormaler ZnO-Nanosäulen (blaue Kurve) und von Säulen, die mit dem Gasphasentransport-Verfahren bei 510 °C hergestellt wurden (schwarze Kurve). Die Anregung erfolgt bei 325 nm mit einem HeCd-Laser. **(a)** hochaufgelöste Aufnahme der bandkantennahen UV-Lumineszenz. **(b)** UV-VIS-Spektrum. Die ausgeprägte freie Exzitonenlinie (FX) der Gasphasentransport-Säulen lässt auf eine gute Kristallqualität schließen. Die breitbandige tiefe Störstellenlumineszenz der hydrothormalen Säulen ist auf eine hohe Defektkonzentration zurückzuführen.

te auf. Diese Banden können aufgrund ihrer spektralen Position der Rekombination freier Exzitonen (FX) und gebundener Exzitonen (BX) zugeordnet werden. Das Beobachten einer ausgeprägten FX-Bande lässt auf eine relativ gute Kristallqualität schließen, da eine große Anzahl freier Exzitonen nur in defektarmen Kristallen vorliegen kann. Das PL-Spektrum der hydrothermal synthetisierten Nanosäulen zeigt hingegen keine Bande im Energiebereich freier Exzitonen und nur eine breite Bande im Bereich gebundener Exzitonen. Die Kristallqualität dieser Probe wird deshalb als geringer eingeschätzt, als die der durch Gasphasentransport-Methode synthetisierten Probe. Im Bildteil (b) sind ebenfalls Photolumineszenzspektren zweier Proben gezeigt, die mit den beiden oben erwähnten Herstellungsmethoden synthetisiert wurden. In dieser Abbildung ist zu erkennen, dass die Lumineszenz der mit dem Gasphasentransport-Verfahren hergestellten Säulen im UV deutlich intensiver ist, als die Lumineszenz im sichtbaren Spektralbereich. Bei den hydrothormalen Säulen verhält es sich genau umgekehrt. Bei diesen ist eine sehr ausgeprägte, breitbandige Lumineszenz im Sichtbaren zu erkennen und ein im Verhältnis schwaches UV-Signal gemessen worden. Diese Beobachtung untermauert die Bewertung der Kristallqualität, die bereits anhand der Untersuchung der UV-Banden gemacht wurde. Insbesondere die tiefe Störstellenlumineszenz der hydrothormalen Nanosäulen im sichtbaren Spektralbereich lässt auf eine hohe Konzentration von Sauerstofffehlstellen, Zwischengitteratomen und weiteren Defekten schließen. Die hydrothermal synthe-

tisierten Nanosäulen weisen somit eine deutlich geringere Kristallqualität auf, als die mit dem Gasphasentransport-Verfahren hergestellten Zinkoxidstrukturen. Der große Unterschied in den Wachstumstemperaturen beider Verfahren, die bei 92°C beziehungsweise 510°C liegen, wirkt sich vermutlich stark auf die Kristallqualität der Nanosäulen aus.

Die gute Kristallqualität der mit dem Gasphasentransport-Verfahren hergestellten

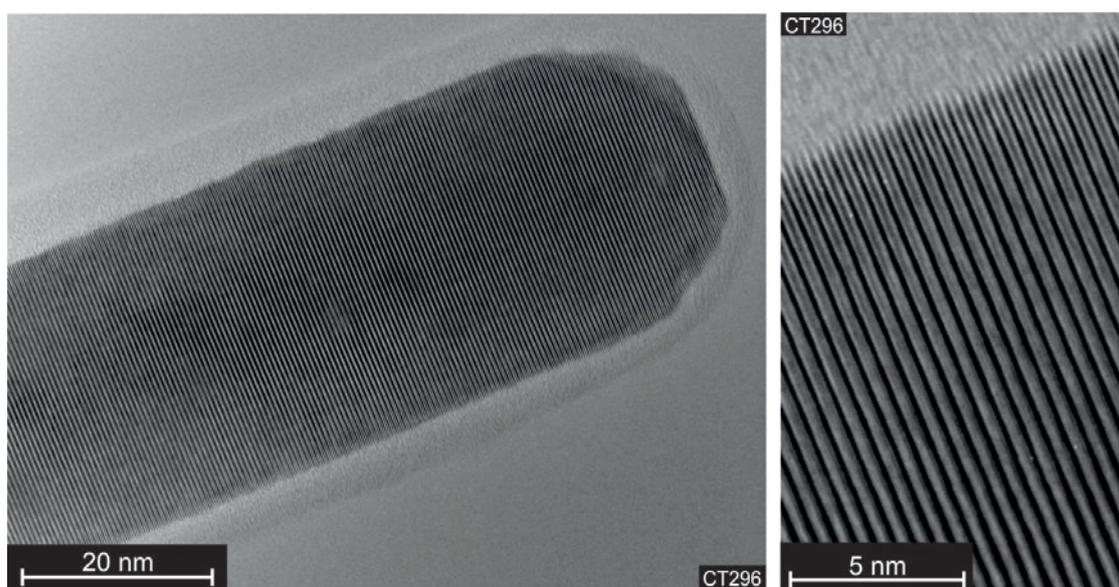


Abbildung 2.5: *High-resolution transmission electron micrograph* einer einzelnen, mit dem Gasphasentransport-Verfahren hergestellten ZnO-Nanosäule [26]. Die einzelnen Kristallebenen sind deutlich sichtbar, Defekte und Versetzungen sind nicht zu finden. Anhand des Abstandes der Kristallebenen kann auf ein Wachstum entlang der *c*-Achse geschlossen werden. Im rechten Bildteil ist die Kante der Säule vergrößert. Die amorphe Schicht, die die Säule umgibt, besteht aus Kohlenstoff, der von der Präparation der Säule für diese Aufnahme stammt. Dies wurde durch energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) bestätigt. Die Aufnahmen entstanden in Zusammenarbeit mit R. Schneider und M. Fotouhi (Laboratorium für Elektronenmikroskopie, Karlsruher Institut für Technologie (KIT)).

Säulen lässt sich auch durch hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahmen (HR-TEM⁵) bestätigen. In Abbildung 2.5 ist die Spitze einer Nanosäule gezeigt, die mit dieser Technik aufgenommen wurde. Es sind einzelne Kristallebenen zu sehen, die einen mittleren Abstand von $(0,527 \pm 0,024)$ nm besitzen. Dies ist konsistent mit einem Wachstum entlang der *c*-Achse, bei welchem der Abstand der Kristallebenen $c=0,520$ nm beträgt. Auf den HR-TEM-Aufnahmen sind keine Versetzungen und Defekte im Kristallgitter auszumachen.

⁵Abkürzung für das englische Fachwort *high-resolution transmission electron microscopy*.

Die mit dem Gasphasentransport-Verfahren synthetisierten Nanosäulen besitzen also eine hohe Kristallqualität, wie bereits anhand der Photolumineszenzspektroskopie gezeigt wurde.

Kapitel 3

Hydrothermale Synthese von Zinkoxid-Nanosäulen

Das hydrothermale Wachstumsverfahren von ZnO ist ein chemisches Badabscheidungsverfahren (engl: *CBD, chemical bath deposition*). Hierbei wird das zu bewachsende Substrat in eine Lösung aus Edukten (Ausgangsstoffen) eingebracht, die in der Lösung reagieren und sich abscheiden. Dadurch entsteht auf dem Substrat die gewünschte Schicht oder Nanostruktur.

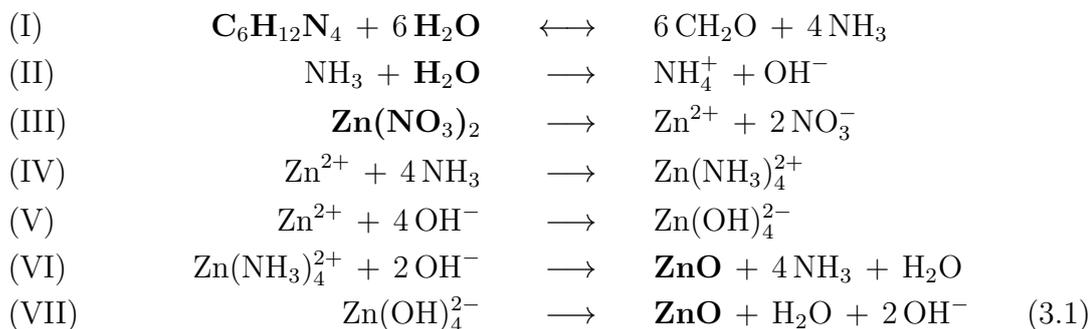
Die Abscheidung von ZnO-Nanosäulen aus der Flüssigphase mittels CBD hat einige Vorteile im Vergleich zu anderen, in Kapitel 2.2 vorgestellten Wachstumsverfahren. Der hydrothermale Wachstumsprozess läuft bei relativ geringen Temperaturen ab, üblicherweise zwischen 50-95 °C [35, 36]. Damit ist es möglich, auf organischen Polymeren, wie zum Beispiel Plastikfolien und anderen nicht hochtemperaturbeständigen Substraten, Zinkoxidsäulen zu synthetisieren. Ein weiterer Vorteil ist, dass dieses Verfahren leicht auf industriellen Maßstab skalierbar ist und zugleich über eine hohe Homogenität und Reproduzierbarkeit hinsichtlich der Säuleneigenschaften verfügt. Diese Skalierbarkeit und Reproduzierbarkeit ist zum Beispiel bei der Gasphasentransport-Methode oder dem Laserstrahlverdampfen nur schwer erreichbar. Diese zwei Eigenschaften sind essentiell im Hinblick auf eine großflächige Anwendung von Nanosäulenfelder, wie zum Beispiel in Solarzellen. Der geringe Energieverbrauch beim Wachstum, die relativ geringen Kosten der Ausgangsstoffe und die technisch leichte Skalierbarkeit heben das hydrothermale Wachstumsverfahren gegenüber den anderen Verfahren ab und machen es wirtschaftlich interessant.

Im Folgenden wird zunächst der genaue Prozessablauf beim hydrothermalen Wachstumsverfahren erläutert, insbesondere die ablaufenden Reaktionsgleichungen. In Kapitel 3.2 wird dann auf den Einfluss des Substrats und auf den von zusätzlich aufgegebenen Wachstumskeimen auf die ZnO-Nanostruktur eingegangen. Zudem wird die

Rolle verschiedener Wachstumsparameter, wie Temperatur, Konzentration der Ausgangsstoffe und Additive, diskutiert. In Kapitel 3.3 wird gezeigt, wie das gezielte Aufbringen von Wachstumskeimen zu einer Mikrostrukturierung von danach synthetisierten Nanosäulenfeldern verwendet werden kann. Insbesondere wird hierfür ein Femtoliterdrucker eingesetzt, der im Unterkapitel 3.3.1 präsentiert wird. Zuletzt wird diskutiert, wie dieses Verfahren für die Strukturierung der Nanosäulenfelder auf Silizium und p-dotiertem Galliumnitrid verwendet werden kann.

3.1 Prozessablauf

Die chemische Badabscheidungsverfahren zur Herstellung von ZnO-Nanostrukturen aus wässriger Lösung wurde erstmalig von L. Vayssieres (2001) eingeführt [36] und weiterentwickelt [37]. Hierbei wird Zink-Nitrat-Hexahydrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) zusammen mit Hexamethylen-tetramin (HTM, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) im Mischungsverhältnis 1:1 in destilliertem Wasser gelöst und auf bis zu 95°C erhitzt. Es laufen folgende Reaktionen ab [38]:



Aus den Ausgangsstoffen entsteht über die Zwischenprodukte $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ beziehungsweise $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ (Gleichung (IV) und (V)) in den Reaktionsgleichungen (VI) und (VII) das gewünschte Produkt Zinkoxid. Der Lesbarkeit halber sind die Ausgangsstoffe sowie das Produkt hervorgehoben.

Im Folgenden soll erläutert werden, wieso unter normalen Reaktionsbedingungen keine planaren Schichten entstehen, sondern Nanostrukturen. Die Oberflächenenergie zwischen ZnO-Kristallen und Substrat ist im Allgemeinen geringer als die Oberflächenenergie zwischen Kristallen und Lösung [36]. Daher bilden sich bevorzugt auf dem Substrat kleine ZnO-Kristalle, die im weiteren Wachstum dann als Keime, Nukleationszentren genannt, dienen. Diese Keime bieten energetisch günstige Bedingungen für die Bildung weiterer Zinkoxidlagen. Ausgehend von den ZnO-Keimen auf dem Substrat entstehen nun längliche Nanokristalle, Nanosäulen, da das Wachstum (bei üblichen Bedingungen) in Richtung der *c*-Achse deutlich schneller abläuft

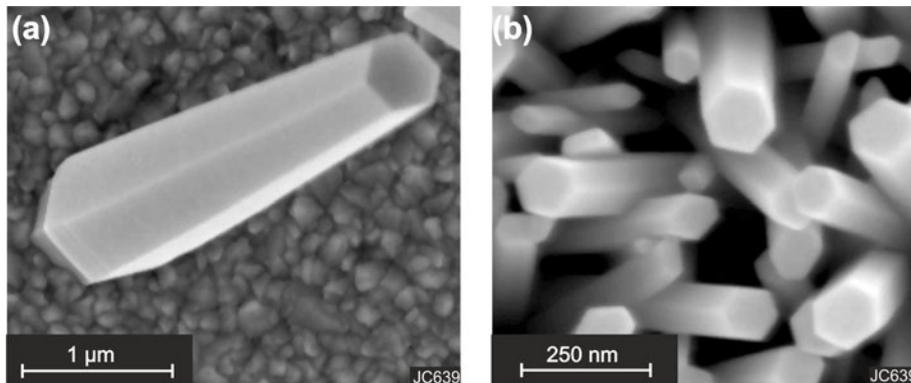


Abbildung 3.1: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen von hydrothermal synthetisierten ZnO-Nanosäulen. (a) Eine einzelne mikrometerlange, sich verjüngenden Nanosäule. Die sechszählige Symmetrie ist deutlich zu erkennen. (b) Dichtes Feld aus ZnO-Nanosäulen. Auch hier sind die sechs Kanten deutlich sichtbar. Die c-Achsen der Nanosäulen-Kristalle stehen fast senkrecht zur Substratoberfläche.

als in Richtung der anderen Kristallachsen [39]. Die ZnO-Nanosäulen weisen eine sechszählige Symmetrie auf und können ohne weitere Zusatzstoffe ein geometrisches Aspektverhältnis¹ von bis zu 50 erreichen [40].

Je nach Verwendung der Nanosäulen, beziehungsweise Nanosäulenfelder, werden unterschiedliche geometrische Anforderungen an die Säulen gestellt. Diesbezüglich wichtige Eigenschaften sind:

- durchschnittliche Länge der Säulen und deren Längenverteilung
- durchschnittlicher Durchmesser der Säulen und deren Verteilung
- Orientierung/Ausrichtung der Säulen relativ zur Substratoberfläche
- Anzahldichte der Säulen, d.h. Säulenanzahl pro planarer Substratoberfläche

3.2 Einfluss des Substrats und von Wachstumskeimen

Wie bereits im vorherigen Abschnitt erläutert, hat die Verfügbarkeit von Nukleationszentren auf der Substratoberfläche einen entscheidenden Einfluss auf das hydro-

¹Das Aspektverhältnis gibt das Verhältnis von Höhe zur Dicke der Säule an.

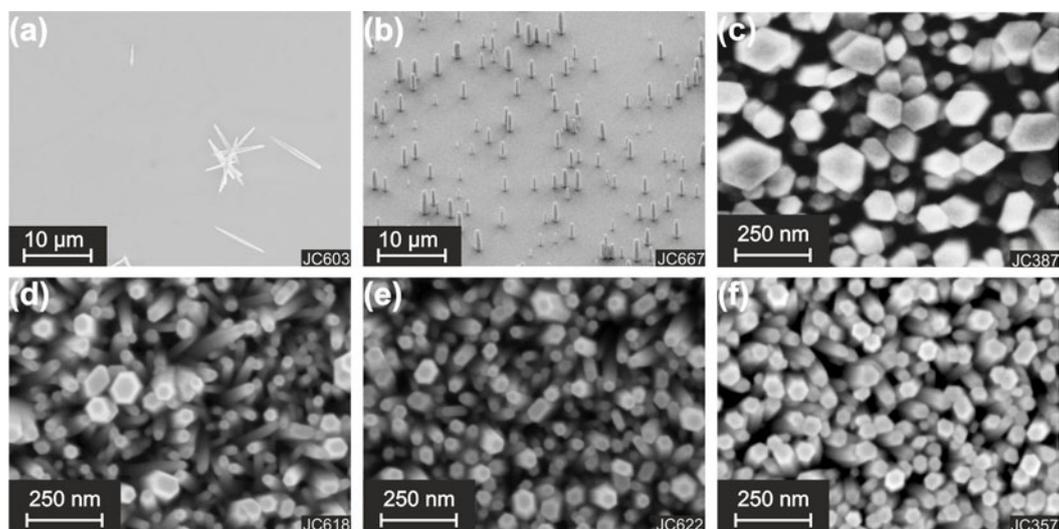


Abbildung 3.2: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen von verschiedenen Substraten nach einem hydrothermalen Wachstumsschritt: (a) Siliziumsubstrat, (b) Galliumnitrid und (c) Aluminium dotiertes ZnO. Für die Aufnahmen (d)-(f) wurden auf die gleichen Substrate vor dem Wachstumsschritt ZnO-Nanopartikel als Keime aufgebracht. Separat aufgebrachte Keime können auf allen Substraten das Wachstum eines dichten Nanosäulenfeldes bewirken.

thermale Wachstum von ZnO-Nanostrukturen. Als Nukleationskeime können beispielsweise auch Rauigkeiten der Substratoberfläche dienen. Ebenfalls als Wachstumskeime wirken ZnO-Nanokristallite, die zuvor auf der Oberfläche aufgebracht werden oder sich aus der Wachstumslösung auf dem Substrat bilden können.

Im Folgenden soll exemplarisch das Wachstum auf verschiedenen Substraten demonstriert und die Notwendigkeit von Wachstumskeimen herausgestellt werden. Abbildung 3.2 (a)-(c) zeigt Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen (REM) von Silizium-, GaN- und AZO²- Substraten, nach dem hydrothermalen Wachstumsschritt.

Auf dem Siliziumsubstrat, Abb. 3.2(a), sind nur wenige, mikrometergroße Säulen und Säulenagglomerate zu sehen. Das Substrat hat eine äußerst glatte Oberfläche und bietet wenige Nukleationszentren. Zudem ist die Oberfläche offensichtlich nicht geeignet, um die Bildung von ZnO-Keimen auf der Oberfläche aus der Lösung zu fördern. An den wenigen Stellen auf dem Substrat, an denen sich Nukleationszentren befinden, entstehen relativ große Säulen, da die Konzentration der Ausgangsstoffe in der Wachstumslösung über die gesamte Wachstumsdauer recht hoch ist. Dieses

²Aluminium-dotiertes Zinkoxid.

Substrat eignet sich also nicht dazu, direkt Nanosäulen darauf zu synthetisieren. Auf der polykristallinen Galliumnitrid-Schicht (Abb. 3.2(b)) hingegen sind mehr Nanosäulen als auf Silizium zu sehen, die senkrecht zum Substrat orientiert sind. Galliumnitrid liegt wie ZnO auch in Wurtzitkristallstruktur vor, besitzt sehr ähnliche Gitterkonstanten³ und weist als polykristalline Schicht sehr viele Kristalldefekte auf. Auf diesem Substrat können sich scheinbar direkt Nanokristallite aus der Lösung bilden, die als Nukleationszentren für das weitere Wachstum dienen. Es entstehen hauptsächlich Säulen, die senkrecht zur Substratoberfläche stehen, da die Orientierung der GaN-Kristallstruktur diese Wachstumsrichtung vorgibt.

Auf der mit Aluminium-dotierten, polykristallinen ZnO-Schicht (AZO) (Abb. 3.2 (c)) ist nach dem Wachstumsschritt ein dichtes Feld von ZnO-Nanosäulen zu sehen. Die ZnO-Schicht dient hierbei offensichtlich direkt als Nukleationszentrum für das Säulenwachstum.

Ein übliches Verfahren um homogene und dichte Nanosäulenfeldern möglichst unabhängig vom Substrat zu erhalten, ist das zusätzliche Aufbringen von Wachstumskeimen vor dem Wachstumsschritt. Deshalb wird häufig das hydrothermale Wachstum auch als ein Zwei-Schritt-Verfahren bezeichnet [42]. Der erste Schritt ist das Aufbringen von Wachstumskeimen, der zweite Schritt dann der eigentliche, oben beschriebene hydrothermale Wachstumsprozess. Um eine dichte und homogene Bedeckung mit Nanosäulen zu erreichen, kann der erste Schritt nötig sein (siehe Silizium Abb. 3.2 (a)), muss aber nicht (siehe AZO Abb. 3.2 (c)). Übliche Verfahren zur Aufbringung von Wachstumskeimen sind:

- Aufbringen eines Precursors, der unter Raumluft thermisch in ZnO-Nanokristallite oxidiert wird. Üblich ist die Verwendung von Zink-Acetate-Hydrate und einer Ausheiztemperatur von 350 °C [42].
- direktes Aufbringen von ZnO-Nanopartikel aus einer Suspension. Häufig ist ein wiederholtes Aufschleudern der Suspension nötig, um eine homogene Verteilung der Nanopartikel zu gewährleisten [43].

In Abbildung 3.2 (d)-(f) sind die gleichen Substrate (Silizium, GaN und AZO) wie in den Bildern (a)-(c) verwendet worden, aber es wurden zusätzlich vor dem hydrothermalen Wachstumsschritt ZnO-Nanokristallite als Keimschicht auf dem Substrat synthetisiert. Der Unterschied zwischen ohne und mit zuvor aufgebrauchten Wachstumskeimen ist vor allem bei Silizium, vergleiche (a) und (d), und bei Galliumnitrid, (b) und (e), ausgeprägt. Die aufgebrauchten Keime fördern das Wachstum von dicht stehenden, homogen-verteilten, relativ dünnen Säulen, unabhängig vom unterliegenden Substrat. Selbst bei der ZnO-Schicht (c) auf der bereits viele Nukleationszentren

³ α -GaN, Wurtzit: $a=3,17 \text{ \AA}$, $c=5,16 \text{ \AA}$ [41]; ZnO I, Wurtzit $a=3,25 \text{ \AA}$, $c=5,21 \text{ \AA}$ [30].

vorhanden sind, kann durch zusätzliche Keime die Anzahldichte erhöht und die Säulendicke verringert werden. Das zusätzliche Aufbringen von ZnO-Keimen ermöglicht es somit, unabhängig vom Substrat Nanosäulenfelder zu synthetisieren. In Kapitel 5 wird diese Tatsache ausgenutzt, um auf einer organischen Polymerschicht ZnO-Nanosäulen herzustellen.

3.2.1 Einfluss verschiedener Wachstumsparameter

Für die meisten Anwendungen ist die Art des Substrats im Vorhinein festgelegt. Wie im vorherigen Kapitel erläutert, kann durch das Aufbringen von nanokristallinen Keimen das hydrothermale Wachstum von dichtstehenden Nanosäulenfeldern auf einer Vielzahl von Substraten ermöglicht werden. Um nun zudem die Eigenschaften der Säulen zu optimieren, können äußere Wachstumsbedingungen variiert werden, wie zum Beispiel Temperatur, Wachstumsdauer und Konzentrationen der Lösung. Im Folgenden soll erläutert werden, wie diese Wachstumsbedingungen sich auf die Eigenschaften der Säulen auswirken, und wie sich somit Nanosäulenfelder mit bestimmten Eigenschaften herstellen lassen.

- Die **Temperatur** der Lösung während des Wachstums hat einen wesentlichen Einfluss auf das Aspektverhältnis der Säulen. Wie Guo et al. berichten, ist vor allem das Wachstum in $[0001]$ -Richtung temperatursensitiv. Je höher die Temperatur, umso größer wird das Aspektverhältnis. Außerdem wurde gezeigt, dass eine hohe Wachstumstemperatur (circa $95\text{ }^{\circ}\text{C}$) zu einer verstärkten Photolumineszenz nahe der Bandkante führt, was wiederum auf eine bessere Kristallqualität schließen lässt [44]. Für die in Kapitel 4 beschriebene Anwendung ist ein hohes Aspektverhältnis vorteilhaft. Deshalb wurde für diese Anwendung eine Wachstumstemperatur von $92\text{ }^{\circ}\text{C}$ gewählt.
- Die **Konzentration** der Ausgangsstoffe bei einem festen Mischungsverhältnis von 1:1 hat in gewissem Maße Einfluss auf den Säulendurchmesser. Geringere Konzentrationen führen zu dünneren Säulen [37, 45].
- Die Zugabe von **Additiven** in die Lösung kann den Wachstumsprozess stark beeinflussen. Beispielsweise hemmt die Zugabe von Polyethylenimin (PEI), ein Polymer mit einer großen Zahl aminischer Seitengruppen, das Wachstum an den Seitenflächen der Nanosäulen, indem es sich dort präferentiell anlagert und diese Flächen gegenüber der Wachstumslösung abschirmt [46]. Dadurch wachsen die Säulen hauptsächlich entlang der $[0001]$ -Richtung und man erhält dünne und lange Säulen mit einem hohen Aspektverhältnis von bis zu 125 [40]. Nach

dem gleichen Prinzip lässt sich durch Zugabe von positiv, beziehungsweise negativ geladenen Metallionen, das Wachstum entlang der c-Achse, beziehungsweise der Seitenflächen, unterdrücken. Es wurde berichtet, dass hiermit das Aspektverhältnis von 0,1 bis 100 variiert werden kann [47].

- Die **Dotierung** hydrothormaler Säulen ist eingeschränkt möglich. Dafür werden bereits zu Beginn des Wachstums bestimmte Übergangsmetalle, wie Kobalt oder Mangan, hinzugegeben. Diese können sich dann während des Wachstumsprozesses als Dotieratome in das Zinkoxidgitter einbauen [40, 48].
- In Abbildung 3.3 ist die mittlere Säulenlänge gegen die **Wachstumszeit** aufgetragen. Die Säulenlänge steigt über einen weiten Zeitbereich monoton mit der Wachstumszeit an. Für längere Wachstumszeiten wurde eine lineare Abhängigkeit gefunden [37, 44]. Für Wachstumszeiten unter 40 min ist eine nicht-lineare Relation zu erwarten [44]. Mit der Wahl der Wachstumszeit kann somit – innerhalb Grenzen – die Säulenlänge eingestellt werden. Das Aspektverhältnis bleibt bei längerer Wachstumszeit relativ konstant; es wächst sowohl die Säulenlänge, als auch die Säulendicke [40].

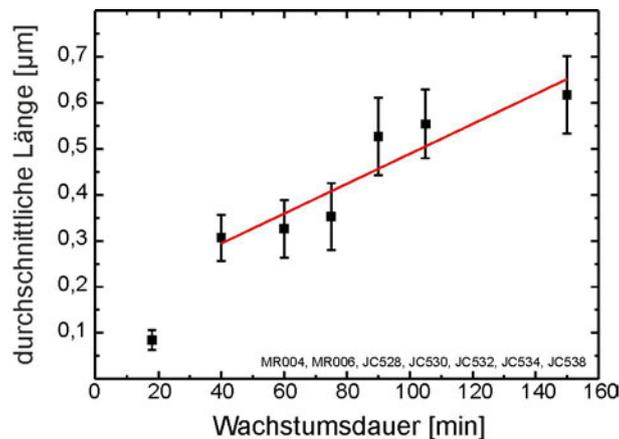


Abbildung 3.3: Durchschnittliche Säulenlänge in Abhängigkeit der hydrothermalen Wachstumszeit. Die Säulenlänge wächst monoton mit der Wachstumszeit, in dem Bereich zwischen 40 und 150 min näherungsweise linear, vergleiche mit Referenz [42]. Für kürzere Wachstumszeiten weicht das Verhalten von diesem Trend ab. Nach Guo et al. ist ein nicht-lineares Verhalten für kurze Zeiten zu erwarten [44]. Mit der Anpassung der Wachstumszeit kann die Säulenlänge variiert und somit für Anwendungen optimiert werden.

Durch Modifikation der oben aufgelisteten Wachstumsparameter lassen sich die Eigenschaften der Nanosäulen innerhalb bestimmter Grenzen verändern und somit für

bestimmte Anwendungen optimieren. Zum Beispiel wird für eine Verwendung von Säulenfeldern in Leuchtdioden im Kapitel 4 eine andere Geometrie benötigt, als für die Anwendung in der Photovoltaik (siehe Kapitel 5).

3.3 Mikrostrukturierung von Nanosäulenfeldern

Für optoelektronische Anwendungen ist häufig eine Strukturierung der gewachsenen Nanosäulenfelder notwendig [49]. Um einem hydrothermal gewachsenen Säulenfeld eine Struktur aufzuprägen, gibt es verschiedene Ansätze in der Literatur. Nach dem Wachstum lassen sich Nanosäulen beispielsweise mittels Photolithographie und mit einer verdünnten Säurelösung an definierten Stellen auf dem Substrat wieder entfernen, so dass ein Muster erzeugt werden kann [45]. Der photolithographische Schritt macht diesen Ansatz relativ aufwendig. Zudem kann durch die Säurelösung das unterliegende Substrat beschädigt werden.

Eine Mikrostrukturierung der Felder lässt sich auch durch eine geeignete Behandlung des Substrats vor dem hydrothermalen Wachstumsschritt erreichen. Zum Beispiel kann durch das Aufbringen bestimmter sich-selbst-organisierender Moleküle das Wachstum unterdrückt werden. Solche Moleküle binden sich über Thiolendgruppen an das zuvor mit Metall bedampfte Substrat und besitzen am anderen Ende eine Hydroxylkette, die die Anlagerung von ZnO beim Wachstum unterdrückt. Werden die Moleküle mit einem Stempelverfahren auf ein Substrat aufgebracht, kann das invertierte Muster des Stempels auf die ZnO-Säulenfelder übertragen werden [35, 50]. Mit Hilfe eines Stempelverfahrens lässt sich auch direkt die Wachstumskeimschicht auf dem Substrat strukturieren [51]. Wie im Kapitel 3.2 erläutert hat das Substrat und das Vorhandensein von Keimen einen großen Einfluss darauf, ob an einer Probenstelle Nanosäulen entstehen oder nicht. Diese Tatsache kann ausgenutzt werden, um eine Muster auf die hydrothermalen Säulen zu übertragen. Bringt man gezielt in bestimmten Probenbereichen Wachstumskeime auf ein Substrat, bei dem ohne Keime nur geringes Säulenwachstum stattfindet, entstehen bevorzugt an den Keimen Nanosäulen. Durch das lokale Aufbringen von Wachstumskeimen kann also eine Struktur auf die Nanosäulenfelder übertragen werden. Die in Referenz [51] vorgestellte Stempeltechnik, bei der Wachstumskeime strukturiert werden, kann zwar sehr feine Strukturen erzeugen, ist aber sehr unflexibel, da für jedes Muster ein separat geformter Stempel benötigt wird.

In dem folgenden Unterkapitel wird ein Druckverfahren vorgestellt, mit dem sich fast beliebige Muster auf Nanosäulenfelder übertragen lassen. Bei diesem Druckprozess wird weder ein vorgefertigter Stempel, noch ein photolithographischer Schritt benötigt. Mit einem Femtoliterplotter werden kleine Tröpfchen mit Keimen auf das Substrat aufgebracht, wie im folgenden Kapitel beschrieben wird.

3.3.1 Femtoliter-Drucken von Wachstumskeimen

Im Folgenden wird die Funktionsweise und der Aufbau eines Femtoliterdruckers, eines sogenannten *droplet spotter*, vorgestellt. Mit diesem können örtlich definiert Keime auf einem Substrat aufgebracht werden. Dieses Gerät wird auch in Kapitel 4.3 zur Herstellung mikrostrukturierter LEDs verwendet.

Der Femtoliterdrucker orientiert sich am Aufbau des Droplet-Spotters von Yogi et al. [52]. Mit Hilfe eines Hochspannungspulses werden dabei sequentiell einzelne mikrometergroße Tröpfchen einer Flüssigkeit auf ein Substrat aufgebracht. Diese Methode ist angelehnt an die *electrospray deposition* [53], wird aber nicht mit kontinuierlicher Spannung betrieben, sondern in gepulstem Modus.

In Abbildung 3.4 ist der schematische Aufbau des Femtoliterdruckers zu sehen. Dieser besteht aus einer ausgedünnten Pipettenspitze mit einem Öffnungsdurchmesser zwischen 20-80 μm . In diese Spitze ist ein Kupferdraht eingeführt, der als Anode dient. Die Pipette ist mit der aufzubringenden Lösung oder Dispersion gefüllt. Die Spitze mit dem Kupferdraht wird dem Substrat, das als Kathode dient, auf mehrere 10 μm angenähert. Nun wird ein Hochspannungspuls von circa 100 ms Dauer und einer Amplitude von 1 kV zwischen Anode und Kathode ausgelöst. Dies führt zur räumlichen Trennung geladener Ionen in der Flüssigkeit und zur Ausbildung eines sich verjüngenden Meniskus an der Spitzenöffnung, dem sogenannten *Taylor cone* [54]. Mit passenden Einstellungen erfolgt nun das Ablösen eines positiv geladenen Tröpfchens, das Richtung Substrat beschleunigt wird. Dieser Flüssigkeitstropfen kann je nach Spitzenöffnungsdurchmesser ein Volumen von wenigen Femtolitern aufweisen. Der Tropfen trifft auf das Substrat und beginnt zu verdunsten. Die ursprünglich gelösten oder dispergierten Stoffe bleiben an der Position des Tropfens auf dem Substrat zurück. Die kleinste, erreichte Punktgröße beträgt 10-20 μm . Mit dieser Methode können seriell Tropfen und somit punktgenau Stoffe auf das Substrat aufgebracht werden. Das Substrat befindet sich auf einem X-Y-Verschiebetisch, so dass gezielt bestimmte Orte auf der Probe angefahren werden

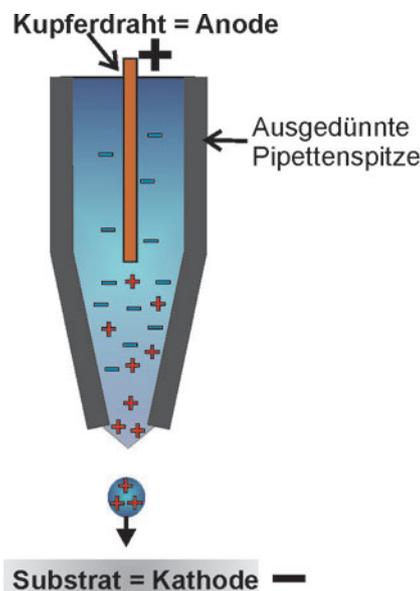


Abbildung 3.4: Schematischer Aufbau des Femtoliterdruckers. Durch eine angelegte Spannung entsteht ein starkes elektrisches Feld, das zur Ablösung eines Flüssigkeitstropfens von der Pipettenspitze führt.

können. Eine aufgedruckte Reihe aus Keimlösung ist in der Lichtmikroskopaufnahme 3.5(a) zu sehen. Hier wurden sequentiell Tropfen einer Lösung auf ein Siliziumsubstrat mit Hilfe des Droplet-Spotters aufgebracht. Der Femtoliterdrucker wurde im Rahmen der Diplomarbeit von J. Fischer aufgebaut [55].

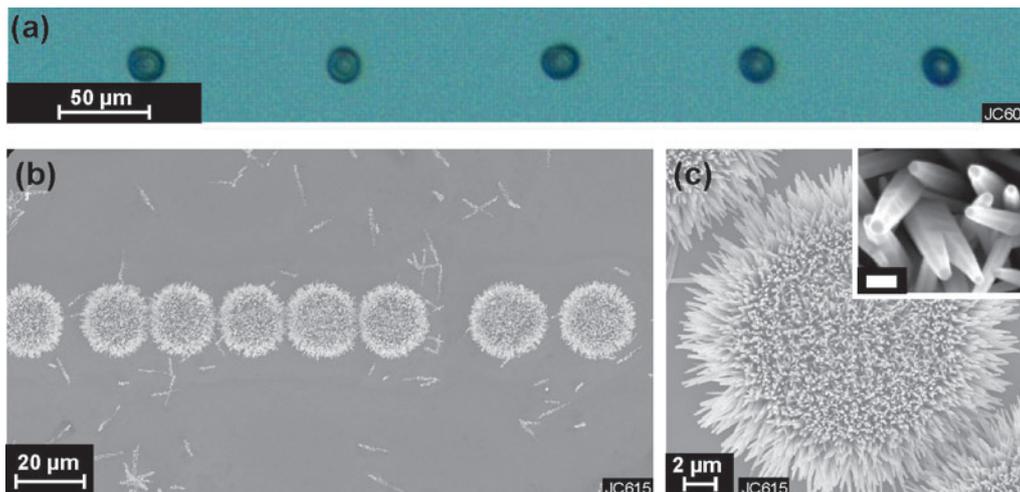


Abbildung 3.5: (a) Lichtmikroskopaufnahme einer Tropfenreihe aus getrockneter Keimlösung vor dem hydrothermalen Wachstum. (b) und (c): REM-Aufnahmen einer Tropfenreihe auf Silizium nach dem hydrothermalen Wachstumsschritt. Die Bereiche, die mit Keimlösung bedruckt wurden, sind dicht mit Nanosäulen bewachsen. Bildteil (c) zeigt eine Vergrößerung eines Tropfen. Das Inset zeigt eine Vergrößerung weniger Säulen. Maßstabsleiste 200 nm.

3.3.2 Wachstum von Nanosäulen mit aufgedruckten Keimen

Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, kann mit Hilfe des Droplet-Spotters eine Suspension aus Nanopartikel oder eine Lösung, die Ausgangsstoffe für die Bildung von Keimen enthält, auf ein Substrat gezielt aufgebracht werden. Für die Lichtmikroskopaufnahme 3.5(a) ist beispielhaft eine Reihe Tropfen auf Silizium gedruckt worden. Wird ein so vorstrukturiertes Substrat nun in eine Wachstumslösung gegeben, entstehen hydrothermale Säulen – wie oben erläutert – präferenziell an den mit Keimen bedruckten Bereichen. Dies ist besonders deutlich in der REM-Aufnahme 3.5(b) zu sehen. An den mit Keimen bedruckten Stellen ist ein sehr dichtes Säulenfeld zu sehen. An den unbedruckten Stellen sind nur wenige, verstreut liegende Säulen zu erkennen, typisch für das Wachstum auf Silizium ohne zusätzliche Keime

(vergleiche Aufnahme 3.2(a)). Daher eignet sich Silizium besonders als Substrat für das Drucken mit dem Droplet-Spotter. In Abbildung 3.5(c) ist ein Nanosäulenfeld vergrößert aufgenommen, mit einer weiteren Vergrößerung einer einzelnen Säule im Bildeinschub (Maßstab 200 nm). Man erkennt deutlich die sechskantige Nanosäulen-geometrie.

Wird nicht Silizium sondern p-dotiertes Galliumnitrid als Substrat für den Druck-

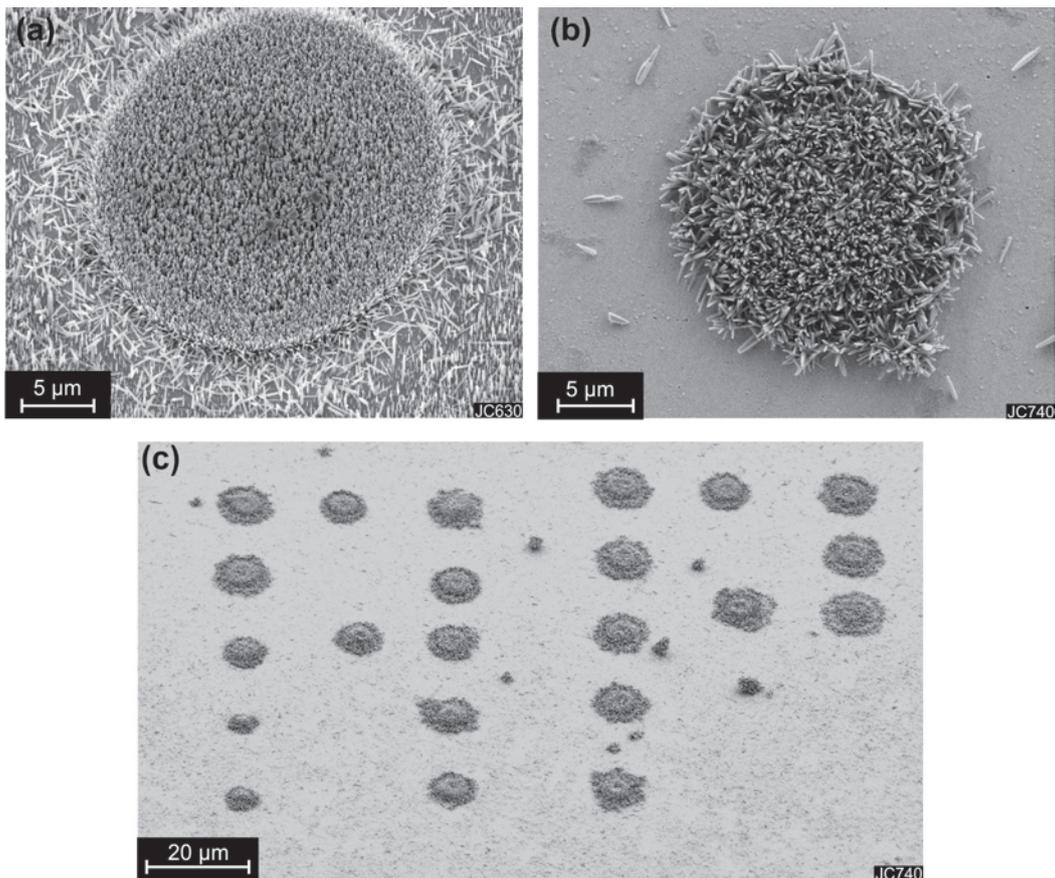


Abbildung 3.6: REM-Aufnahmen hydrothermal synthetisierter ZnO-Nanosäulen. Vor dem Wachstum wurde eine Keimstruktur mit dem Droplet-Spotter aufgebracht. (a) unbedrucktes p-GaN Substrat. (b) und (c) mit einer dünnen PEDOT:PSS-Schicht bedecktes p-GaN. Die zusätzliche Polymerschicht vermindert das Wachstum in den Bereichen, an denen keine Keime aufgebracht wurden. Nach dem Wachstum ist die Schicht nicht mehr auf den REM-Bildern zu erkennen.

prozess gewählt, ist es deutlich schwieriger Keimmuster aufzubringen, die nach dem hydrothermalen Wachstumsschritt als klar definierte Nanosäulenfelder sichtbar sind. Dies wird in Abbildung 3.6(a) deutlich. Es ist zu erkennen, dass in den unbedruckten

Bereichen eine große Zahl an Nanosäulen zu finden ist. Das p-GaN-Substrat bietet aufgrund der Rauigkeit und der passenden Kristallstruktur selbst viele Wachstumskeime. In Bereichen, die mit Keimlösung bedruckt sind, ist die Säulenanzahldichte höher und die Säulen sind senkrecht zur Substratoberfläche ausgerichtet, daher bleibt dieser Bereich als Muster sichtbar. Für eine Anwendung ist es meistens notwendig, die unbedruckten Bereiche frei von Nanosäulen zu haben. Dafür muss das Wachstum an den unbedruckten Bereichen unterdrückt werden. Im Fall von p-GaN konnte dies erreicht werden, indem eine circa 20 nm dicke Polymerschicht (PEDOT:PSS⁴) vor dem Druckvorgang aufgebracht wurde. In der Aufnahme 3.6(b) ist ein gedruckter Punkt auf solch einem Substrat nach dem hydrothermalen Wachstum abgebildet. Es sind deutlich weniger Nanosäulen in dem unbedruckten Bereich zu erkennen. Die Polymerschicht hemmt offensichtlich das Wachstum. Jedoch wird das Wachstum in den nicht bedruckten Bereichen nicht völlig unterdrückt; es sind dort noch vereinzelte Säulen zu erkennen. In Abbildung 3.6(c) ist eine größere, gedruckte Struktur auf einem mit einer Polymerschicht modifizierten p-GaN-Substrat zu sehen. Es wurde versucht, die Buchstaben „AP“ durch die aufgedruckten Punkte darzustellen. Das gezielte Aufbringen von Keimen auf ein Substrat verdeutlicht besonders anschaulich die Notwendigkeit von Nukleationszentren für das hydrothermale Wachstum. Die vorgestellte Technik, mit Hilfe eines Droplet-Spotters gezielt Keimlösung aufzubringen, wird in Kapitel 4 zur Herstellung mikrostrukturierter Leuchtdioden auf Basis von p-dotierten GaN verwendet.

3.4 Fazit

In diesem Kapitel wurde erläutert, wie das hydrothermale Wachstum abläuft und welche Wachstumsparameter verändert werden können, um Nanosäulen mit bestimmten Eigenschaften zu synthetisieren. Dieses Wissen wird benötigt, um eine auf die jeweilige Anwendung optimierte Nanosäulengeometrie herstellen zu können, zum Beispiel für Leuchtdioden (Kapitel 4) oder für Hybridsolarzellen (Kapitel 5). Zudem wurde der Einfluss von Wachstumskeimen auf das hydrothermale Wachstum dargestellt. Eine Strukturierung der Nanosäulenfelder kann erreicht werden, indem lokal Keime aufgebracht werden, die das gewünschte Muster aufweisen. Das gezielte Aufbringen von Keimen wird mit Hilfe eines Femtoliterdruckers realisiert. Sowohl auf Silizium- als auch auf Galliumnitrid-Substraten können Teststrukturen hergestellt werden. Wie oben diskutiert, gibt es auch andere Ansätze, um Nanosäulenfelder zu strukturieren, wie beispielsweise das Aufstempeln von Molekülen, die das Wachstum von ZnO lokal unterdrücken, oder wie die photolithographische Strukturierung nach

⁴PEDOT:PSS ist die Abkürzung für eine Mischung aus poly(3,4-ethylenedioxythiophene) und poly-(styrenesulfonate).

dem Wachstum. Verglichen mit diesen Verfahren hat das in dieser Arbeit vorgestellte serielle Druckverfahren eine geringere Auflösung. Es hat jedoch den Vorteil, dass – ohne aufwendiges Herstellen von Stempeln oder Masken – verschiedene Strukturen schnell hergestellt werden können. Prinzipiell lassen sich mit dem vorgestellten Verfahren beliebige Substrate bedrucken; unter Umständen muss jedoch vor dem Bedrucken eine Schicht aufgebracht werden, die das Wachstum hemmt.

Kapitel 4

Mikrostrukturierte Leuchtdioden

In diesem Kapitel wird eine potentielle Anwendung der in Kapitel 3.3 präsentierten Strukturierungsmethode von ZnO-Säulenfeldern vorgestellt: die Herstellung mikrostrukturierter Leuchtdioden (LED¹) auf Galliumnitrid. Die Strukturierungstechnik kann dazu verwendet werden, Leuchtdioden an beliebigen Orten auf dem Substrat zu platzieren und somit beispielsweise ein Pixelarray eines Displays zu erzeugen. Vor allem für Anwendungen mit einer hohen Flexibilität und geringer Stückzahl, wie das Erstellen eines Prototyps, kann diese Drucktechnik interessant sein.

Mit Magnesium p-dotiertes Galliumnitrid eignet sich besonders, um in Kombination mit ZnO-Nanosäulen einen p-n-Übergang zu bilden, da beide Halbleiter eine ähnliche Gitterkonstante aufweisen² und beide in Wurtzitstruktur vorliegen. Daher können auf GaN ZnO-Säulen mit geringer Verspannung und somit mit potentiell hoher Kristallqualität synthetisiert werden. In der Literatur sind mehrere Berichte zu finden, bei denen ein solcher p-n-Übergang realisiert wurde und Elektrolumineszenz im blauen bis ultravioletten Spektralbereich gemessen wurde [56, 57, 58, 59]. Die Verwendung von Nanosäulen innerhalb eines Heteroübergangs kann mehrere Vorteile gegenüber einer planaren Schichtfolge haben. Zunächst kann die Lichtextraktion aus einer LED über die Säulen verbessert werden, indem die Säulen als Streuzentren oder als Wellenleiter fungieren [60, 61, 58]. Zudem ermöglicht die sehr geringe Kontaktfläche zwischen den beiden Halbleitern die Synthese einkristalliner Nanosäulen und somit eine Reduzierung der nicht strahlenden Rekombination [58].

Die Verwendung von Nanosäulenfelder in einer LED kann somit entweder passiver Art sein, also beispielsweise zur verbesserten Auskopplung des Lichtes aus einer Schicht mit hohem Brechungsindex dienen, oder aktiv sein, also eine Komponente des p-n-Übergangs sein. Beide Möglichkeiten werden im Folgenden experimen-

¹Abkürzung des englischen Begriffs *Light-Emitting Diode*.

²Gitterfehlanpassung $f = \frac{a_{\text{ZnO}} + a_{\text{GaN}}}{2a_{\text{ZnO}}} = 2,52\%$.

tell umgesetzt und untersucht. Im Kapitel 4.1 wird die Auskopplung von Licht aus Schichten mit hohem Brechungsindex diskutiert und es wird demonstriert, wie mikrostrukturierte Säulenfelder dabei helfen können Wellenleitermoden auszukoppeln. Kapitel 4.2 gibt eine Einführung in die Funktionsweise eines p-n-Übergangs einer Leuchtdiode und erklärt, wie die Strom-Spannungs-Kennlinie eines solchen Bauteiles beschrieben werden kann. In Kapitel 4.3 wird die Herstellung mikrostrukturierter Leuchtdioden auf GaN präsentiert, gefolgt von der elektrischen und optischen Charakterisierung dieser Bauteile im Kapitel 4.4.

4.1 Lichtauskopplung aus Schichten mit hohem Brechungsindex

Im Folgenden soll gezeigt werden, dass die Auskopplung von Licht aus einer Schicht, die einen hohen Brechungsindexkontrast zum umgebenden Medium aufweist, durch Totalreflexion begrenzt wird. Dazu wird zuerst die Lichtbrechung an einer Grenzfläche zweier dielektrischer Medien erläutert und anschließend die Bedingungen diskutiert unter denen Totalreflexion auftritt.

Die Totalreflexion limitiert auch die Photonenauskopplung aus planaren Halbleiterschichten in Leuchtdioden [62]. In der Literatur gibt es Berichte, die zeigen, dass Zinkoxid-Nanosäulen auf GaN-LEDs die Lichtauskopplung verbessern und damit die Intensität der LED erhöhen. Am Ende dieses Kapitels wird experimentell demonstriert, dass strukturierte Nansosäulenfelder verwendet werden können um Wellenleitermoden, die durch Totalreflexion im Substrat geführt werden, gezielt an bestimmten Orten auf der Probe auszukoppeln.

Brechungsgesetz und Totalreflexion

Im Rahmen der Strahlenoptik kann der Übergang eines Lichtstrahls von einem dielektrischen Medium mit Brechungsindex n_1 in ein Dielektrikum mit Brechungsindex n_2 durch das Snelliussche-Brechungsgesetz wiedergegeben werden [63]:

$$n_1 \cdot \sin \Theta_1 = n_2 \cdot \sin \Theta_2 \quad (4.1)$$

Hierbei ist n_1 und n_2 der Brechungsindex der ersten beziehungsweise der zweiten Schicht, Θ_1 der Winkel zum Lot, mit dem das Licht auf die Grenzfläche zwischen den zwei Medien trifft; Θ_2 der Winkel mit dem der Strahl im zweiten Medium propagiert. Aus der Gleichung 4.1 folgt, dass ein Lichtstrahl, der in einem Dielektrikum mit höherem Brechungsindex als das umgebende Medium propagiert, vom Lot weg gebrochen wird ($\Theta_2 > \Theta_1$). Für Winkel größer eines sogenannten kritischen Winkels

Θ_c kann der Lichtstrahl nicht mehr aus dem Dielektrikum mit hohem Brechungsindex gelangen; es findet **Totalreflexion** statt. Dies ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Dieser kritische Winkel ergibt sich aus der folgenden Relation [63]:

$$\frac{n_1}{n_2} \sin(\Theta_c) = 1 \quad (4.2)$$

Strahlen mit $\Theta_1 < \Theta_c$ können aus der Schicht herausgelangen. Der über diese Winkelbedingung definierte Kegel wird als *escape cone* bezeichnet, siehe Abb. 4.1.

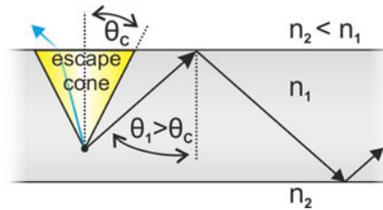


Abbildung 4.1: Totalreflexion in einer planaren Schicht mit hohem Brechungsindex n_1 . Für Winkel $\Theta_1 < \Theta_c$ kann Licht aus der Schicht gelangen. Der so definierte Kegel wird als *escape cone* bezeichnet. Für den Fall $\Theta_1 > \Theta_c$ tritt Totalreflexion auf.

Wird der Brechungsindexkontrast n_1/n_2 groß, wird der kritische Winkel Θ_c immer kleiner und der Winkelbereich schrumpft, mit dem Licht aus dem Medium herausgelangen kann. Diese Tatsache ist für Leuchtdioden mit Halbleiterschichten mit großem Brechungsindex von Bedeutung, da nur ein Bruchteil der in der Schicht erzeugten Photonen einen Wellenvektor innerhalb dieses Winkelbereichs hat und somit die Schicht – und damit die LED – verlassen kann. Photonen, die unter größerem Winkel auftreffen, werden über Totalreflexion in der Schicht gehalten und bilden Wellenleitermoden. Die Totalreflexion limitiert in einer planaren Schichtgeometrie also die Effizienz einer Leuchtdiode. Zur Veranschaulichung ist in Tabelle 4.1 der kritische Winkel Θ_c für ein GaN-Substrat mit verschiedenen, aufgetragenen Schichten aufgelistet. Aus diesem Winkel kann der Raumwinkel berechnet werden, in dem Photonen die GaN-Schicht verlassen können. In der letzten Spalte ist dieser Raumwinkel dann anteilig zum Halbraum 2π angegeben. Ist die Verteilung der Wellenvektorrichtung isotrop und werden Streuprozesse und Absorption innerhalb der Schicht vernachlässigt, können bei einer GaN-Luft-Grenzfläche nur 8,5% der Photonen aus der GaN-Schicht in den Halbraum darüber gelangen. Wird der Brechungsindexkontrast durch das Aufbringen einer ZnO-Schicht verringert, sind es bereits knapp 47% der Photonen.

Kombination	n_1	n_2	Θ_c	Raumwinkel [sr]	anteilig
GaN - Luft	2,48	1,00	23,8°	0,53	8,5%
GaN - Polymer	2,48	1,50	37,2°	1,28	20,4%
GaN - ZnO	2,48	2,10	57,8°	2,93	46,7%

Tabelle 4.1: Kritischer Winkel Θ_c für verschiedene planare Schichtkombinationen (Wellenlänge $\lambda=450$ nm). Der Winkelbereich, unter dem Photonen auf die Grenzfläche auftreffen müssen, um ins optisch dünnere Medium zu gelangen, ist in einen Raumwinkel umgerechnet (fünfte Spalte). Um eine anschauliche Größe zu haben, ist der Raumwinkel ins Verhältnis zum Halbraum (2π) gesetzt (letzte Spalte). Der hohe Brechungsindexkontrast n_1/n_2 limitiert die Auskopplung aus der Schicht mit hohem Brechungsindex. Die Werte der Brechungsindizes stammen aus den Quellen [64, 65].

Auskopplung mit ZnO-Nanosäulen

Um die Auskopplung aus GaN-Leuchtdioden zu verbessern, kann beispielsweise ein ZnO-Nanosäulenfeld aufgebracht werden. Wie in Tabelle 4.1 gezeigt, hat ZnO einen leicht kleineren Brechungsindex als GaN und verringert somit die Totalreflexion an der Grenzfläche GaN-ZnO. Die Photonen müssen in einem zweiten Schritt aus dem ZnO herauskommen. Dies wird durch die ZnO-Nanostruktur erleichtert, da diese das Licht stark streut und somit die Propagationsrichtung des Lichtes verändert [66]. Die Oberfläche ist nicht planar, sondern rau, das bedeutet, dass Oberflächen mit unterschiedlicher Orientierung vorliegen. Dies reduziert die Totalreflexion deutlich.

In der Literatur gibt es einige Bericht, bei denen ZnO-Nanosäulen eingesetzt werden, um die Lichtauskopplung aus GaN-LEDs zu verbessern. Durch Nanosäulen wurde die durch die LED emittierte Lichtleistung um 46% bis 100% erhöht [60, 61, 67, 68]. Im Folgenden soll demonstriert werden, wie mit strukturierten Nanosäulenfeldern die Auskopplung aus GaN gezielt erhöht werden kann. Mit dem im vorherigen Kapitel präsentierten Droplet-Spotter werden auf einem GaN-Substrat verschiedene Keimstrukturen aufgedruckt. Während des darauffolgenden hydrothermalen Wachstumsschrittes entstehen bevorzugt Nanosäulen an den bedruckten Stellen, wie im Lichtmikroskopbild 4.2(a) zu sehen ist. Um Moden zu erzeugen, die über Totalreflexion in dem Substrat geführt werden, wurde der im Bildteil (b) skizzierte Aufbau verwendet. Eine diffuse Beleuchtung der Substratseitenfläche wie in (b) wurde erreicht, indem der Strahl einer InGaN-Laserdiode (405 nm) in eine Dispersion von ZnO-Nanopartikel gelenkt wurde, in welcher dieser stark gestreut wird und somit eine diffuse Strahlung erzeugt. Durch eine Abschirmung wird zudem verhindert, dass diffuses Licht auf die Ober- oder Unterseite des Substrats gelangt. Das Substrat wird wieder mit dem Lichtmikroskop abgebildet (diesmal ohne Mikroskopbeleuchtung). Mit der an das Mikroskop angeschlossenen *charge-coupled device* (CCD) kann das in (c) gezeigte Farbbild aufgenommen werden. Das mit dem Droplet-Spotter erstellte

Muster in Bildteil (a) und die Intensitätsverteilung in (c) gleichen sich. Die synthetisierten Nanosäulenfelder koppeln (wie in (b) skizziert) also effizient die durch Totalreflexion im GaN gefangenen Moden aus. Um ein Maß für die Auskopplung zu erhalten, ist im Graph (d) ein geglättetes Intensitätsprofil entlang der in (c) eingezeichneten, roten, gestrichelten Linie gezeigt. Die Intensitätsmaxima an der Position der Nanosäulenfelder sind deutlich zu erkennen. Das Verhältnis aus durchschnittlichem Signal an den Maxima und dem Hintergrund ist 6,3:1. Eine gewisse Abstrahlung ist auch an den nicht-bedruckten Stellen auf dem Substrat zu erwarten und wird auch beobachtet, da sowohl das GaN-Substrat eine Rauigkeit aufweist, als auch einzelne ZnO-Nanosäulen auf den unbedruckten Stellen zu finden sind (graue Musterung in Bildteil (a)), die einen Teil des Lichtes auskoppeln.

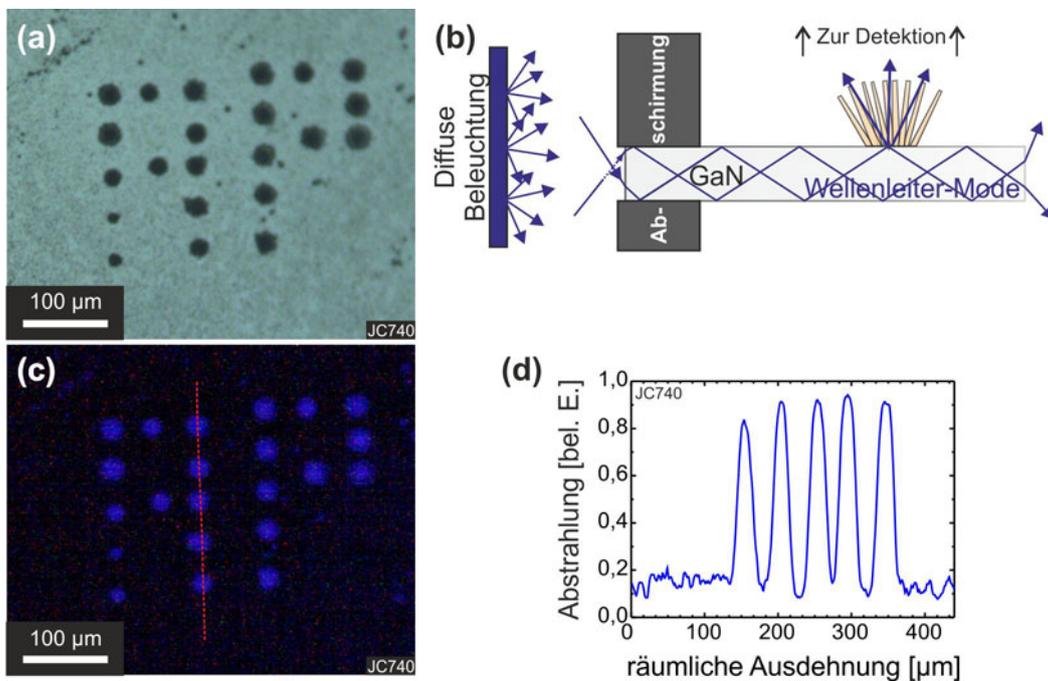


Abbildung 4.2: Demonstration der verbesserten Lichtauskopplung aus GaN durch aufgewachsene ZnO-Nanosäulen. (a) Lichtmikroskopaufnahme der erstellten Struktur aus ZnO-Säulen auf GaN. (b) Schematischer Querschnitt des experimentellen Aufbaus zur Demonstration der Auskopplung. Durch eine diffuse Lichtquelle wird die Kante eines GaN/Saphir-Substrats beleuchtet und darin geführte Moden werden erzeugt. (c) Lichtmikroskopaufnahme (RGB-Bild) der gleichen Struktur wie in (a). Der in (b) skizzierte Messaufbau wurde verwendet. (d) geglättetes Profil der Abstrahlung an der in (c) mit der roten Linie markierten Position. Es ist deutlich zu sehen, dass an den Positionen mit ZnO-Nanofeldern das Licht aus dem GaN ausgekoppelt wird.

Mit dem Droplet-Spotter strukturierte ZnO-Nanosäulenfelder lassen sich also prin-

ziell nutzen, um gezielt an bestimmten Orten auf dem Substrat Wellenleitermoden auszukoppeln. Es wurde nicht direkt gezeigt, dass diese Nanosäulenfelder auch die Gesamtintensität einer LED erhöhen. Wellenleitermoden werden besser ausgekoppelt, aber eine mögliche Absorption durch die Nanosäulenschicht kann nicht ausgeschlossen werden. Im Hinblick auf die in der Literatur veröffentlichten Ergebnisse [60, 61] ist jedoch zu erwarten, dass die mikrostrukturierten Felder die emittierte Gesamtintensität erhöhen, wenn sie auf einer GaN-LED aufgebracht werden.

4.2 Funktionsweise einer Leuchtdiode

Eine Leuchtdiode ist ein Halbleiterbauelement, das elektrischen Strom in Licht umwandelt. Dieses Bauelement basiert auf einem p-dotierten Halbleiter, der in Kontakt mit einem n-dotierten Halbleiter ist und einen sogenannten p-n-Übergang bildet. Im Folgenden wird erläutert, wie dieser p-n-Übergang als Leuchtdiode verwendet werden kann und wie deren Strom-Spannungs-Kennlinie beschrieben wird.

Bandverlauf ohne und mit angelegter Spannung

In Abbildung 4.3 ist der energetische Verlauf des Leitungsbandes (E_{CB}) und des Valenzbandes (E_{VB}) an einem p-n-Übergang schematisch dargestellt. Im p-dotierten Halbleiter (rechts) ist durch die Dotierung die Lochkonzentration hoch; im n-dotierten Halbleiter hingegen die Elektronenkonzentration. Liegt keine Spannung an (Bildteil (a)), diffundieren daher Löcher aus dem p-Halbleiter in den n-dotierten Halbleiter und rekombinieren dort. Analog bildet sich ein Diffusionsstrom von Elektronen vom n- in den p-Halbleiter. Durch diese beiden Diffusionsströme und der anschließenden Rekombination der Ladungsträger kommt es im Bereich der Grenzschicht der beiden Halbleiter zur Verarmung an freien Ladungsträgern. Die Breite dieser sogenannten Verarmungszone ist in 4.3(a) mit W_D gekennzeichnet (D für englisch *depletion*). Zurück in der Verarmungszone bleiben ionisierte Donator- und Akzeptoratomkerne im n-beziehungsweise p-Halbleiter. Durch diese immobilen, geladenen Atome entsteht eine Potentialdifferenz V_D , mit der ein elektrisches Feld verbunden ist. Dieses elektrische Feld erzeugt einen Feldstrom, der entgegengesetzt dem Diffusionsstrom gerichtet ist und diesen im thermodynamischen Gleichgewicht kompensiert. Durch diese Prozesse bildet sich in den zwei Halbleitern ein gemeinsames Fermienergielevel E_F aus.

Wird eine Spannung in Vorwärtsrichtung angelegt, verschieben sich Leitungs- und Valenzbänder der zwei Halbleiter zueinander, wie in Abbildung 4.3(b) gezeigt. Die energetische Verteilung der Ladungsträger wird nun getrennt im p- beziehungsweise

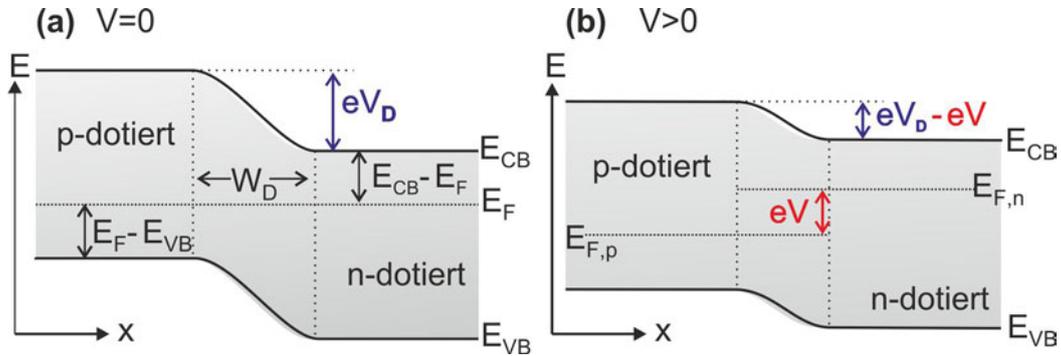


Abbildung 4.3: Schematischer Bandverlauf bei einem p-n-Übergang ohne Spannung $V=0$ (a) und mit Spannung in Durchlassrichtung $V>0$ (b). Durch die Diffusion der jeweiligen Majoritätsladungsträger entsteht im Bereich des Übergangs eine Verarmungszone mit der Breite W_D . Durch die geladenen, immobilen Ionen ergibt sich eine Potentialdifferenz V_D . Liegt eine Spannung $V>0$ an, Bildteil (b), verringert sich die Potentialdifferenz, die die Elektronen im Leitungsband des n-Halbleiters überwinden müssen, um in das Leitungsband im p-Halbleiter zu gelangen. Die Elektronen dort können strahlend mit einem Loch rekombinieren und somit Licht erzeugen. Graphik basiert auf Ref. [62].

n-Halbleiter durch das Quasiferminiveau E_{Fp} und E_{Fn} beschrieben. Durch die Verschiebung der Bänder aufgrund der angelegten Spannung ist die Potentialdifferenz geringer geworden, die Elektronen im Leitungsband des n-Halbleiters überwinden müssen, um in das Leitungsband des p-Halbleiters zu gelangen. Mit steigender Spannung V gelangen so immer mehr Elektronen in das Leitungsband des p-Halbleiters und können mit Löchern aus dem Valenzband rekombinieren. Eine analoge Argumentation gilt für die Löcher. Bei der Rekombination eines Elektrons mit einem Loch kann die freiwerdende Energie in Form eines Photons emittiert werden. Durch diesen Prozess entsteht unter Vorwärtspolung Licht an einem p-n-Übergang.

Strom-Spannungs-Kennlinie

Leuchtdioden können elektrisch charakterisiert werden, indem die Abhängigkeit des Stromflusses I von der angelegten Spannung V aufgenommen wird. Diese sogenannte Strom-Spannungs-Kennlinie kann durch die Shockley-Gleichung beschrieben werden [62]:

$$I = I_S \left(e^{\frac{e \cdot V}{k_B \cdot T}} - 1 \right) \quad (4.3)$$

Hierbei ist I_S der sogenannte Sperrstrom, k_B die Boltzmann-Konstante. Bei Polung in Vorwärtsrichtung kann die Shockley-Gleichung umgeformt werden zu:

$$I = I_S' \left(e^{\frac{e \cdot (V - V_D)}{k_B \cdot T}} - 1 \right) \quad (4.4)$$

In dieser Gleichung übernimmt V_D die Rolle einer Schwellspannung. Für Spannungen größer als dieser Schwellwert steigt der Strom exponentiell an. Die Schwellspannung ist näherungsweise durch die Bandlückenenergie E_{gap} geteilt durch die Elementarladung e gegeben: $V_D \approx E_{\text{gap}}/e$.

Reale Leuchtdioden besitzen meist einen messbaren Serienwiderstand R_S und endlichen Shuntwiderstand R_P . Um experimentell gemessene Kurven besser beschreiben zu können, wird zudem häufig ein Idealitätsfaktor n_{ideal} eingeführt. In einer perfekten Diode ergibt sich $n_{\text{ideal}}=1$, bei realen Dioden ist n_{ideal} größer als eins [62]. Werden R_S , R_P und n_{ideal} berücksichtigt, ergibt sich folgende erweiterte Shockley-Gleichung [62]:

$$I = I_S \left[\exp \left(\frac{e \cdot (U - R_S)}{n_{\text{ideal}} k_B T} \right) - 1 \right] + \frac{U - I \cdot R_S}{R_P} \quad (4.5)$$

Für große Spannungen ($U \gg 0$) lässt sich aus der inversen Steigung der Serienwiderstand R_S bestimmen. In Sperrrichtung ($U < 0$) lässt sich mit $\left(\frac{dU}{dI}\right) = R_S + R_P$ der Parallelwiderstand berechnen [69].

4.3 Herstellung mikrostrukturierter Leuchtdioden auf Galliumnitrid

In diesem Kapitel soll erläutert werden, wie mikrostrukturierte Leuchtdioden hergestellt werden können, die auf p-dotiertem Galliumnitrid und auf mit dem Droplet-Spotter strukturierten ZnO-Nanosäulenfelder basieren. Ein p-n-Übergang wird zwischen dem p-dotierten GaN-Substrat und den intrinsisch n-dotierten Zinkoxid-Säulen erreicht. Die im Kapitel 4.1 diskutierten mikrostrukturierten Substrate bilden die Grundlagen für die LED.

In Abbildung 4.4 sind die Herstellungsschritte schematisch dargestellt. Im ersten Schritt (a) werden - wie im Kapitel 3.3 beschrieben - mit dem Droplet-Spotter an bestimmten Orten auf dem Substrat Keime aufgebracht. Als Substrat wird p-dotiertes GaN mit einer dünnen, aufgeschleuderten Polymerschicht (PEDOT:PSS) verwendet. Wie in Kapitel 3.3.2 erläutert, vermindert diese Polymerschicht das Wachstum an den nicht-bedruckten Stellen. Nach dem Drucken der Keime folgt der hydrothermale Wachstumsschritt (b), bei dem bevorzugt an den Keim-bedruckten Stellen

Zinkoxid-Nanosäulen entstehen. Um eine elektrische Isolationsschicht zu erhalten, wird nun das Polymer PMMA oder SU8³ mit einem Spincoater aufgeschleudert (Schritt (c)). Da diese Polymerschicht die ZnO-Nanosäulen bedeckt, wird sie nun in einem weiteren Prozessschritt teilweise wieder abgetragen (Abb. 4.4(d)). Hierfür wird ein Sauerstoffplasma in einem Plasmaverascher verwendet. Nachdem die Nanosäulenspitzen freigelegt sind, können diese im Schritt (e) mit einer dünnen, thermisch aufgedampften Silberschicht elektrisch kontaktiert werden. Zudem wird das GaN an einer unbedeckten Stelle mit dem Metall bedampft, um einen elektrischen Kontakt zum Substrat zu bieten. Üblicherweise wird GaN mit einer Legierung aus Gold und Titan kontaktiert, um einen möglichst niederohmigen Kontakt zu erhalten. Der Einfachheit halber wurde dies für die Demonstrationsleuchtdioden nicht gemacht, da der verwendete Silberkontakt einen ausreichend guten elektrischen Kontakt ergibt. Als letztes werden die Silberpads mit einem Draht elektrisch verbunden. Das Bauteil ist nun fertiggestellt und kann getestet werden. Weitere technische Details der Herstellung und die Eigenschaften der verwendeten Materialien können in Referenz [70] gefunden werden. Die elektrische und optische Charakterisierung wird im nächsten Kapitel behandelt.

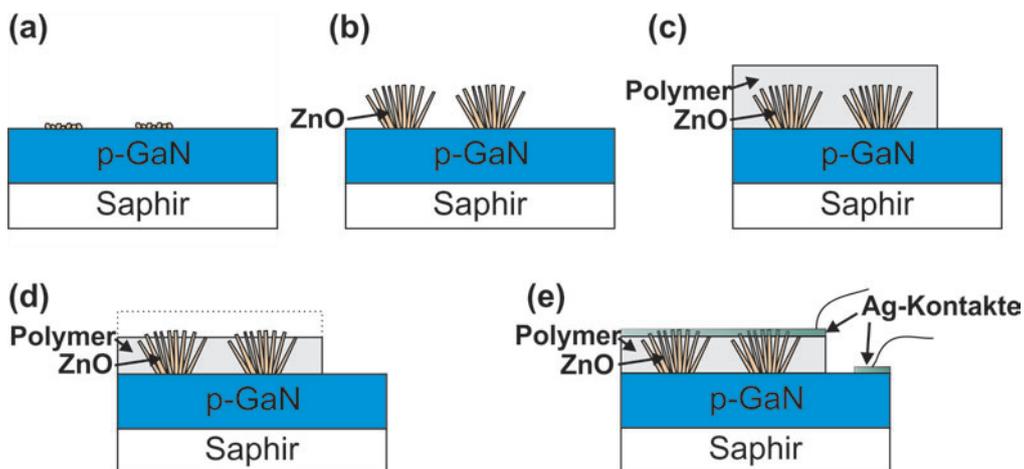


Abbildung 4.4: Herstellungsschritte einer mikrostrukturierten Leuchtdiode. (a) Gezieltes Aufbringen der Keime mit dem Droplet-Spotter. (b) Hydrothermales Wachstum der ZnO-Nanosäulen. (c) Aufbringen einer Polymerschicht als elektrische Isolationsschicht mit einer Lackschleuder. (d) Freilegen der ZnO-Nanosäulen durch Abtragen der Polymerschicht mit einem Plasmaverascher. (e) Aufdampfen der Silberelektroden und elektrische Kontaktierung.

³PMMA: Polymethylmethacrylat, SU8: Fotolack der Firma Microchem Corp.

4.4 Elektrische und optische Charakterisierung

Nach dem in Kapitel 4.3 vorgestellten Verfahren wurden zahlreiche mikrostrukturierte Leuchtdioden hergestellt. Diese werden im Folgenden anhand Strom-Spannungskennlinien und Elektrolumineszenzspektren charakterisiert.

Strom-Spannungs-Charakteristik

Strom-Spannungskennlinien der hergestellten Bauteile wurden mit Hilfe eines *Keithley Sourcemeter 2400* aufgenommen. Abbildung 4.5 zeigt eine typische Kennlinie. Diese weist ein diodenartiges Verhalten auf. Bis zu einem Spannungswert von ungefähr 3 V in Durchlassrichtung fließt nur ein sehr geringer Strom, für höhere Spannung steigt der Stromfluss stark an. Aus der inversen Steigung in dem fast linearen Bereich bei großen Spannungswerten (> 6 V) lässt sich ein Serienwiderstand $R_S=12$ k Ω errechnen (siehe Kapitel 4.2). Dieser hohe Wert rührt wahrscheinlich von großen Kontaktwiderständen - vor allem vom GaN-Ag-Kontakt - und dem hohen Flächenwiderstand des GaN her. Wie in Kapitel 4.2 beschrieben, lässt sich aus der Steigung in Sperrichtung der Parallelwiderstand berechnen; dieser ergibt sich zu $R_P=210$ M Ω . Die Strom-Spannungskennlinie lässt sich mit diesen Werten jedoch nicht zufriedenstellend mit der Shockley-Gleichung 4.3 oder 4.5 beschreiben. Möglicherweise ergibt sich durch nicht ohmsche Kontakte eine komplexere funktionelle Strom-Spannungs-Abhängigkeit. Die Leuchtdiode emittiert Licht ab einer Vorwärts-

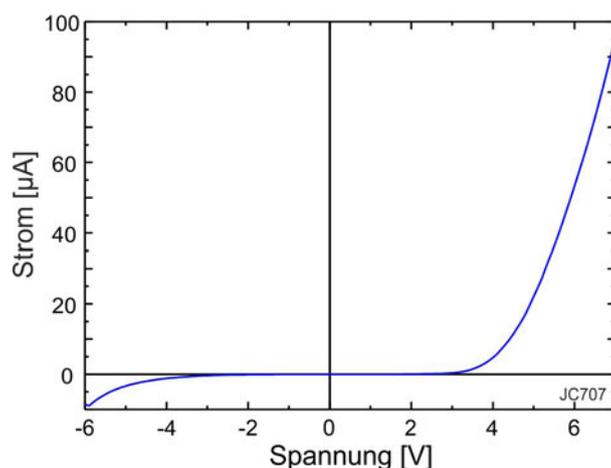


Abbildung 4.5: Strom-Spannungskennlinie einer GaN-ZnO-Leuchtdiode. Die Kennlinie zeigt ein Dioden-ähnliches Verhalten. Es fließt nur ein geringer Strom durch das Bauteil. Aus der Steigung für $U > 5,5$ V ergibt sich ein hoher Serienwiderstand $R_S=12$ k Ω . Ab einer Spannung von $U=4,5$ V beginnt die LED zu leuchten.

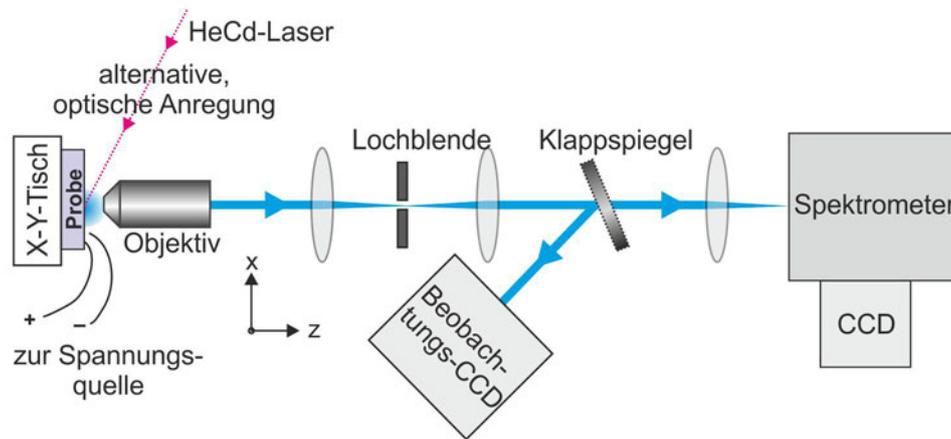


Abbildung 4.6: Aufbau zur Untersuchung der Photo- und Elektrolumineszenz. Die Probe ist über eine X-Y-Verschiebeeinheit relativ zum Detektionsaufbau verschiebbar. Dadurch können einzelne ZnO-Säulenfelder angefahren werden und über das Objektiv vergrößert auf der Beobachtungs-CCD abgebildet werden. Wird der Klappspiegel umgeklappt, kann das Lumineszenzsignal mit einem Spektrometer untersucht werden. Sowohl optische als auch elektrische Anregung ist möglich.

spannung von circa 4,5 V. Das ist, verglichen mit Literaturwerten, ein recht geringer Wert. Für das GaN/ZnO-Säulen-System sind Werte von 4,4 V [58], 6 V [71] und 13 V [72] für die Spannung veröffentlicht, bei der die LED zu leuchten beginnt. Die gemessene Schwellspannung von 4,5 V liegt geringfügig höher als aufgrund der Bandlücke zu erwarten ist und zwar $V_D \approx E_{\text{gap}}/e = 3,4 \text{ V}$ (siehe auch Kapitel 4.2).

Ortsaufgelöste Elektrolumineszenz

Um die Elektrolumineszenz (EL) der Proben ortsaufgelöst zu untersuchen, wurde der in Abbildung 4.6 skizzierte Aufbau verwendet. Über die Position eines Klappspiegels wird gesteuert, ob das Signal auf den Eingangspalt eines Spektrometers trifft, oder ob aus dem Signal ein Bild auf einer CCD erzeugt wird. Mit einem Mikroskopobjektiv wird zudem die Probe stark vergrößert. Die Probe ist auf einer motorisierten X-Y-Verschiebeeinheit montiert und kann so in einer Ebene senkrecht zur Detektionsachse verfahren werden. Um einen bestimmten Bereich der Probe zu selektieren, kann außerdem eine Lochblende geöffnet oder weiter geschlossen werden. Neben der elektrischen Anregung ist auch die optische Anregung mit einem Helium-Cadmium-Laser (HeCd) bei einer Wellenlänge von $\lambda=325 \text{ nm}$ möglich.

Abbildung 4.7(a) zeigt mit der CCD aufgenommene Bilder einer Probe. Die mit *off* markierten Bilder sind ohne angelegte Spannung mit externer Beleuchtung aufge-

nommen. Die Bilder mit der Aufschrift *on* wurden mit eingeschalteter Stromquelle und ohne externe Beleuchtung aufgezeichnet; es ist allein die Elektrolumineszenz der Probe zu sehen. Für die Aufnahmen wurde jeweils die Position eines ZnO-Nanosäulenfeldes angefahren. In der oberen Zeile der Bildzusammenstellung in Abb. 4.7(a) ist ein Säulenfeld zu sehen, das die Form eines Rings hat. Nur in den dunklen Bereichen im Bild sind dichtgewachsene Nanosäulen zu finden. Die außergewöhnliche Form rührt daher, dass beim Drucken und anschließendem Trocknen der Lösung die Keime sich nur im äußeren Bereich des Tropfens abgelagert haben, der sogenannte Kaffeerandeffekt [73, 74]. Beim Vergleich von *off*- und *on*-Bild fällt jeweils die strukturelle Ähnlichkeit auf. Nur in den zuvor bedruckten Stellen, an denen viele Nanosäulen zu finden sind, kann eine deutliche, blaue Lumineszenz beobachtet werden. Bei dem Nanosäulenfeld mit der Kaffeerand-Struktur fällt diese Übereinstimmung besonders gut ins Auge. In der unteren Zeile der Abbildung 4.7(a) ist ein weiteres ZnO-Nanosäulenfeld abgebildet, das eine runde Form aufweist. Auch hier kann die Ähnlichkeit zwischen Form des Nanosäulenfeldes und der Elektrolumineszenz deutlich gesehen werden. Die Maßstabsleiste ist 20 μm groß.

Durch selektives Drucken der Keimlösung können also mit den in Abschnitt 4.3 beschriebenen Prozessschritten an beliebigen Probenorten gezielt funktionsfähige Leuchtdioden hergestellt werden.

Im rechten Bildteil der Abbildung 4.7 ist die spektral integrierte Elektrolumines-

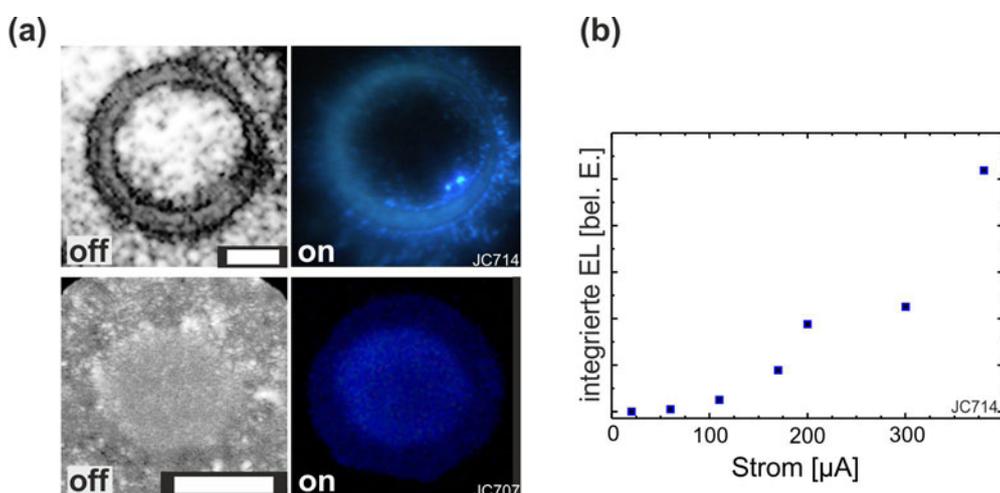


Abbildung 4.7: (a) Optische Aufnahme zweier mikrostrukturierter Leuchtdioden mit externer Beleuchtung (*off*) und ohne externe Beleuchtung mit eingeschalteter Stromversorgung (*on*). Maßstab 20 μm . (b) Integriertes Elektrolumineszenzsignal gegen den Strom aufgetragen, der durch das Bauteil fließt. Ab einer Spannung von 4,5 V bzw. einem Strom von 17 μA beginnt die LED zu leuchten. Für größere Stromstärken steigt das integrierte EL-Signal an und geht in dem getesteten Bereich nicht in Sättigung.

zenz gegen den Strom aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass ab einem Strom von etwa $17\ \mu\text{A}$ ein Elektrolumineszenzsignal messbar ist. In dem gemessenen Bereich bis $375\ \mu\text{A}$ steigt das integrierte EL-Signal stark an. Es ist keine Sättigung erkennbar. Um die Probe jedoch nicht irreversibel zu schädigen, wurde diese nicht bei höheren Stromstärken getestet.

Das Elektrolumineszenzspektrum

Mit Hilfe des gleichen Aufbaus wie in Abbildung 4.6 wurde das Elektrolumineszenzsignal einer mikrostrukturierten LED spektral aufgenommen. In Abbildung 4.8 ist das Emissionsspektrum der Leuchtdiode (schwarze Linie) bei Betrieb mit 16 V in Durchlassrichtung in logarithmischer Auftragung dargestellt. Es ist eine relativ breitbandige Emission zu beobachten, die im blauen Spektralbereich konzentriert ist und ihr Maximum bei 454 nm besitzt.

Um zu untersuchen, in welcher Schicht des Bauteiles die beobachtete strahlende Rekombination stattfindet, wurden Photolumineszenzspektren von den einzelnen Komponenten der LED aufgenommen. Dafür wurde ebenfalls der in Abbildung 4.6 dargestellte Aufbau eingesetzt. Zur Anregung wurde die 325 nm-Linie eines HeCd-Lasers verwendet. Um Elektro- und Photolumineszenz vergleichen zu können, ist in Abbildung 4.8 das PL-Spektrum bei Zimmertemperatur von p-dotiertem GaN (blaue Linie) und hydrothermal gewachsenen ZnO-Säulen (rote Linie) eingezeichnet. Die hydrothermalen ZnO-Säulen weisen eine schwache Lumineszenz im UV-Bereich durch Bandkanten-nahe strahlende Rekombination auf. Zudem ist eine breite Bande im grün-orange-roten Spektralbereich auszumachen, die auf verschiedene Defekte zurückgeführt werden kann (siehe Kapitel ZnO 2.3). Im Bereich des Elektrolumineszenzmaximums emittieren die ZnO-Säulen nur sehr schwach. Hingegen besitzt das p-dotierte GaN ein ausgeprägtes Maximum bei 450 nm und zeigt mit der Elektrolumineszenzkurve – abgesehen von einer geringen Blauverschiebung – eine gute Übereinstimmung. Daher lässt sich folgern, dass das beobachtete Leuchten der LED überwiegend auf strahlende Rekombination in der p-GaN-Schicht zurückzuführen ist.

Das Photolumineszenzspektrum des p-GaN ist auffällig moduliert. Die Modulation kann auf Dünnschichtinterferenz zurückgeführt werden. Innerhalb der GaN-Schicht bilden sich Fabry-Perot-Moden durch Reflexion an der GaN/Luft-Grenzschicht und der GaN/Saphir-Grenzschicht aus. Die Positionen der Maxima passen zu einer Resonatorlänge, die sich für die optische Weglänge der etwa $2\ \mu\text{m}$ -dicken GaN-Schicht ergeben. Im Spektrum der ZnO-Säulen-Schicht ist kein Interferenzeffekt erkennbar, da hier ein Ensemble an unterschiedlich langen und orientierten Säulen betrachtet wird.

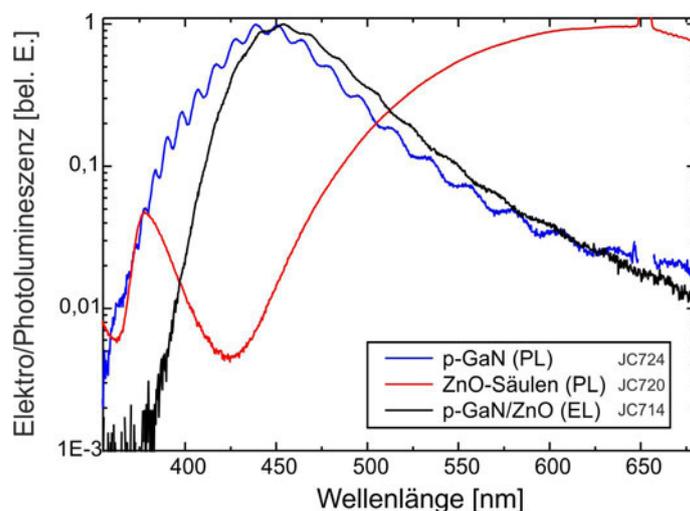


Abbildung 4.8: Photolumineszenzspektren (PL) von p-GaN und ZnO-Säulen im Vergleich zur Elektrolumineszenz (EL) der p-GaN/n-ZnO-Leuchtdiode bei +16 V. Das Elektrolumineszenzspektrum ähnelt stark dem Photolumineszenzspektrum von p-GaN. Das ZnO-PL-Spektrum weist ein Minimum am Maximum des EL-Spektrums auf. Daher wird gefolgert, dass die detektierte, strahlende Rekombination überwiegend im p-GaN stattfindet.

Im Elektrolumineszenzspektrum sind sehr schwache Modulationen zu erkennen. Diese rühren auch von der Schichtinterferenz im GaN her. Jedoch ist der Brechungsindexkontrast herabgesetzt, da es keine direkte GaN-Luft-Grenzschicht mehr gibt, sondern sich nun eine Schicht ZnO-Säulen auf dem GaN befinden. Der geringere Brechungsindexkontrast reduziert im EL-Spektrum die Schichtinterferenzeffekte.

In Abbildung 4.9 sind Elektrolumineszenzspektren einer mikrostrukturierten Leuchtdiode für verschiedene angelegte Spannungen logarithmisch abgebildet. Bei einer Polung in Sperrrichtung (-8 V) und bei einer Spannung von 4 V ist keine Lumineszenz detektierbar. Bei einer Spannung von 6 V ist bereits eine deutliche Lumineszenz feststellbar. Mit steigender Spannung steigt das Lumineszenzsignal weiter an. Zudem ist auch eine Blauverschiebung des Spektrums mit steigender Spannung sichtbar. Dieser Effekt begründet sich vermutlich auf die zunehmende Besetzung der Akzeptorniveaus im p-GaN, da bei höherer Spannung auch ein größerer Strom fließt. Die Akzeptorniveaus innerhalb der Bandlücke füllen sich mehr und mehr mit steigendem Stromfluss. Da diese Niveaus dann besetzt sind, sind nur Übergänge zu energetisch tieferliegenden Niveaus möglich und die Emissionswellenlänge wird blauverschoben. Die Beobachtung dieses Effekts ist – neben dem obigen Vergleich mit der Photolumineszenz – ein Hinweis darauf, dass die strahlende Rekombination überwiegend im p-GaN stattfindet. Die ZnO-Säulen injizieren die nötigen Elektronen ins Leitungsband des GaN. Von einer solchen Blauverschiebung mit steigender Spannung

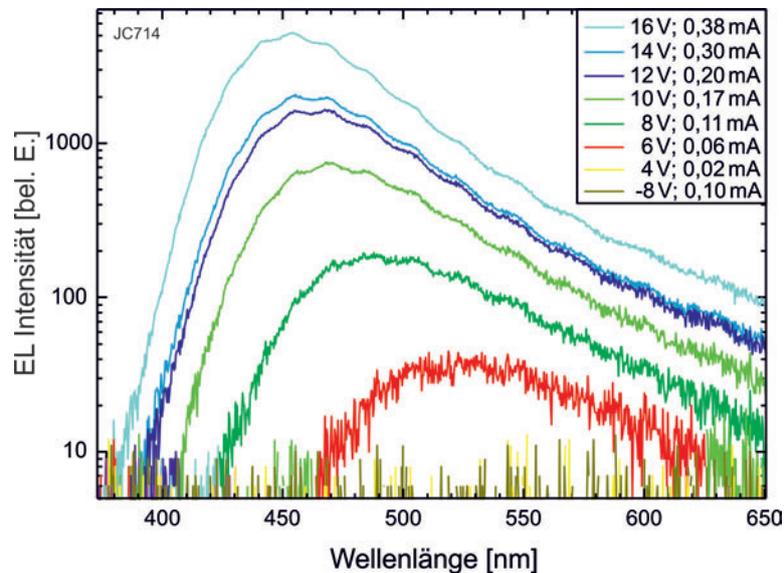


Abbildung 4.9: Elektrolumineszenzspektrum der mikrostrukturierten Leuchtdiode für verschiedene Spannungen beziehungsweise Ströme. Das Elektrolumineszenzsignal steigt stark mit zunehmendem Strom an (logarithmische Skala). Mit steigendem Strom ist eine Blauverschiebung des Spektrums sichtbar, welche auf die mit steigendem Strom zunehmende Besetzung der Lochzustände im p-GaN zurückzuführen ist. In Sperrrichtung ist keine Lumineszenz messbar.

wurde auch bereits in der Literatur berichtet [72]. Dort wurde die Verschiebung einem zunehmenden Beitrag der ZnO-Säulen zum Elektrolumineszenzsignal zugeschrieben. Dies könnte auch für das in dieser Arbeit vorgestellte System gelten. Bei Photolumineszenz-Messungen wurde jedoch auch eine Blauverschiebung mit steigender Anregungsleistung festgestellt. Diese Beobachtung spricht für die zuerst vorgestellte Erklärung.

4.5 Fazit

In diesem Kapitel wurde untersucht, inwieweit sich mikrostrukturierte Säulenfelder in Leuchtdioden einsetzen lassen. Zuerst wurde demonstriert, wie sich in einem GaN-Substrat geführte Wellenleitermoden durch aufgewachsene ZnO-Nanosäulen auskoppeln lassen. Durch das Aufdrucken von Keimen und anschließendem hydrothermalen Wachstum lässt sich dies gezielt an bestimmten Orten auf der Probe realisieren. Außerdem wurden aus mikrostrukturierten (n-leitenden) ZnO-Säulenfeldern und p-GaN erfolgreich Leuchtdioden hergestellt. Ein diodenartiges Verhalten der Strom-Spannungs-Kennlinie und eine relativ geringe Einschaltspannung von 4,5 V wurde

gemessen. Anhand orts aufgelöster Elektrolumineszenzmessungen konnte sichergestellt werden, dass die Säulenfelder Licht emittieren, und zwar in einem Wellenlängenbereich zwischen 400-550 nm. Durch einen Vergleich des Elektrolumineszenzspektrums mit Photolumineszenzspektren der einzelnen Bestandteile kann gefolgert werden, dass der überwiegende Teil der EL durch strahlende Rekombination im GaN erzeugt wird. Mit steigender Stromstärke konnte eine Blauverschiebung des Elektrolumineszenzspektrums festgestellt werden, welche auf das zunehmende Besetzen der Akzeptorniveaus im p-GaN zurückgeführt wurde.

Es ist unklar, inwieweit die Verwendung der mikrostrukturierten Leuchtdioden in einer kommerziellen Anwendung sinnvoll ist. Zum einen ist der hohe Verbrauch des relativ teuren GaN-Subtrats zu nennen, das auch in den Zwischenbereichen benötigt wird, in denen sich keine Leuchtdioden befinden. Zum anderen konnte das Säulenwachstum in den nicht bedruckten Bereichen durch die eingesetzte Organikschicht nicht völlig unterbunden werden. Folglich wachsen in Bereichen, die nicht bedruckt sind, vereinzelt Nanosäulen, die beim Aufdampfen des Ag-Kontaktes elektrisch kontaktiert werden. Diese Säulen leuchten beim Betreiben der Leuchtdioden ebenfalls und stören somit das aufgedruckte Muster. Des Weiteren müsste, um ein Pixelarray aus diesen Leuchtdioden herzustellen, das unterliegende GaN als auch der Silberkontakt in orthogonalen Leiterbahnen strukturiert sein, um gezielt einzelne Pixel ansteuern zu können. Der Einsatz eines damit verbundenen lithographischen Prozessschrittes stellt die Strukturierung mit dem Droplet-Spotter in Frage, da nun nicht mehr allein ein simpler Druckprozess zur Strukturierung ausreicht. Als letzter Punkt sei aufgeführt, dass bei den vorgestellten LEDs keine Quantenfilmstruktur verwendet wurde. Diese werden in hocheffizienten LEDs eingesetzt, um ein elektronisches *confinement* der Ladungsträger zu erreichen, welches mit einer Effizienzsteigerung verbunden ist.

Es ist somit fraglich, ob die Verwendung der Drucktechnik in einem kommerziellen Massenprodukt, wie einer LED, nützlich ist. Wie in diesem Kapitel gezeigt, ist es prinzipiell möglich funktionsfähige, mikrostrukturierte Leuchtdioden mit der Drucktechnik herzustellen. Die entwickelten, mikrostrukturierten Leuchtdioden wurden eingehend untersucht. Sie weisen eine geringe Einschaltspannung auf und zeigen eine mit dem bloßen Auge sichtbare, blau-ultraviolette Elektrolumineszenz.

Kapitel 5

Zinkoxid-Nanostrukturen in Polymer-Solarzellen

In diesem Kapitel wird die Verwendung von Zinkoxid-Nanostrukturen für Polymer-solarzellen diskutiert. Ziel dieses Ansatzes ist es dabei, die Vorteile organischer und anorganischer Halbleiter in einer Solarzelle zu kombinieren. Im Allgemeinen besitzen anorganische Halbleiter eine höhere Leitfähigkeit als organische Materialien. Daher kann durch eine anorganische Komponente der Ladungsträgertransport in einer Solarzelle verbessert werden. Zudem stehen für anorganische Materialien verschiedene Methoden zur Verfügung, um deren geometrische Form oder Morphologie gezielt zu verändern. Dies trifft insbesondere auf den anorganischen Halbleiter Zinkoxid zu. Polymere hingegen haben den Vorteil kostengünstig aus der Flüssigphase ab-scheidbar zu sein. Sie sind somit meist kompatibel mit massenproduktionstauglichen Herstellungsmethoden. Aufgrund der vielen Möglichkeiten ZnO-Nanostrukturen zu synthetisieren, gibt es bereits eine Vielzahl an Experimenten, in denen versucht wurde, Zinkoxid-Strukturen – in Kombination mit Farbstoffen oder Polymeren – in Solarzellen einzusetzen [75]. In dieser Arbeit soll untersucht werden, inwieweit der Einbau von ZnO-Nanosäulen in Polymersolarzellen den photovoltaischen Wirkungsgrad der Zelle steigern kann, wenn zudem eine massenproduktionstaugliche, organische Elektrode verwendet wird. Dafür wurde ein Verfahren entwickelt, mit dem ZnO-Nanosäulen auf eine Polymerschicht synthetisiert werden können.

Um Solarzellen quantitativ vergleichen zu können, werden in Kapitel 5.2 die photovoltaische Charakterisierung und Kennzahlen einer Solarzelle erläutert. In Kapitel 5.3 liegt der Fokus auf Polymersolarzellen – eine Untergruppe der organischen Solarzellen. Deren Aufbau und Funktionsweise werden ausführlich diskutiert, da diese auch relevant sind für die in dieser Arbeit präsentierten Hybridsolarzellen. In Un-

terkapitel 5.3.2 wird das Konzept des Bulk-Heteroübergangs für Polymersolarzellen erklärt und im darauf folgenden Kapitel 5.3.3 werden die physikalischen Prozesse erläutert, die zur Erzeugung eines Photostroms führen und die zu Rekombinationsverlusten führen können.

In Kapitel 5.4 wird gezeigt, welche Vorteile das Einbringen eines anorganischen Halbleiters in eine Polymersolarzelle haben kann. Um die im vorherigen Kapitel diskutierte Möglichkeit zu wahren, Prozessschritte einzusetzen, die ausschließlich in der Flüssigphase ablaufen, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine flüssig-prozessierbare Hybridelektrode entwickelt, welche aus einem hochleitenden Polymer und Zinkoxid besteht. Deren Herstellung und elektronenmikroskopische und optische Charakterisierung wird im Kapitel 5.4.3 präsentiert. Im letzten Kapitel, 5.4.4, wird diese Hybridelektrode in eine Polymersolarzelle eingebaut, und es werden die photovoltaischen Eigenschaften der Zelle untersucht. Zudem wird der photovoltaische Einfluss der Nanostrukturierung der ZnO-Schicht in Form von hydrothermal gewachsenen ZnO-Säulen erforscht und diskutiert.

5.1 Einführung in organische Solarzellen

Kristalline und multikristalline Siliziumsolarzellen dominieren den heutigen kommerziellen Photovoltaikmarkt mit einem Marktanteil von über 90% [8]. Die Herstellungskosten von Siliziummodulen konnten in den letzten Jahrzehnten immer weiter reduziert werden [76]. Jedoch sind Kostenersparnisse dieses Materialsystems begrenzt, da das benötigte hochreine Silizium energie- und kostenintensiv in der Herstellung ist [77]. In den letzten Jahrzehnten wurden daher zahlreiche alternative Materialsysteme und Konzepte untersucht und entwickelt. Ein interessantes und erfolgversprechendes Konzept sind hierbei organische Solarzellen. Das sind Solarzellen, in denen Kohlenstoff-basierte Halbleiter verwendet werden. Zertifizierte Laboreffizienzen von 10 % wurden kürzlich erreicht [7].

Organische Solarzellen weisen im Vergleich zu konventioneller anorganischer Silizium-basierter Photovoltaik einige herausragende Unterschiede auf. Organische Solarzellen lassen sich potentiell zu geringeren Kosten herstellen, unter der Voraussetzung, dass es günstige Synthesemethoden für die Herstellung der organischen Materialien gibt. Sie basieren auf zumeist preiswerten Ausgangsmaterialien und reichlich vorhandenen Elementen [78]. Zudem können kostengünstige Herstellungsmethoden mit hohem Durchsatz verwendet werden, wie beispielsweise Beschichtung aus der Flüssigphase, Drucken und Roll-to-Roll Verfahren. Aufgrund der hohen Absorptionskoeffizienten der verwendeten organischen Materialien werden nur dünne aktive Schichten benötigt. Somit kann die Menge an eingesetztem Material und die damit verbundenen Kosten gering gehalten werden [79]. Diese Vorteile können die Modul-

kosten auf unter 1 Euro/W_P reduzieren [9, 80].

Zudem werden bei der Herstellung organischer Solarzellen relativ energiesparende Methoden verwendet. Im Gegensatz zu Silizium ist die Kristallinität der aktiven Schicht gering, beziehungsweise die Unordnung vergleichsweise hoch. Das geringe Gewicht, die Verwendung biegsamer Substrate und die Möglichkeit, Farbe und Transparenz organischer Solarzellen einzustellen, können zudem völlig neuartige Einsatzgebiete eröffnen, wie beispielsweise die Stromversorgung mobiler Geräte oder die Integration in Gebäudekomponenten [79].

Bisher begrenzt hauptsächlich die relativ geringe Lebensdauer (Konarka Hausdachmodul: bis knapp 2 Jahre [8]) und moderate Effizienz der Module ($\eta=4,2\%$ für ein *submodule* [7]) die großskalige Kommerzialisierung organischer Solarzellen.

Organische Solarzellen werden grob in zwei Kategorien eingeteilt. Der eine Typ basiert auf „kleinen“ organischen Molekülen (Molekulargewicht¹ von 10-100 kDa [79]) - sogenannte *small molecules* - die zumeist thermisch (ko-) verdampft werden und die die aktive Schicht der Solarzelle bilden². Der zweite Typ besteht aus konjugierten Polymeren und Fullerenderivaten. Die langkettigen Polymere (100-1000 kDa [79]) lassen sich nicht thermisch verdampfen und werden aus der Lösungsmittelphase abgeschieden; sie eignen sich somit insbesondere für die Verwendung kostengünstiger Herstellungsmethoden. Dieser zweite Typ wird als **Polymersolarzelle** bezeichnet und wird ausführlich im Kapitel 5.3 in dieser Arbeit erläutert und diskutiert.

5.2 Photovoltaische Kenngrößen und deren Messverfahren

Um vergleichbare Charakterisierungsbedingungen von Solarzellen zu gewährleisten, ist es wichtig, ein genormtes Spektrum mit definierter Leistung zur Beleuchtung zu verwenden (Kapitel 5.2.1). Im folgenden Kapitel 5.2.2 wird erläutert, wie Solarzellen anhand Strom-Spannungs-Kennlinien charakterisiert werden und welche Eigenschaften daraus abgeleitet werden können.

5.2.1 Das solare Spektrum

Das solare Spektrum entspricht näherungsweise dem Emissionsspektrum eines Schwarzen Körpers bei 5780 K [82]. In Abbildung 5.1 sind das extraterrestrische Sonnen-

¹Die Einheit Dalton (Da) bezeichnet die atomare Masseneinheit u und ist in der organischen Chemie gebräuchlich.

²Es gibt auch die Möglichkeit *small molecules*-Solarzellen aus der Flüssigphase abzuscheiden [81].

spektrum (AM0) und das Spektrum aufgetragen, das sich nach dem Plankschen Strahlungsgesetz für einen 5780 K heißen Schwarzen Körper unter einem Raumwinkel von $\Omega_S=6,8 \cdot 10^{-5}$ ergibt³. Die spektrale Verteilung und Intensität, die die

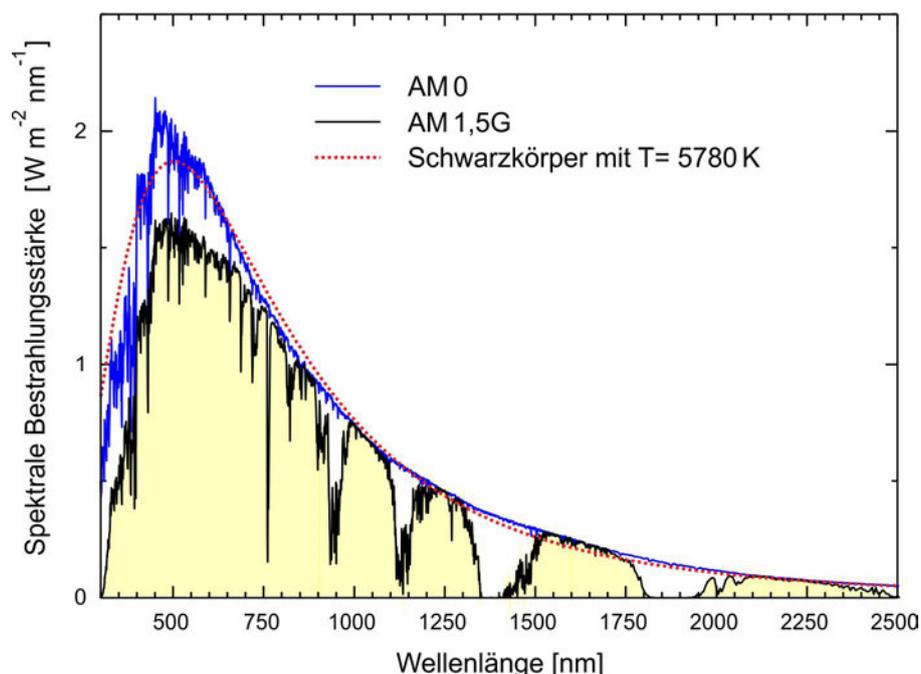


Abbildung 5.1: Solares globales AM1,5G-Spektrum nach ASTM (schwarze Linie) und extraterrestrisches Spektrum AM0 von 300-2500 nm. Das Sonnenspektrum folgt näherungsweise dem Spektrum eines Schwarzen Körpers mit der (effektiven) Temperatur von 5780 K [82] (gestrichelte, rote Linie). Das Spektrum, das die Erdoberfläche erreicht, ist hauptsächlich wegen der Absorption durch Atmosphärgase und Aerosole verändert. Das AM1,5G-Spektrum spiegelt dies wieder und wird standardmäßig als Testspektrum zur Bestimmung des photovoltaischen Wirkungsgrades von Solarzellen verwendet. Es weist eine integrierte Leistung von 1000 W/m^2 auf [4].

Erdoberfläche erreicht, ist verschieden vom AM0-Spektrum, da Aerosole und Atmosphärgase, insbesondere Wasserdampf, bestimmte Wellenlängenbereiche absorbieren und das Licht beim Durchqueren der Atmosphäre gestreut wird. Sowohl die integrierte Intensität als auch die spektrale Verteilung des terrestrischen Spektrums hängen somit stark von der Weglänge des Lichts durch die Atmosphäre ab. Um dieser Abhängigkeit Rechnung zu tragen, wird häufig der sogenannte *air mass*-Index (abgekürzt AM) verwendet. Dieser gibt an, welche Strecke (in Einheiten der Erdatmosphärendicke) das Sonnenlicht durchlaufen hat. Ein Index AM0 bezeichnet somit

³Das entspricht dem Raumwinkel, unter dem die Sonne von der Erde aus gesehen wird [4].

das extraterrestrische Spektrum, AM 1 das Spektrum, bei dem die Sonne im Zenit steht und AM 1,5 das Spektrum, bei dem die Sonne unter 48° zum Zenit einfällt. Zur standardisierten Charakterisierung von Solarzellen unter vergleichbaren Beleuchtungsbedingungen wird zumeist das AM 1,5G-Spektrum verwendet⁴, das neben der direkten Sonnenstrahlung auch die durch Streuung entstehende diffuse Strahlung miteinbezieht. Die integrierte eingestrahlte Leistung beträgt 1000 W/m². In Abbildung 5.1 ist das AM 1,5G-Spektrum im Bereich von 300-2500 nm gezeigt (schwarze Linie). Ein simuliertes AM 1,5G-Spektrum wurde in dieser Arbeit für alle photovoltaischen Charakterisierungen unter Beleuchtung verwendet.

5.2.2 Strom-Spannungs-Kennlinien mit und ohne Beleuchtung

Um die elektrischen und photovoltaischen Eigenschaften einer Solarzelle zu untersuchen, werden sogenannte Strom-Spannungs-Kennlinien mit und ohne Beleuchtung aufgenommen. Hierfür wird der Strom I , der durch eine Solarzelle fließt, in Abhängigkeit der Vorspannung U gemessen. Um eine Größe zu erhalten, die unabhängig von der aktiven Fläche A_a der Zelle ist, wird dabei die Stromdichte $J = I/A_a$ verwendet. Unter Beleuchtung verlaufen die Strom-Spannungs-Kennlinien einer Solarzelle näherungsweise wie eine um den Kurzschlussstrom verschobene Diodenkennlinie, die über die Shockley-Gleichung beschrieben wird (siehe hierfür auch Kapitel 4.2). Häufig wird diese Gleichung noch erweitert, indem ein Serienwiderstand R_S und Parallelwiderstand R_P in die Formel beziehungsweise im elektrischen Ersatzschaltbild eingeführt werden. Beide Widerstände sind auf die aktive Fläche normiert. Die modifizierte Shockley-Gleichung ergibt sich nach P. Würfel zu [4]:

$$J = J_1 \left[\exp \left(\frac{e(U - J \cdot R_S)}{k_B T} \right) - 1 \right] + J_2 \left[\exp \left(\frac{e(U - J \cdot R_S)}{2k_B T} \right) - 1 \right] + J_{SC} + \frac{U - J \cdot R_S}{R_P} \quad (5.1)$$

Der erste Term beschreibt die Dunkelstromdichte, der zweite Term die Rekombination, J_{SC} die Photostromdichte und der letzte Bruch den Einfluss der Widerstände. Bei großen Spannungen ($U \gg U_{OC}$) lässt sich anhand der inversen Steigung der Kennlinie der Serienwiderstand R_S bestimmen. Der Parallelwiderstand R_P kann aus der Steigung der Dunkelkennlinie für $U < 0$ V errechnet werden [4, 69]. Um einen hohen Füllfaktor zu erreichen, sollte der Parallelwiderstand möglichst groß und der Serienwiderstand möglichst gering sein. Durch Kurzschlüsse innerhalb der Zelle kann der Parallelwiderstand herabgesetzt werden. Der Serienwiderstand kann sich zum Beispiel durch eine hochohmige Elektrode erhöhen.

⁴Die zugehörige Norm von der American Society for Testing and Materials ist ASTM G173-03.

In Abbildung 5.2 ist eine Strom-Spannungs-Kennlinie einer realen Solarzelle gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Dunkel- und Hellkennlinie zueinander verschoben sind. Die Kurzschlussstromdichte J_{SC} der Solarzelle lässt sich bestimmen, indem diese unter Beleuchtung extern kurzgeschlossen wird ($U=0\text{ V}$). Fließt kein Strom durch die externen Kontakte, so lässt sich die Offene Klemmenspannung oder Leerlaufspannung U_{OC} abgreifen.

Um die elektrische Leistung (P) einer Solarzelle zu maximieren, wird sie am *maximum power point (MPP)* betrieben. An diesem Punkt erreicht das Produkt aus Stromdichte J und Spannung U der Solarzelle sein Maximum. Zur Veranschaulichung ist die entnehmbare elektrische Leistung (P) der Solarzelle als Funktion der Spannung in das Schaubild mit eingetragen (orangene, gestrichelte Linie). Eine ideale Solarzelle würde sich wie eine Konstantstromquelle verhalten, das heißt bis zur Spannung U_{OC} konstant die Stromdichte J_{SC} liefern. Der Füllfaktor (FF) einer realen Solarzelle gibt an, wie die Kennlinie sich im Vergleich zu einer Konstantstromquelle verhält. Üblicherweise liegt der Füllfaktor zwischen 25-70%. Er ist wie folgt definiert:

$$FF = \frac{J_{MPP} \cdot U_{MPP}}{J_{SC} \cdot U_{OC}} = \frac{P_{MPP}}{P_{\max}} \quad (5.2)$$

Die wichtigste Kennzahl einer Solarzelle ist der **Wirkungsgrad** η , auch photovoltaische Effizienz genannt. Sie gibt an, wieviel der eingestrahlt Leistung P_{phot} in nutzbare elektrische Leistung P_{elek} umgewandelt werden kann:

$$\eta = \frac{P_{\text{elek}}}{P_{\text{phot}}} = \frac{FF \cdot J_{SC} \cdot U_{OC}}{P_{\text{phot}}} \quad (5.3)$$

Die in dieser Arbeit vorgestellten Zellen wurden mit Hilfe eines Solarsimulators und einer Spannungsquelle auf ihre photovoltaischen und elektrischen Eigenschaften untersucht. Im Solarsimulator wird mittels geeigneter Optik und optischen Filtern die Strahlung einer Xenon-Lampe genutzt, um ein Spektrum gemäß AM 1,5G mit 1000 W/m^2 zu erzeugen. Es werden verschiedene Spannungen an die Zelle angelegt und sogleich der fließende Strom aufgezeichnet. Damit lassen sich Strom-Spannungs-Kennlinien aufnehmen.

5.3 Polymer-Solarzellen

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, stellen Polymersolarzellen eine Unterart der organischen Solarzellen dar. Im Gegensatz zu organischen *small molecule*-Solarzellen,

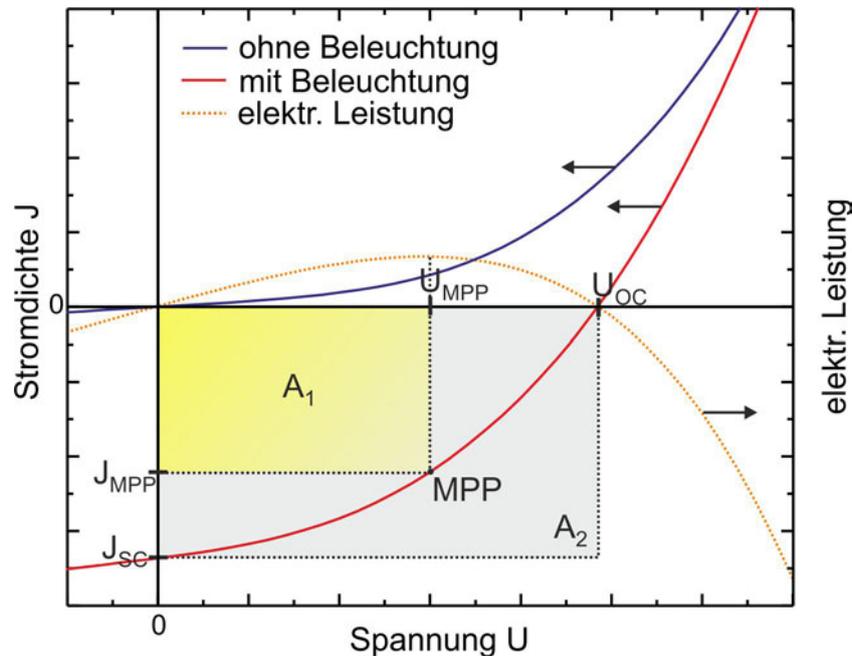


Abbildung 5.2: Strom-Spannungs-Kennlinie einer Solarzelle ohne und mit Beleuchtung (blaue und rote Kurve). Anhand der Kurve unter Beleuchtung kann man wichtige photovoltaische Kennzahlen wie Leerlaufspannung U_{OC} , Kurzschlussstromdichte J_{SC} und den *maximum power point* (MPP) bestimmen. Daraus lassen sich der Füllfaktor FF und Wirkungsgrad η (bei bekannter Bestrahlungsstärke) berechnen. Die gestrichelte, orangefarbene Kurve gibt die elektrische Leistung wieder, die bei den verschiedenen Spannungen aus der Solarzelle gewonnen werden kann. Am MPP ist diese maximal.

wird bei Polymersolarzellen das organische Material nicht durch thermisches Verdampfen aufgetragen, sondern durch die Aufbringung aus einem Lösungsmittel. Die Eigenschaften, der Aufbau und die Funktionsweise von Polymersolarzellen werden ausführlich diskutiert, da diese für die Hybridsolarzellen (Kapitel 5.4) relevant sind. Im folgenden Kapitel wird zunächst auf die elektrischen und optischen Eigenschaften organischer Halbleiter im Allgemeinen eingegangen. Aus diesen Eigenschaften ergibt sich die Notwendigkeit einer feinskaligen Vermischung zweier organischer Halbleiter, realisiert in Form eines Bulk-Heteroübergangs (Kapitel 5.3.2). Die Prozesse, die zur Erzeugung des Photostroms beitragen und die zugehörigen Verlustmechanismen werden in Kapitel 5.3.3 erläutert.

5.3.1 Elektrische und optische Eigenschaften organischer Halbleiter

Organische Materialien, also Kohlenstoff-basierte Verbindungen, sind im Allgemeinen bei Zimmertemperatur elektrische Isolatoren, es sei denn, es liegen Systeme konjugierter Doppelbindungen vor [83]. Dieser Begriff bezeichnet alternierende Doppel- und Einfach-Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen in einer Kette oder Ring. Bei einer Doppelbindung sind die Kohlenstoffatome sp^2 -hybridisiert, das heißt, ein Elektron aus der s-Schale und zwei p-Elektronen (z.B. p_x, p_y) bilden drei energetisch gleichwertige Orbitale, die in einer Ebene räumlich trigonal angeordnet sind (siehe Abb. 5.3). Diese drei sp^2 -Elektronen bilden durch die Überlappung der Wellenfunktion zu benachbarten Kohlenstoffatomen eine σ -Bindung. Benachbarte überlappende p_z -Orbitale, die hantelförmig sind und senkrecht auf dieser Ebene stehen, bilden sogenannte π -Bindungen aus. Diese π -Bindungen sind nicht rotationssymmetrisch bezüglich der Verbindungsachse, folglich ist die Bindung starr gegen ein Verdrehen [83]. In Systemen mit vielen verbundenen konjugierten Doppelbindungen kann durch π -Elektronenverschiebung nicht mehr zwischen Einzel- und Doppelbindung unterschieden werden. Durch die Delokalisation der π -Elektronen ergibt sich eine hohe Beweglichkeit der Elektronen entlang einer nicht unterbrochenen Kette konjugierter Doppelbindungen, der sogenannten Konjugationslänge. Meist beschränkt sich diese Länge auf 10-20 Polymereinheiten [84]. Der Transport zwischen zwei konjugierten Abschnitten, also von Polymersegment zu Polymersegment über Knicke oder Defekte, ist ein sehr viel langsamerer Prozess und wird meist als thermisch-aktivierter *hopping*-Prozess⁵ beschrieben [8]. Dieser begrenzt häufig die Ladungsträgermobilität innerhalb amorpher Polymere. Bei organischen Materialien liegt die Beweglichkeit bei $\mu \approx 10^{-5} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, bei kristallinem Silizium bei $1000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [85]. Für eine hohe Leitfähigkeit $\sigma = e \cdot n \cdot \mu$ ist neben einer hohen Mobilität μ eine große Ladungsträgerkonzentration n notwendig. Ohne Dotierung limitiert vor allem die geringe intrinsische Ladungsträgerdichte die Leitfähigkeit.

Neben den besetzten, bindenden π -Orbitalen gibt es antibindende π^* -Zustände, die im Allgemeinen nicht besetzt sind. Anstelle von Valenz- und Leitungsband bei anorganischen Halbleitern spricht man bei organischen Halbleitern von *highest occupied molecular orbital* (HOMO) und *lowest unoccupied molecular orbital* (LUMO). Wie in Abbildung 5.3 gezeigt, liegen diese π/π^* -Zustände energetisch zwischen dem σ - und dem angeregten σ^* -Zustand. Die Energielücke zwischen π/π^* liegt üblicherweise bei Halbleitern zwischen 1,5 und 3 eV [85] und ist damit deutlich geringer als die Energiedifferenz zwischen σ und σ^* . Dadurch verändern sich die elektrischen Eigenschaften von isolierend zu halbleitend. Durch die geringere Energielücke absor-

⁵Mehr zu der Theorie der Transportprozesse kann in den Referenzen [8, 83, 84] gefunden werden.

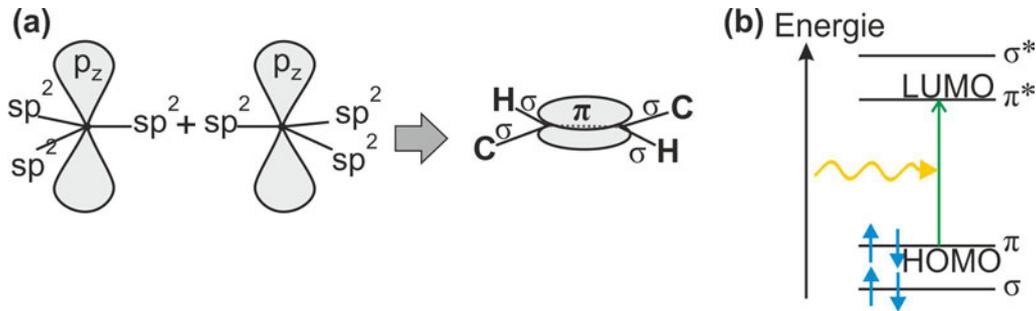


Abbildung 5.3: (a) Bildung einer π -Bindung aus zwei p_z -Orbitalen ausgehend von zwei sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen (links). Die hantelförmigen p_z -Orbitale bilden ein gemeinsames π -Orbital ober- und unterhalb der Verbindungsachse der zwei Kohlenstoffatome (rechts). Die sp^2 -hybridisierten Elektronen bilden σ -Bindungen aus (Graphik nach [84]). (b): Energieniveaus in einem organischen Halbleiter. Die Anregung eines Elektrons von π nach π^* kann durch die Absorption eines Photons im sichtbaren Spektralbereich geschehen. Dabei entsteht ein stark gebundenes Singulett-Exziton.

bieren organische Halbleiter im sichtbaren Spektralbereich. Organische Halbleiter absorbieren jediglich in einem Absorptionsband. Dies unterscheidet sie von anorganischen Halbleitern, die prinzipiell alle Photonen mit einer Energie größer der Bandlücke absorbieren. Organische Halbleiter weisen eine hohe Oszillatorstärke auf, die mit einem hohen Absorptionskoeffizienten verbunden ist ($>10^5 \text{ cm}^{-1}$ [85]). Bei der Absorption eines Photons entsteht ein stark gebundener, angeregter Zustand, ein Singulett-Exziton, das auf einem Molekül oder Polymersegment lokalisiert ist und als Frenkel-Exziton bezeichnet wird. Durch die geringe dielektrische Permittivität ($\epsilon_r \approx 3-4$) und die geringe Überlappung der molekularen Orbitale besitzen diese Exzitonen eine relativ hohe Bindungsenergie von 0,1-1,4 eV [84, 86]. Somit sind die Exzitonенbindungsenergien deutlich höher als in anorganischen Halbleitern.

5.3.2 Der Bulk-Heteroübergang

Wie im vorherigen Kapitel erläutert, weisen Exzitonen in organischen Halbleitern eine relativ hohe Bindungsenergie (0,1-1,4 eV) auf, die deutlich größer als die thermische Energie $k_B T \approx 25,7 \text{ meV}$ bei Raumtemperatur ($\approx 298 \text{ K}$) ist. Wird ein Photon von einem organischen Molekül oder Polymer absorbiert, entsteht ein (Singulett-) Exziton, das nur mit einer sehr geringen Wahrscheinlichkeit thermisch dissoziiert werden kann. Für die Erzeugung eines Photostroms aus dem absorbierten Photon ist jedoch die Dissoziation des Exzitons in freie Ladungsträger unabdingbar.

Die Verwendung zweier verschiedener organischer Halbleiter mit unterschiedlicher Elektronenaffinität kann dieses Problem lösen und somit eine effiziente Exzitonен-

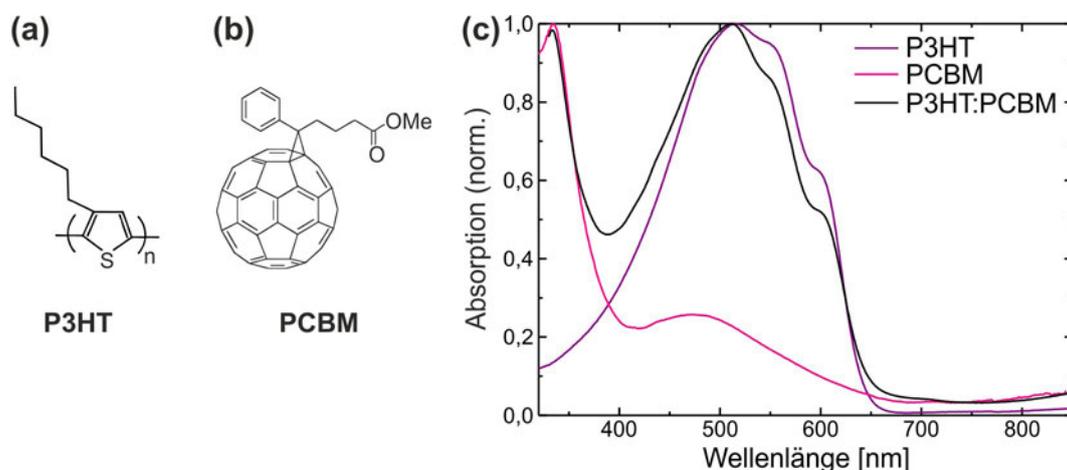


Abbildung 5.4: (a), (b): Chemische Struktur des Polymers P3HT (*poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)*) und des Fullerenes PCBM (*[6,6]-phenyl-C₆₁ butyric acid methyl ester*). In (c) sind normierte Absorptionsspektren von P3HT, PCBM und einer Mischung P3HT:PCBM (Volumen-Verhältnis 1:0,9) gezeigt. Der Donator P3HT absorbiert in einer breiten Bande von 400-640 nm. Photonen mit höherer Wellenlänge werden nicht genutzt.

dissoziation ermöglichen [87]. Ist beispielsweise ein Exziton auf dem Molekül mit dem energetisch höheren LUMO lokalisiert, und befindet sich dieses an einer Grenzfläche zu dem zweiten organischen Halbleiter mit energetisch niedrigerem LUMO, kann das Elektron des Exzitons auf dieses Niveau übergehen, siehe Abb. 5.5(a). Das Elektron geht dabei vom sogenannten **Donator**-Molekül (energetisch höheres LUMO) zum **Akzeptor**-Molekül (energetisch tieferes LUMO) über. Das Loch bleibt auf dem Donatormolekül zurück. Das Exziton wird somit an der Grenzfläche der zwei organischen Halbleiter dissoziiert. Befindet sich das Exziton ursprünglich auf dem Akzeptormolekül, funktioniert der Dissoziationsprozess analog – mittels des Transfers eines Loches von Akzeptor zu Donator. Dieser Fall ist für Polymersolarzellen nicht besonders relevant, da bei den üblichen Materialkombinationen ein Großteil des Sonnenlichts von dem Donatormolekül absorbiert wird und nur ein Bruchteil durch die Akzeptormoleküle. Die Dissoziation eines Exzitons an einer Grenzfläche zweier organischer Halbleiter wird – grob gesagt – möglich, wenn die Energiedifferenz zwischen Donator- und Akzeptor-LUMO größer ist als die Bindungsenergie des Exzitons auf dem Donator [8]. Eine genaue Beschreibung der Prozesse, die zur Photostromerzeugung führen, befindet sich im nächsten Kapitel 5.3.3.

Eine sehr häufig verwendete und gut untersuchte Donator-Akzeptor-Kombination ist *poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)* (P3HT) und *[6,6]-phenyl-C₆₁ butyric acid methyl ester* (PCBM) [8, 88, 89, 90]. Diese organischen Halbleiter werden auch in dieser Arbeit für die Realisierung von Hybridsolarzellen (Kapitel 5.4.4) verwendet. In Ab-

Abbildung 5.4 zeigt die chemische Strukturformel des Polymers P3HT und des Fulleren PCBM. Der Donator P3HT weist starke Absorptionsbanden zwischen 400 nm und 640 nm auf [91]. Daher genügen bereits dünne Schichten in der Größenordnung von hundert Nanometern, um in diesem Spektralbereich einen Großteil der Photonen zu absorbieren. PCBM hat eine höhere Elektronenaffinität und dient als Akzeptor in der Kombination mit P3HT. Anhand des Absorptionsspektrums (Abb. 5.4) kann man erkennen, dass PCBM im Vergleich zu P3HT im sichtbaren Spektralbereich deutlich schwächer absorbiert. Somit werden Photonen im Wesentlichen vom Donator P3HT absorbiert. Die entstehenden Exzitonen können dann an der Grenzfläche zum Akzeptor PCBM dissoziiert werden.

Exzitonen in organischen Halbleitern haben eine relativ kurze Diffusionslänge (typischerweise ≈ 10 nm), siehe Kapitel 5.3.1. Befindet sich innerhalb dieser Diffusionslänge keine Grenzfläche, an der ein Exziton dissoziieren kann, rekombiniert dieses und ist für die Photostromerzeugung verloren. Um einen hohen Dissoziationsgrad zu erreichen, ist deshalb eine feinskalige Durchmischung der zwei organischen Halbleiter vorteilhaft. Polymersolarzellen mit auf der Nanoskala durchmischten Domänen aus

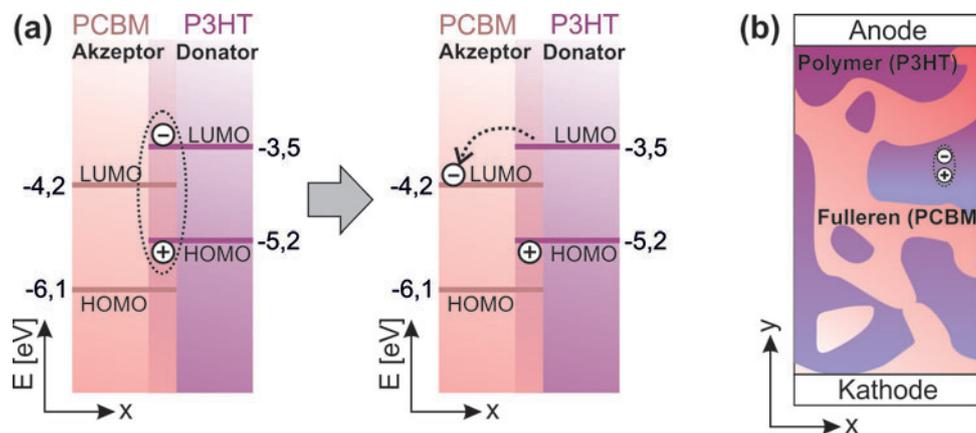


Abbildung 5.5: (a) Dissoziation eines Exzitons an der Grenzfläche zweier organischer Halbleiter mit unterschiedlichen Elektronenaffinitäten. Exemplarisch sind die HOMO und LUMO des Akzeptorpolymers P3HT und des Akzeptors PCBM eingezeichnet. Ein Exziton auf dem Donatormolekül (Bindung der Ladungsträger durch gestrichelte Linie symbolisiert, linkes Bild) kann an einer geeigneten Grenzfläche dissoziieren. Die Ladungsträger befinden sich danach getrennt auf einem Akzeptor- und einem Donatormolekül (rechtes Bild). (b) Schematische Darstellung einer *bulk-hetero junction*. Hierbei sind Donator- und Akzeptorphase auf der Nanoskala vermischt. Nicht alle Gebiete einer Phase sind miteinander verbunden; Ladungsträger sind auf solchen nicht verbundenen Gebieten gefangen und können nicht zur entsprechenden Elektrode gelangen.

polymersolarzellen mit auf der Nanoskala durchmischten Domänen aus (typischerweise ≈ 10 nm), siehe Kapitel 5.3.1. Befindet sich innerhalb dieser Diffusionslänge keine Grenzfläche, an der ein Exziton dissoziieren kann, rekombiniert dieses und ist für die Photostromerzeugung verloren. Um einen hohen Dissoziationsgrad zu erreichen, ist deshalb eine feinskalige Durchmischung der zwei organischen Halbleiter vorteilhaft. Polymersolarzellen mit auf der Nanoskala durchmischten Domänen aus

Akzeptor- und Donatormaterial werden *bulk-hetero junction (BHJ)*-Solarzellen⁶ genannt. Eine schematische Darstellung einer aktiven Schicht befindet sich in Abbildung 5.5(b). Die Durchmischung der zwei organischen Halbleiter auf der Nanoskala in einer Bulk-Heteroübergang-Solarzelle führt zu einer sehr effizienten Dissoziation der erzeugten Exzitonen (bis fast 100% [8]).

Diese feinskalige Durchmischung hat jedoch auch Nachteile für den Ladungstransport innerhalb dieser Schicht. Elektronen können nur über die Akzeptordomänen transportiert werden, Löcher nur über die Donatordomänen. Die Domänen der zwei organischen Halbleiter müssen so geformt sein, dass sie jeweils separat ein zusammenhängendes Netzwerk bilden, über welches die jeweiligen Ladungsträger zur entsprechenden Elektrode gelangen können. Sind beispielsweise gewisse Gebiete der Akzeptordomäne nicht mit der Kathode in Kontakt (Abb. 5.5(b)), können die Elektronen aus diesem Gebiet die Kathode nicht erreichen und können so nicht zum Photostrom beitragen.

Eine feinskalige Durchmischung, die eine effiziente Exzitonendissoziation erlaubt, kann also die Transporteigenschaften der aktiven Schicht verschlechtern und somit den photovoltaischen Wirkungsgrad der Solarzelle begrenzen. Die dreidimensionale Morphologie der zwei organischen Phasen ist somit entscheidend im Hinblick auf die photovoltaischen Eigenschaften. In den meisten Fällen stellt sie einen gewissen Kompromiss zwischen effizienter Exzitonendissoziation und effizienter Ladungsträgerextraktion dar.

5.3.3 Photostromerzeugung und zugehörige Verlustprozesse

Mit Hilfe der Abbildung 5.6 wird im Folgenden erklärt, welche Prozesse und welche Zwischenzustände für die Erzeugung elektrischen Stroms aus absorbierten Photonen in einer Bulk-Heteroübergang-Solarzelle relevant sind. Im ersten Schritt wird ein Photon durch das Donatormaterial der aktiven Schicht der Solarzelle absorbiert. Dabei entsteht ein auf einem Molekül oder Polymerkettensegment lokalisiertes Singulett-Exziton. Befindet sich eine Grenzfläche, also ein Akzeptor, innerhalb der Diffusionslänge des Exzitons, dissoziiert dieses mit hoher Wahrscheinlichkeit [8]. Ist dies nicht der Fall, zerfällt das Exziton strahlend oder nicht strahlend in den Grundzustand, oder geht in einen Triplett-Exzitonenzustand über. In beiden Fällen kann das Exziton nicht mehr zur Photostromerzeugung beitragen. Der Übergang von einem Singulett- zu einem Triplett-Exzitonenzustand ist aufgrund der Drehimpulserhaltung verboten, wird jedoch über Spin-Bahn-Kopplung möglich. Da sich hierbei die Mul-

⁶Im Deutschen wird der Begriff Bulk-Heteroübergang verwendet.

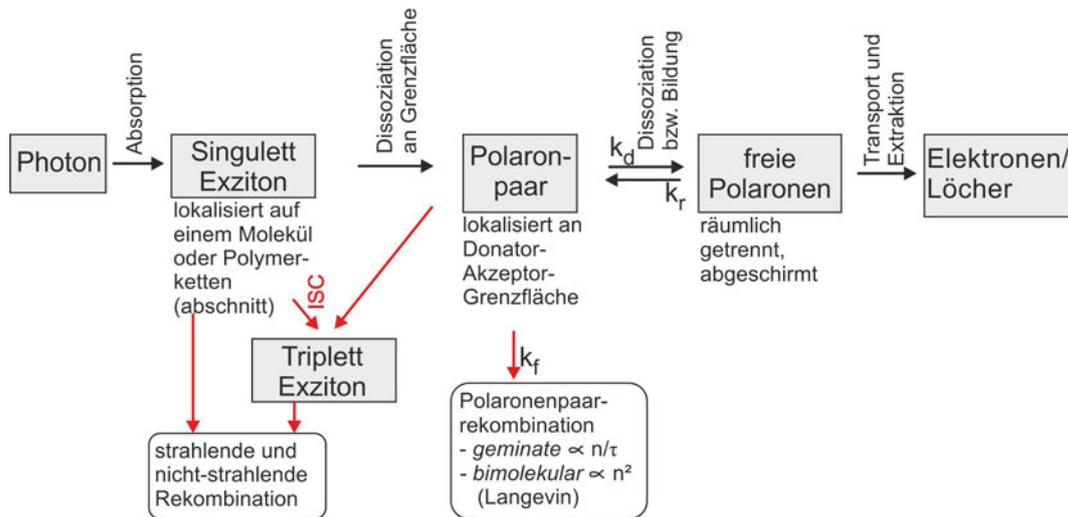


Abbildung 5.6: Prozesse und zugehörige Verlustmechanismen, die für die Photostromerzeugung in Polymer-Solarzellen relevant sind. Die Dissoziation der Singulett-Exzitonen ist sehr effizient, wenn sich eine Akzeptor-Donator-Grenzfläche innerhalb der Exzitonendiffusionslänge befindet. Bei der Dissoziation entstehen nicht sogleich freie Ladungsträger, sondern zunächst gebundene Polaronenpaare. Werden diese getrennt, können sie als freie Polaronen die entsprechende Elektrode erreichen und einen Photostrom generieren. Basierend auf Ref.[8].

triplicität ändert, wird dieser Übergang als *intersystem crossing* (ISC) bezeichnet. Das Triplett-Exziton zerfällt strahlend oder nicht-strahlend in den Grundzustand. Somit ist der Triplett-Zustand ein Verlustzustand.

Dissoziiert hingegen das Exziton an einer Donator-Akzeptor-Grenzfläche, entstehen nicht sofort freie Ladungsträger sondern ein Polaronpaar oder ein sogenannter *charge-transfer complex* (CTC). Ein Polaron ist ein Quasiteilchen in einem polarisierbaren Medium, das einen Ladungsträger zusammen mit der von ihm erzeugten Polarisation bezeichnet. Nach der Dissoziation des Exzitons befindet sich das Elektron-Polaron auf dem Akzeptor, das Loch-Polaron auf dem Donator. Diese zwei Polaronen sind aufgrund ihrer örtlichen Nähe über Coulomb-Wechselwirkung an der Grenzfläche gebunden und bilden ein Polaronenpaar. Das Paar kann in freie Polaronen aufgespalten werden oder rekombinieren. Bei der direkten Rekombination dieses Paares spricht man von *geminat recombination*. Die zugehörige Rekombinationsrate ist hierbei proportional zu der Ladungsträgerdichte n , da ein gemeinsamer Ausgangszustand vorliegt. Freie, entgegengesetzt geladene Polaronen können sich jedoch auch wieder zu einem Polaronenpaar zusammenbinden und rekombinieren. Man spricht dann von *non-geminat* oder bimolekularer Rekombination. Das Bilden eines Paares und nicht nachfolgende die Rekombination ist der begrenzende Prozess. Da zur

Bildung eines Paares zwei entgegengesetzt geladene Polaronen benötigt werden, ist die Rekombinationsrate proportional zur quadratischen Anzahldichte ($\propto n^2$).

Die freien Polaronen durchlaufen die aktive Schicht bis sie eine Elektrode erreichen, oder – wie oben beschrieben – rekombinieren. Der dominante Transportmechanismus durch eine Domäne eines organischen Halbleiters ist thermisch aktiviertes *hopping* [8, 83, 84]. Der letzte Schritt ist die Ladungsträgerextraktion. Erreichen die freien Polaronen ihre entsprechende Elektrode, so können die Ladungsträger aus der organischen Phase in die metallischen Kontakte übergehen und somit einen Photostrom generieren.

5.4 Hybridsolarzellen

Wie im Unterkapitel 5.3.2 erklärt, hat die feinskalige Vermischung der Akzeptor- und Donator-domänen in der aktiven Schicht einer Bulk-Heteroübergang-Solarzelle auch Nachteile. Der effiziente Ladungstransport aus der aktiven Schicht zu den entsprechenden Elektroden ist bei einer nanoskaligen Vermischung problematisch, da die Ladungsträger durch ein sehr feingliedriges, teils nicht zusammenhängendes Netzwerk der zwei Domänen zu den Elektroden gelangen müssen.

Um den Elektronentransport zu der Kathode bei feindurchmischten Domänen zu verbessern, können Zinkoxid-Nanosäulen in die aktive Schicht eingebettet werden. Eine solche Solarzelle, deren aktive Schicht sowohl aus einer anorganischen als auch organischen Komponente besteht, wird als **Hybridsolarzelle** bezeichnet⁷. In diesem Kapitel wird gezeigt, dass das Einbringen des anorganischen Halbleiters Zinkoxid in eine organische Polymersolarzelle Vorteile bringen kann.

Der anorganische Halbleiter kann in Hybridsolarzellen zweierlei Funktion haben: Er kann direkt an der Erzeugung des Photostroms als Komponente der aktiven Schicht beteiligt sein (Abschnitt 5.4.1) und er kann die Ladungsträgerextraktion und -selektion verbessern (Abschnitt 5.4.2). Um sowohl einen anorganischen Halbleiter verwenden zu können, als auch Prozessschritte in der Herstellung einsetzen zu können, die auf Lösungsmittel basieren, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine flüssig-prozessierbare Hybridelektrode entwickelt und ausführlich untersucht (Abschnitt 5.4.3). Diese Elektrode wird anschließend zu einer Polymersolarzelle vervollständigt und es wird erforscht, welchen Einfluss die Nanostrukturierung in Form von ZnO-Nanosäulen auf die photovoltaischen Eigenschaften der Zelle hat (Abschnitt 5.4.4).

⁷Farbstoff-solarzellen werden an dieser Stelle von der Diskussion ausgeklammert und werden in dieser Arbeit nicht als Hybridsolarzellen geführt, sondern, der Einteilung von Gonzalez-Valls et al. [75] folgend, als eine eigene Klasse behandelt.

Ziel von Hybridsolarzellen ist es, die Vorteile organischer Materialien mit den Vorteilen anorganischer Halbleiter zu kombinieren. Wie im vorherigen Kapitel erläutert, können organische Halbleiter meist mit massenproduktionstauglichen Roll-to-Roll-Verfahren abgeschieden werden, sind relativ kostengünstig und energiearm in der Herstellung, besitzen ein geringes Gewicht und können auf biegbaren Substraten aufgebracht werden. Anorganische Halbleiter hingegen besitzen zumeist eine deutlich höhere Ladungsträgermobilität aufgrund der vorhandenen Kristallstruktur und höheren Kristallordnung. Außerdem sind sie im Allgemeinen physisch, thermisch und chemisch stabiler. Verschiedene technische Methoden erlauben es zudem, direkten Einfluss auf die geometrische Form des anorganischen Materials zu nehmen. Sowohl *bottom-up* Methoden, wie zum Beispiel selbstorganisiertes Wachstum, als auch *top-down* Methoden, wie Photolithographie, können eingesetzt werden, um kontrollierbar dem anorganischen Material eine bestimmte Oberfläche und Geometrie zu verleihen.

Somit können Hybridstrukturen mit geringen Material- und Herstellungskosten verbunden sein, sich auf biegbaren Substraten herstellen lassen, ein geringes Gewicht und eine verbesserte Stabilität aufweisen und bezüglich der Oberflächenstruktur der verschiedenen Schichten modifiziert und optimiert werden.

Hybridsolarzellen lassen sich grob in zwei Kategorien einteilen. Beim ersten Typ übernimmt ein anorganisches Material die Rolle eines der zwei organischen Halbleiter in der aktiven Schicht einer Solarzelle. Negativ dotierte organische Halbleiter sind meist chemisch weniger stabil als p-dotierte organische Halbleiter [92]. Daher wird in den meisten Fällen die n-dotierte organische Komponente durch einen entsprechenden anorganischen Halbleiter ersetzt. Der anorganische Halbleiter ist bei diesem Typ direkt an der Erzeugung des Photostroms beteiligt. Im folgenden Kapitel (5.4.1) wird im Detail auf diesen Typ Hybridsolarzelle eingegangen.

Beim zweiten Typ Hybridsolarzelle ist der organische Halbleiter nicht direkt oder nicht wesentlich an der Erzeugung des Photostroms beteiligt. Der anorganische Halbleiter übernimmt in diesem Fall den Transport eines Ladungsträgertyps (Elektronen oder Löcher) aus der aktiven Schicht heraus. Zudem stellt er eine energetische Barriere für den jeweils anderen Ladungsträgertyp dar. Die anorganische Schicht ist also eine semipermeable „Membran“ für Löcher beziehungsweise Elektronen und ist zugleich Transportschicht. Dieser Typ wird genauer im Kapitel 5.4.2 dargestellt.

5.4.1 Anorganische Nanostruktur als Komponente der aktiven Schicht

In diesem Abschnitt werden Hybridsolarzellen diskutiert, bei denen eine organische Komponente der aktiven Schicht durch einen anorganischen Halbleiter ersetzt ist.

Üblicherweise wird dabei der n-dotierte organische Halbleiter ersetzt, da dieser im Allgemeinen eine geringere chemische Stabilität aufweist [92]. In den Hybridsolarzellen, wie auch in den rein organischen Solarzellen, absorbiert im Wesentlichen der organische p-Halbleiter. Die Dissoziation der durch Absorption entstehenden Exzitonen findet an der Grenzfläche zu dem anorganischen Halbleiter statt. Das heißt, der anorganische Halbleiter übernimmt die Rolle des Akzeptors.

Als anorganische Komponente eignet sich besonders Zinkoxid und Titandioxid (TiO_2). Diese zwei Halbleiter haben mit ihrer Bandlücke im Ultravioletten gute optische Transmissionseigenschaften im sichtbaren Spektralbereich und absorbieren zugleich UV-Strahlung, die potentiell die organischen Komponenten schädigen kann. Diese beiden Halbleiter dominieren auch die Veröffentlichungen in diesem Forschungsgebiet [93]. Besonders Zinkoxid ist hierbei interessant, da sich eine Vielzahl an Nanostrukturen mit verschiedenen Herstellungsmethoden erzeugen lässt und zugleich die Morphologie dieser Nanostruktur sich systematisch variieren lässt (siehe auch Kapitel 2.2). Zudem ist ZnO leicht n-dotierbar, wodurch die Leitfähigkeit verbessert werden kann.

Da Exzitonen, wie in Kapitel 5.3.3 diskutiert, nur an der Grenzfläche von Donator und Akzeptor dissoziieren können und die Exzitonendiffusionslänge im Absorber wenige Nanometer beträgt, ist eine feinskalige Durchmischung von organischer und anorganischer Phase Voraussetzung für eine effiziente Solarzelle. Ein übliches Konzept ist hierfür die Verwendung von anorganischen Halbleiternanopartikeln, wie ZnO- oder TiO_2 -Nanopartikel, da damit sehr große Grenzflächen erreicht werden können. Diese Art von Zelle wird häufig – in Analogie zu der rein organischen Variante – als *bulk-hetero junction* Hybridsolarzelle bezeichnet. Als organischer Absorber und Donator wird vor allem P3HT verwendet. Jedoch wurden mit diesen Hybridzellen bisher nur deutlich geringere Wirkungsgrade im Vergleich zum rein organischen Pendant erreicht. Die höchste berichtete Effizienz liegt hier bei $\eta=2\%$ [94]; die meisten veröffentlichten Wirkungsgrade sind deutlich niedriger ($\eta=0,06-1,6\%$) [92, 95, 96, 97]. Ein Grund hierfür sind schlecht oder nicht-verbundene Nanopartikel, die isolierte Domänen bilden und somit nicht zum Photostrom beitragen können.

Um miteinander verbundene Transportpfade für die Elektronen im anorganischen Akzeptormaterial zu erreichen, bietet sich die Verwendung von Nanosäulen oder Nanofasern an, die direkt auf dem Elektrodensubstrat hergestellt werden. Damit ist der elektrische Kontakt zur Elektrode gewährleistet. Zudem lassen sich beispielsweise ZnO oder TiO_2 -Nanostrukturen reproduzierbar herstellen und systematisch in ihren geometrischen Eigenschaften, wie zum Beispiel Länge oder Aspektverhältnis, variieren. Dadurch erhält man eine gewisse Kontrolle über die Oberflächenmorphologie der organischen und anorganischen Phase und kann deren Einfluss auf die photovoltaischen Eigenschaften untersuchen. Im Vergleich zu Nanopartikeln ist jedoch diese Oberfläche deutlich begrenzt und somit auch die Grenzfläche, an der Photostrom durch die Dissoziation von Exzitonen entstehen kann. Der mittlere Ab-

stand zwischen einzelnen Nanosäulen ist üblicherweise deutlich größer als die Exzitonendiffusionslänge [98]. Aufgrund des daraus folgenden geringen Photostroms bleiben die veröffentlichten Zelleffizienzen auch unter denen der Nanopartikel-basierten Hybridsolarzellen. Für die Kombination $\text{TiO}_2/\text{P3HT}$ wird ein Wirkungsgrad von $\eta = 0,60\%$ [99], für $\text{ZnO}/\text{P3HT}$ von maximal $\eta = 0,53\%$ - $0,76\%$ berichtet [98, 100]. Abschließend lässt sich sagen, dass die Verwendung anorganischer Nanostrukturen als Komponente der aktiven Schicht – mit den bisherigen Methoden und verwendeten Materialien – keinen vielversprechenden Ansatz darstellt [92]. Die erreichten Wirkungsgrade bleiben bisher deutlich hinter denen rein organischer Systeme zurück. Miteinander verbundene und zugleich mit der organischen Phase infiltrierbare Nanostrukturen mit Domänengrößen auf der Nanoskala (10 nm) sind äußerst herausfordernd zu realisieren. Bisher gibt es in der Literatur keine Veröffentlichung, in der berichtet wird, dies erreicht zu haben. In dieser Arbeit wurde dieser Ansatz nicht verfolgt.

5.4.2 Anorganische Nanostruktur zur Ladungsträgerextraktion und -selektion

Schichten oder Nanostrukturen aus anorganischen Halbleitern können auch den Wirkungsgrad in Polymersolarzellen steigern, ohne wesentlich zur Exzitonendissoziation beizutragen. In diesen Zellen ist dann wie in rein organischen Polymersolarzellen ein Gemisch aus organischen Halbleitern vorhanden, die als Donator und Akzeptor dienen – beispielsweise P3HT und PCBM. Üblicherweise wird Zinkoxid als anorganischer Halbleiter eingesetzt. In Abbildung 5.7(a) sind die Energieniveaus der einzelnen Komponenten einer solchen Zelle gezeigt. Die energetisch tiefe Lage des ZnO -Valenzbandes bei $-7,4\text{ eV}$ bildet eine energetische Barriere für Löcher nicht aber für Elektronen, die sich in der organischen Phase befinden. Zudem ist ZnO intrinsisch n-dotiert und weist eine hohe Elektronenmobilität auf [25, 101, 13]. Diese ZnO -Schicht ist also „Loch-blockend“ oder „Elektronen-selektiv“, ähnlich einer semipermeablen Membran [4]. Durch diese selektive Schicht kann verhindert werden, dass Löcher durch Kurzschlüsse die Kathode erreichen. Die Verwendung einer solchen selektiven Schicht ist eine übliche Methode, um die Effizienz der Solarzelle zu steigern. Beispielsweise berichten Yang et al. [102] für eine Polymersolarzelle eine Effizienzsteigerung von $\eta = 1,67\%$ auf $\eta = 3,80\%$ durch das kathodenseitige Einbringen einer ZnO -Schicht. Häufig wird zudem auf der Anode eine Loch-selektive Schicht des p-leitenden Polymers PEDOT:PSS verwendet. Zellen mit den beiden selektiven Schichten erreichen im invertierten Aufbau einen Wirkungsgrad zwischen 2% und 4% [92].

ZnO ist somit ein bewährtes anorganisches Elektronen-selektives Material. Jedoch

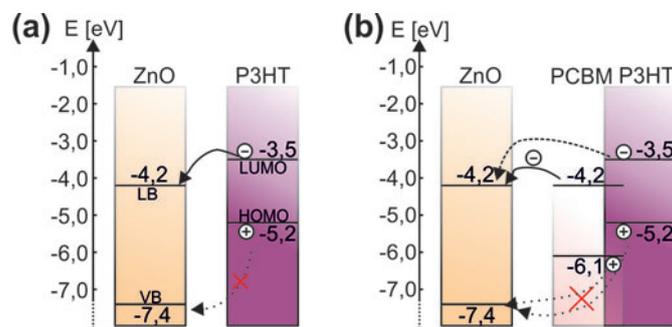


Abbildung 5.7: Energetische Position des Leitungs- und Valenzbandes von (bulk)-ZnO [103] beziehungsweise HOMO und LUMO von P3HT und PCBM. Durch die energetische Lage der Bandlücke können Elektronen aus dem P3HT oder PCBM in das energetisch tieferliegende Leitungsband von ZnO übergehen. Löcher aus der organischen Phase müssen eine Energiebarriere überwinden, um in das Valenzband des ZnO zu gelangen. ZnO wirkt im Fall (a) und (b) als Elektronen-selektive oder Loch-blockende Schicht.

muss ZnO nicht zwangsläufig als planare Schicht vorliegen. In die aktive Schicht einer Solarzelle eingebettete ZnO-Nanosäulen können neben der Ladungsträgerselektivität noch weitere Vorteile bieten. Durch die fadenartige Geometrie der Säulen kann die Elektronenextraktion und der Transport zur Kathode aus der organischen Phase heraus verbessert werden. Einerseits bilden die ZnO-Säulen (wie im vorherigen Kapitel diskutiert) – neben dem PCBM – eine zusätzliche Akzeptordomäne. Andererseits erlaubt die hohe Elektronenmobilität der kristallinen ZnO-Säulen⁸ im Vergleich zum amorphen PCBM⁹ einen schnellen und damit rekombinationsarmen Transport zur Anode. In Tabelle 5.1 sind veröffentlichte Wirkungsgrade und Füllfaktoren verschiedener Hybridzellen aufgelistet mit ITO¹⁰ Substrat, P3HT:PCBM als aktive Schicht und darin eingebettete ZnO-Nanosäulen. Zum Vergleich sind die Kennzahlen der Referenzzellen mit planarer ZnO-Schicht aufgeführt. Dieser Vergleich ermöglicht es, direkt den Einfluss der ZnO-Morphologie auf die photovoltaischen Eigenschaften zu studieren. Takanezawa et al. erreichten durch den Einbau von ZnO-Säulen eine Effizienzsteigerung von $\eta=1,8\%$ auf $\eta=2,7\%$ im Vergleich zu einer planaren Referenzzelle [106]. Es wurde gezeigt, dass vor allem der verbesserte Elektronentransport aus der aktiven Schicht einen erhöhten Füllfaktor und gesteigerten Wirkungsgrad zur Folge hat; die zusätzliche Akzeptorgrenzfläche durch die ZnO-Säulen ist dabei zweitrangig [107]. Sekine et al. konnten ebenfalls eine verbesserte Effizienz (circa 25% relativ) feststellen, wenn eine planare ZnO-Schicht durch eine wellige, raue ZnO-Schicht (*nanoridges*) ersetzt wird [108]. Durch das Einbetten der

⁸Elektronenmobilität ZnO-Nanosäule $\mu_e \approx 20 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [25, 101].

⁹Elektronenmobilität PCBM $\mu_e \approx 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [104, 105].

¹⁰aus dem Englischen: Indium-Tin-Oxide.

ZnO-Struktur	aktive Schicht	Anode	Effizienz η	Füllfaktor	Quelle
Nanopartikel	P3HT:PCBM	Ag	1,8%	38%	[107]
Nanosäulen	P3HT:PCBM	Ag	2,7%	50%	[107]
Nanopartikel	P3HT:PCBM	VO _x / Ag	3,0 %	50%	[106]
Nanosäulen	P3HT:PCBM	VO _x / Ag	3,9 %	65%	[106]
Nanopartikel	P3HT:PCBM	V ₂ O ₅ / Al	3,2 %	53%	[108]
<i>Nanoridges</i>	P3HT:PCBM	V ₂ O ₅ / Al	4,0 %	62%	[108]

Tabelle 5.1: Beispiele aus der Literatur zur Wirkungsgradsteigerung durch das Einbetten von ZnO-Säulen in die aktive Schicht von Hybridsolarzellen, alle mit ITO-Substrat und P3HT:PCBM-Schicht. Im Vergleich zur Referenzzelle mit einer planaren ZnO-Schicht wird durch den Einbau der Nanosäulen sowohl der Füllfaktor, als auch die Effizienz der Zellen gesteigert.

ZnO-Nanosäulen konnte in allen drei Veröffentlichungen der Wirkungsgrad der Zellen deutlich verbessert werden (Tabelle 5.1). Die Effizienzen der Referenzzellen sind weit gestreut (von $\eta=1,8\%$ bis $3,2\%$). Das hat verschiedene Gründe: unterschiedliches Anodenmaterial, verschiedene Dicke der aktiven Schicht und der Anode, sowie die Verwendung organischer Halbleiter mit verschiedener Reinheit und Qualität. Daher sind die relativen Wirkungsgradsteigerungen zu betrachten und nicht die absoluten Werte. Die relativen Effizienzsteigerungen liegen bei 125-150%. Jedoch geht aus den Veröffentlichungen nicht genau hervor, ob bei der Referenzsolarzelle mit planarer ZnO-Schicht auch immer eine komplett deckende Schicht verwendet wurde. Wie bereits oben diskutiert, führt das Fehlen einer Loch-blockenden ZnO-Schicht zu einem verringerten Wirkungsgrad [102]. Ist diese Schicht (beispielsweise bei Takanezawa et al. eine Keimschicht [107, 106]) nicht deckend, ergeben sich Kurzschlüsse und nur ungenügende Loch-blockende Eigenschaften. Werden nun Nanosäulen auf dieser Schicht synthetisiert, können diese die Kurzschlüsse zudecken und so die Selektivität und damit den Wirkungsgrad verbessern. Auch Sekine et al. vergleichen Zellen mit einer deckenden, gewellten sol-gel ZnO-Schicht nicht mit einer planaren ZnO-Schicht, sondern verwenden eine Referenzzelle mit einer Nanopartikelschicht [108]. Somit ist es fraglich, ob die veröffentlichte Effizienzsteigerung allein auf die verbesserten Transporteigenschaften durch die Nanosäulen zurückgeführt werden kann und ob eine Effizienzsteigerung durch die Reduzierung von Kurzschlüssen ausgeschlossen werden kann. Für die in dieser Arbeit entwickelten und vorgestellten Zellen wird diese Problematik berücksichtigt (siehe Kapitel 5.4.3).

Zusammenfassend lässt sich bisher sagen, dass eine zusätzliche Kathoden-seitige Schicht eines anorganischen Halbleiters wie ZnO zu einer Verbesserung des Wirkungsgrads führt. Diese Verbesserung ist zurückzuführen auf die Elektronen-selektive

beziehungsweise Loch-blockende Eigenschaft der eingebrachten Halbleiterschicht. Eine zusätzliche Nanostrukturierung der Schicht, in Form von Nanosäulen, Nanofasern oder ähnlichen Strukturen, die in die aktive Schicht hineinragen, kann vor allem den Elektronentransport hieraus verbessern, dadurch Rekombination verringern und den Zellwirkungsgrad erhöhen.

5.4.3 Flüssig-prozessierbare Hybridelektrode

Für die großflächige und kommerzielle Herstellung von Polymersolarzellen als auch Hybridsolarzellen ist die Kompatibilität mit Druck-, Roll-to-Roll- und sonstigen Massenproduktionsverfahren wesentlich. Die Verwendung dieser Verfahren erlaubt eine kostengünstige Herstellung mit hohem Durchsatz [9].

Durch eine Kombination von Roll-to-Roll-Prozessen (Düsenbeschichtung) und Siebdruckverfahren wurden bereits Polymersolarzelle in Modulgröße hergestellt [109]. Dabei wurde die ZnO-(Nanopartikel)-Schicht, die P3HT:PCBM- und die PEDOT:PSS-Schicht mittels Düsenbeschichtung auf flexiblen, ITO-beschichteten Polyethylenterephthalat-Folien (PET) aufgebracht, der strukturierte Rückseitenkontakt wurde mittels Siebdruck aus Silbernanopartikel hergestellt. Bei diesem Verfahren wird vollständig auf thermisch aufgedampfte Metallkontakte verzichtet.

Als leitendes, transparentes Substrat wird zumeist ITO verwendet. Dieses wird mittels Sputter-Prozess auf Glas oder einer Plastikfolie aufgebracht. Nach einer Analyse von Nielsen et al. [9] macht das ITO-beschichtete PET fast 60% der Materialkosten von Polymersolarzellen aus, die mittels Roll-to-Roll-Prozessen hergestellt werden. Das enthaltene Indium ist besonders kostenintensiv und ist in nur sehr begrenzter Menge auf der Erde vorhanden. Der Rohstoffpreis für Indium hat sich in den letzten zwei Jahrzehnten versechsfacht und zwischenzeitlich sogar einen zehnfachen Wert erreicht [110]. Abschätzungen sagen voraus, dass in 5-15 Jahren die Indiumvorräte an den Förderstätten erschöpft sind [111]. Aus diesen Gründen folgert F. C. Krebs, dass „es unwahrscheinlich ist, dass es eine zukünftige großflächige kommerzielle Anwendung von Polymersolarzellen mit ITO (als Elektrode) geben wird“¹¹ [112].

Eine Alternative zu ITO ist die Verwendung hochleitender organischer Polymerschichten, wie beispielsweise PEDOT:PSS. Mit Hilfe bestimmter Zusätze wurden bereits Leitwerte von 1400 S/cm^{12} erreicht [61]. Diese organischen Schichten wurden auch schon als Elektrodenmaterial in Polymersolarzellen verwendet [61, 113]. Solche organische Elektroden können zudem mittels Roll-to-Roll-Prozessen aufgebracht werden und sind vollständig massenproduktionstauglich [112]. Um auch über große Flächen eine gute elektrische Ableitung der Ladungsträger zu gewährleisten,

¹¹Übersetzt aus dem Englischen.

¹²S steht für die Einheit Siemens, $\text{S} = \frac{\text{A}}{\text{V}}$.

wird häufig ein grobmaschiges Metall-Grid aus Silbernanopartikel auf das Substrat aufgedruckt [112, 114].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Hybridsolarzellen mit ZnO-Nanosäulen entwickelt, die eine hochleitfähige PEDOT:PSS-Elektrode enthalten und somit ohne ITO oder anderen anorganischen TCO¹³ auskommen. Das hydrothermale Wachstumsverfahren erlaubt die Synthese von ZnO-Nanosäulen auch auf organischen Substraten. Somit ist es möglich, – trotz organischer Elektrode – Zinkoxid-Nanosäulen in Polymersolarzellen zur verbesserten Elektronenextraktion zu verwenden und folglich die Effizienz der Solarzelle zu erhöhen. Um den Einfluss der organischen Elektrode im Vergleich zu ITO und den Einfluss der Nanosäulen auf die photovoltaischen Eigenschaften einer Solarzelle zu untersuchen, wurden jeweils entsprechende Referenzzellen hergestellt und getestet.

In diesem Kapitel wird zunächst auf die Herstellung der entwickelten Hybridelektrode eingegangen und deren Eigenschaften untersucht. Das Kapitel 5.4.4 erläutert anschließend die Verwendung dieser Hybridelektrode in einer Polymersolarzelle.

Herstellung

Im Folgenden werden die einzelnen Prozessschritte zur Herstellung der Hybridelektrode erläutert. Diese sind in der Abbildung 5.8 dargestellt.

Im ersten Schritt wird eine hochleitende Schicht des Polymers PEDOT:PSS auf ein vorher gereinigtes Glassubstrat aufgebracht. Hierfür wird PEDOT:PSS¹⁴ mit Dimethylsulfoxid und Isopropanol gemischt, um eine hohe Leitfähigkeit zu erreichen, und dann zweimal auf das Glassubstrat mit einer Lackschleuder aufgebracht. Um die Leitfähigkeit auf bis zu 1400 S/cm zu erhöhen, wird das Substrat in eine Dimethylsulfoxid-Lösung eingelegt und anschließend ausgeheizt [61]. Experimentelle Details hierzu können in den Referenzen [61, 115, 116] gefunden werden.

Im zweiten Schritt wird eine möglichst deckende Zinkoxid-Schicht auf die organische Schicht aufgebracht. Zur Herstellung der ZnO-Schicht wird ebenfalls eine Lösungsmittel-basierte Methode verwendet. Hierbei wird Zink-Acetylacetonat-Hydrat in Ethanol gelöst und mittels Lackschleuder abgeschieden. Beim nachfolgenden Ausheizzschritt (120 °C) wird aus den Ausgangsstoffen eine dünne, circa 20 nm dicke ZnO-Schicht gebildet [117], die aus kleinen Nanopartikeln zu bestehen scheint (siehe Abb. 5.9, Mitte). Diese Methode orientiert sich an der in Referenz [117] beschriebenen Methode. Das aufgebrachte ZnO dient sowohl als Elektronen-selektive

¹³Aus dem Englischen: *Transparent Conductive Oxide*.

¹⁴Heraeus, Clevios PH1000.

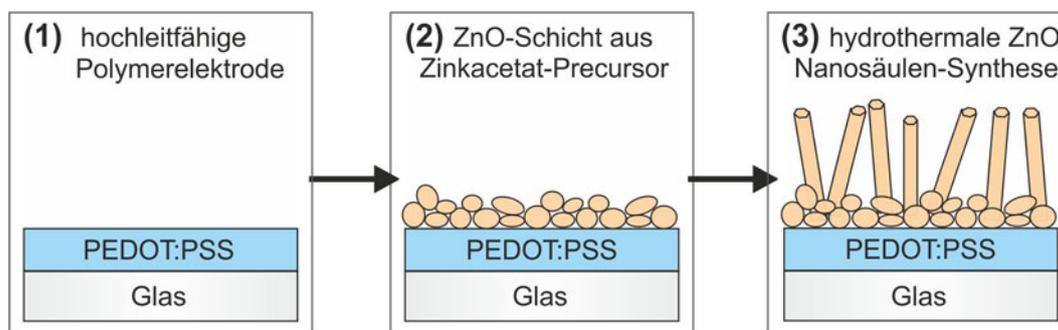


Abbildung 5.8: Herstellungsschritte der Hybridelektrode. **(1)** Aufbringen der hochleitfähigen Polymerschicht auf einem Glassubstrat. **(2)** Abscheiden einer deckenden ZnO-Schicht aus einer Precursurlösung. **(3)** hydrothermales Wachstum der ZnO-Nanosäulen. Alle Prozessschritte benötigen nur geringe Temperaturen, basieren auf Aufbringen einer Lösung und anschließendem Ausheizen bei geringer Temperatur bzw. auf chemischer Badabscheidung und sind damit leicht skalierbar.

Schicht (Kapitel 5.4.2), als auch als Keimschicht für den nachfolgenden hydrothermalen Wachstumsschritt.

Der letzte Schritt ist das hydrothermale Wachstum der ZnO-Säulen. Dabei werden die in Kapitel 3 präsentierte Methode und die dort ausgearbeiteten Bedingungen verwendet. Eine mittlere Säulenlänge von circa 100 nm wurde angestrebt, um bei der späteren Verwendung in einer Solarzelle mit einer Absorberschicht von rund 150 nm die Säulen komplett einzudecken und keine Kurzschlüsse zu erhalten. Die Wachstumszeit wurde nach Graph 3.3 angepasst. Nach dem 18-minütigen Wachstumsprozess wurden die Proben mit destilliertem Wasser abgespült und mit Stickstoff getrocknet. Damit ist die Herstellung der Hybridelektrode abgeschlossen. Diese Elektrode wird im Folgenden als Typ **A** bezeichnet.

Um Referenzelektroden ohne ZnO-Säulen herzustellen, wurde der hydrothermale Wachstumsschritt weggelassen. Somit befindet sich nur eine ZnO-Schicht auf dem PEDOT:PSS. Diese Referenzelektrode wird mit **B** bezeichnet. Zudem wurden Referenzelektroden auf der Basis eines ITO-Substrates hergestellt (Elektrode Typ **C**). Hierfür entfällt der erste Schritt, das Aufbringen der PEDOT:PSS-Schicht. Die Schritte 2 und 3, also die Aufbringung der ZnO-Schicht und das hydrothermale Wachstum, wurden analog zur Herstellung der Hybridelektrode ausgeführt. In 5.9 (untere Reihe) befinden sich schematische Darstellungen der Elektroden **A**, **B**, **C** und deren Schichtreihenfolge.

Elektronenmikroskopische Charakterisierung

In Abbildung 5.9 (unten) sind Elektronenmikroskop-Aufnahmen der verschiedenen Elektroden gezeigt. Im REM-Bild 5.9(b) ist die Referenzelektrode **B** mit PEDOT:PSS und ZnO-Schicht ohne Nanosäulen abgebildet. Eine körnige, nanopartikelartige Struktur ist erkennbar. Aufnahmen an verschiedenen Orten dieser Probe zeigen ähnliche Strukturen. Es sind keine Bereiche zu finden, an denen das organische Substrat freiliegt. Von einer vollständigen Bedeckung mit dieser Schicht kann also ausgegangen werden. Die in Bild 5.9(b) erkennbare nanopartikelartige Struktur dient als Keim-

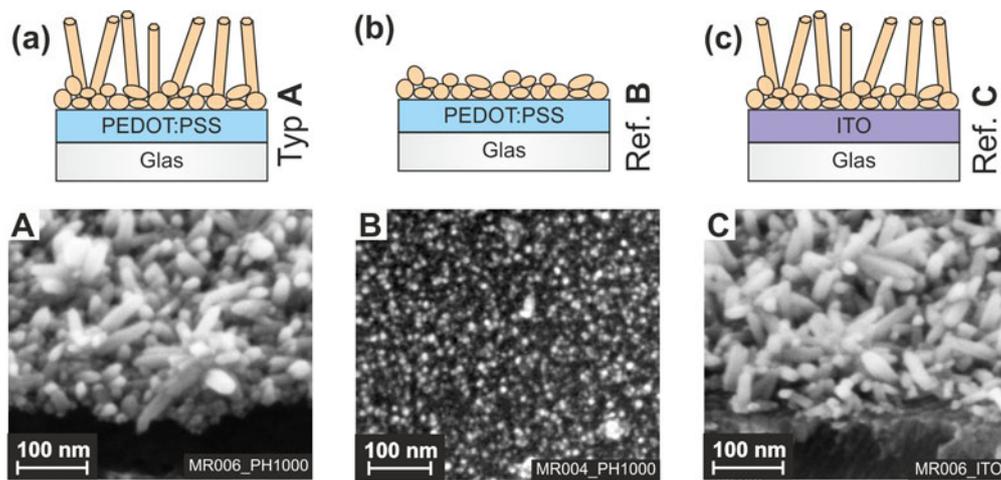


Abbildung 5.9: Oben: (a)-(c) schematische Darstellung des Schichtaufbaus der Elektroden: der Hybrid-Elektrode **A**, der organischen Referenzelektrode ohne ZnO-Säulen **B**, der Referenzelektrode mit ITO-Substrat **C** (nicht maßstabsgetreu).

Unten: (a)-(c) zugehörige REM-Aufnahmen der Elektroden **A** (unter 70° Betrachtungswinkel), **B** und **C** (unter 70° Betrachtungswinkel). Auf Bild **B** kann man die nanopartikelartige, deckende ZnO-Schicht sehen, die bei der Elektrode **A** und **C** als Wachstumskeimschicht dient. Die Referenzelektrode **C** weist eine vergleichbare Nanostruktur auf wie die der Hybrid-Elektrode **A**.

schicht für das hydrothermale Wachstum (siehe Kapitel 3.2). Die REM-Aufnahme 5.9(a) zeigt eine Bruchkante einer Elektrode Typ **A**. Es sind deutlich Nanosäulen zu erkennen, die auf dieser Schicht synthetisiert wurden. Die Elektrode **B** kann direkt in eine hydrothermale Wachstumslösung gegeben werden. Die Säulen sind wegen der rauen Oberfläche in verschiedene Raumrichtungen orientiert. Die zufällige Ausrichtung der Säulen steht nicht im Widerspruch zu einer möglichen, verbesserten Ableitung der Elektronen, wenn eine aktive Schicht auf der Elektrode aufgebracht wird. Die maximale Länge der Nanosäulen wurde anhand der Aufnahmen zu rund

100 nm bestimmt. Die Untersuchung verschiedener Probenorte ergibt, dass die Probe homogen mit Nanosäulen bewachsen ist.

Auf dem ITO-Substrat mit der ZnO-Schicht bildet sich beim Wachstum eine ähnliche Nanosäulenmorphologie, wie auf dem organischen Pendant, vergleiche Bild 5.9(a) und (c). Die Säulen sind ebenfalls zufällig orientiert und besitzen eine ähnliche Längenverteilung. Die Säulendichte ist außerdem vergleichbar. Die vor dem Wachstum aufgebrauchte ZnO-Schicht ermöglicht also die Synthese von Nanosäulen unabhängig vom unterliegenden Substrat.

Anhand der REM-Bilder ist zu erkennen, dass die Hybridelektrode **A**, als auch die Referenzelektroden **B** und **C** eine geeignete Morphologie aufweisen, um sowohl den Einfluss der Nanosäulenstruktur als auch den der PEDOT:PSS-Schicht zu untersuchen. Mit Hilfe von REM-Aufnahmen konnte eine homogene Bedeckung mit dem jeweiligen Material festgestellt werden.

Der Flächenwiderstand der im Schritt 1 aufgebrauchten PEDOT:PSS-Schicht wurde auf $45 \Omega/\square$ bestimmt. Bei einer mittels Profilometer bestimmten und anhand von REM-Aufnahmen verifizierten Schichtdicke von circa 155 nm, ergibt sich eine Leitfähigkeit von über 1400 S/cm. Im Vergleich, ITO hat einen elektrischen Widerstand von $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ bei einer (üblichen) Schichtdicke von 100 nm [118]. Daraus ergibt sich ein Flächenwiderstand von $10 \Omega/\square$. Das Standardsubstrat hat also trotz Optimierung der Leitfähigkeit von PEDOT:PSS eine über viermal so hohe Flächenleitfähigkeit.

Transmission im sichtbaren Spektralbereich

Hybridsolarzellen werden üblicherweise kathodenseitig beleuchtet. Das bedeutet, dass das Sonnenlicht durch die untersuchten Hybridelektroden in die aktive Schicht der Solarzelle gelangt. Die hergestellten Elektroden werden daher im Folgenden auf ihre Transmissionseigenschaften untersucht. Die Elektroden sollten im Sichtbaren eine möglichst hohe Transmission aufweisen, damit ein möglichst große Anzahl der Photonen die aktive Schicht erreichen kann. Die ZnO-Nanostrukturen auf den Hybridelektroden streuen das einfallende Licht. Daher wird nicht nur die direkte Transmission gemessen, sondern mit Hilfe einer Ulbricht-Kugel¹⁵ die diffuse, also die gestreute Strahlung hinter der Elektrode aufgenommen. In Abbildung 5.10 sind die Transmissionsspektren sowohl der Hybridelektrode **A** und der Referenzelektrode mit PEDOT:PSS/ZnO-Säulen **B**, als auch die der ITO-Referenzelektrode **C** gezeigt. Die Spektren sind für die Absorption des unterliegenden Glases korrigiert. In Tabelle 5.2 sind die errechneten Durchschnittswerte angegeben. Vergleicht man die Transmissi-

¹⁵Perkin Elmer Lambda 1050 UV/VIS/NIR Spektrometer mit einer Ulbrichtkugel.

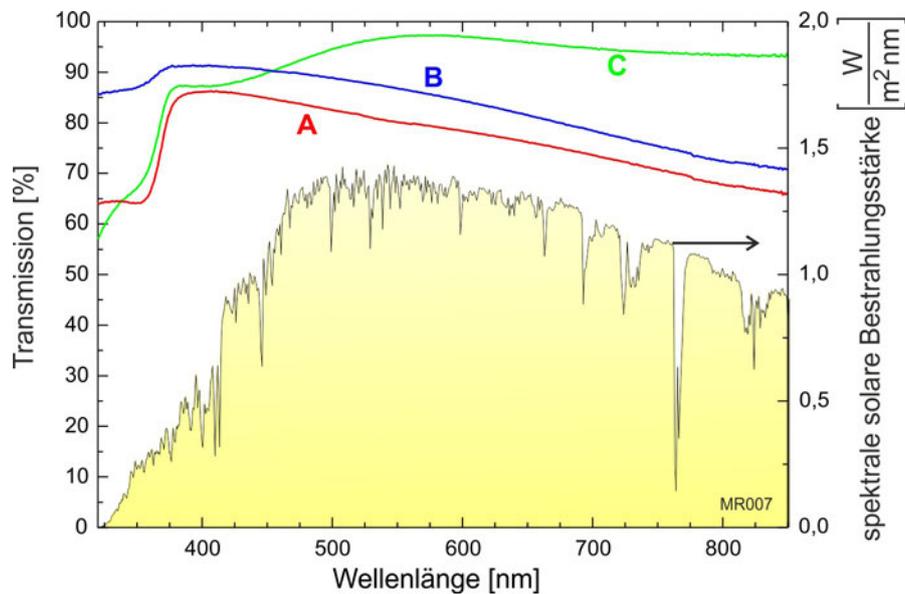


Abbildung 5.10: Transmissionsspektren der verschiedenen Elektroden: **A** Elektrode mit der Konfiguration PEDOT:PSS/ZnO/ZnO-Nanosäulen (rote Kurve), **B** Referenzelektrode mit PEDOT:PSS/ZnO (blaue Kurve) und **C** Referenzelektrode mit ITO/ZnO/ZnO-Nanosäulen (grüne Kurve). Zum Vergleich ist das solare Spektrum eingezeichnet (rechte Achse). Die ITO-basierte Elektrode zeigt die beste Transmission im Sichtbaren, die Hybridelektrode **A** zeigt eine durchschnittliche Transmission von 75,6% und ist damit trotz organischer Elektrode geeignet für photovoltaische Anwendungen.

onsspektren von **A** und **C**, also die Konfiguration PEDOT:PSS/ZnO/ZnO-Säulen und ITO/ZnO/ZnO-Säulen, kann untersucht werden, wie sich das Ersetzen des ITO durch die organische Polymerschicht auswirkt. Im Spektralbereich zwischen 450 nm und 850 nm ist die transmittierte Intensität der ITO-basierten Elektrode deutlich höher (circa 18%). In diesem Bereich werden die nahezu idealen Transmissionseigenschaften von ITO deutlich, die neben der guten Leitfähigkeit auch Grund für dessen vorherrschende Anwendung in der Displaytechnik sind. Das organische Substrat zeigt eine mittlere Transmission von ungefähr 76%, da PEDOT:PSS in diesem Spektralbereich eine breite Absorptionsbande besitzt. Ein Absorptionsspektrum von PEDOT:PSS kann in Anhang [A](#) gefunden werden. Verglichen mit anderen organischen, hochleitenden Schichten ist die Transparenz dieses Substrats dennoch außerordentlich hoch.

Durch den Vergleich der Transmissionsspektren von **A** und **B** lässt sich der Anteil ermitteln, der durch die ZnO-Nanosäulen verloren geht. Im Sichtbaren liegt die Transmission der Elektrode mit Nanosäulen **A** circa 5% unter der Elektrode **B** ohne Säulen. Grund hierfür kann die Absorption durch die Säulen sein, die durch Defekte und Verunreinigungen des ZnO entsteht. Außerdem kann vermehrte Streuung in

Rückwärtsrichtung die Transmission verringern. Oberhalb der Bandkante von ZnO, also für Wellenlängen kleiner als circa 370 nm, bricht die Transmission von **(A)** stark ein, da viele absorbierende ZnO-Nanosäulen vorhanden sind. Für Kurve **B** ist dieser Effekt aufgrund der geringeren effektiven ZnO-Schichtdicke deutlich schwächer.

In dem Graphen (5.10) ist zudem das Sonnenspektrum AM 1,5 aufgetragen. Werden die Transmissionsspektren mit dem solaren AM 1,5-Spektrum gewichtet, erhält man den für photovoltaische Anwendungen relevanten Transmissionswert der Elektrode (unabhängig vom Absorber). Diese Transmissionswerte sind in der zweiten Spalte der Tabelle 5.2 aufgelistet. Sie unterscheiden sich für die gezeigten drei Elektroden nur geringfügig von den Durchschnittswerten. Legt man sich zudem auf ein Absorbergemisch fest, so kann zusätzlich dessen Absorptionsspektrum miteinbezogen werden. In der letzten Spalte ist für das in dieser Arbeit verwendete Gemisch P3HT:PCBM der Bruchteil des einfallenden Sonnenlichtes eingetragen, der sowohl transmittiert, als auch in einer fiktiven, circa 200 nm dicken Absorberschicht absorbiert wird¹⁶. Dieser Anteil (30-36%) kann überhaupt nur zur Erzeugung elektrischer Energie verwendet werden. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die vorgestellte Hybridelektrode

Elektroden- design	Transmission Durchschnitt	Transmission gewichtet mit dem Sonnenspektrum	Anteil transmittiert und absorbiert
A	75,8%	76,6%	26,1%
B	80,7%	80,6%	27,7%
C	93,5%	95,3%	31,1%

Tabelle 5.2: Transmissionswerte der verschiedenen Elektrodenkonfigurationen. In der ersten Spalte sind durchschnittliche Transmissionswerte im Spektralbereich 330-850 nm angegeben. Für photovoltaische Anwendungen ist es sinnvoll, die Transmission mit dem Sonnenspektrum zu gewichten (dritte Spalte). Diese Werte unterscheiden sich bei den obigen Beispielen nur geringfügig. In der letzten Spalte wurde für das Absorbergemisch P3HT:PCBM der Anteil aufgelistet, der sowohl durch die entsprechende Elektrode transmittiert als auch in einer fiktiven aktiven Schicht absorbiert wird, bei einer solaren Bestrahlungsstärke von 1000 W/m². Begrenzend sind hierbei die relativ schmalbandigen Absorptionsspektren der Absorber und weniger die Transmissionseigenschaften der Elektrode.

sich zur Verwendung in einer Solarzelle eignet. Anhand elektronenmikroskopischer Untersuchungen zeigt sich, dass die Hybridelektrode eine geeignete, homogene Nanosäulenstruktur aufweist. Transmissionsmessungen ergeben, dass eine ausreichende Transmission von über 75% im relevanten, sichtbaren Spektralbereich erreicht wird.

¹⁶Es wurde ein maximaler Absorptionskoeffizient von 1,6 cm⁻¹ angenommen, dies entspricht einer Schichtdicke von circa 200 nm. Bezogen wird der Anteil auf eine integrierte Leistung von 1000 W/m².

Im Folgenden soll nun die entwickelte Elektrode in eine Solarzelle eingesetzt und untersucht werden.

5.4.4 Polymersolarzelle mit flüssig-prozessierbarer Hybrid-elektrode

Ausgehend von den im vorherigen Kapitel entwickelten und untersuchten Elektroden werden nun Hybridsolarzellen hergestellt. Um eine größtmögliche Vergleichbarkeit mit anderen Publikationen aus dem Bereich zu erhalten, wurde das gebräuchlichste und meist-untersuchte Akzeptor-Donator-Gemisch P3HT:PCBM verwendet. Zunächst wird die Herstellung der Solarzellen erklärt und anschließend werden deren photovoltaische Eigenschaften diskutiert.

Herstellung

Ausgehend von der im vorherigen Kapitel vorgestellten Hybridelektrode aus dem hochleitenden Polymer PEDOT:PSS, einer deckenden Schicht Zinkoxid und hydrothermal synthetisierten Nanosäulen werden nun vollständige Hybridsolarzellen entwickelt. In Abbildung 5.11 ist der Herstellungsprozess schematisch dargestellt. Die

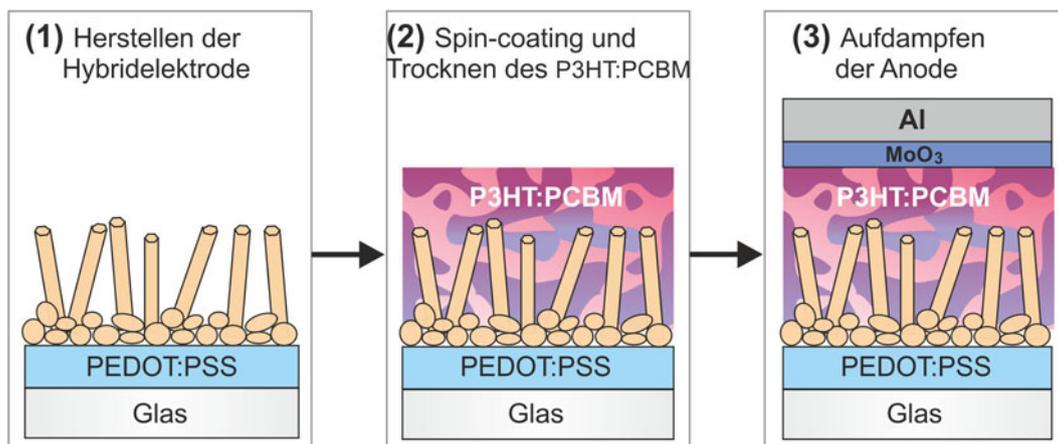


Abbildung 5.11: Herstellungsschritte der Hybridsolarzelle. Schritt **(1)**: die zuvor hergestellte Hybridelektrode wird in eine Glovebox mit Stickstoffatmosphäre eingeschleust. Im Schritt **(2)** wird dann das Polymergemisch als aktive Schicht mit einer Lackschleuder aufgebracht. Im letzten Schritt **(3)** wird dann die Anode thermisch aufgedampft.

in Kapitel 5.4.3 präsentierten Elektroden (**A** und Referenz **B**, **C**) werden nun in eine

Glovebox eingeschleust, um in fast Sauerstoff-freier Stickstoffatmosphäre mit geringer Feuchtigkeit arbeiten zu können (Schritt **(1)** in Abb. 5.11). Im zweiten Schritt **(2)** wird das Donatormaterial P3HT mit dem Akzeptormaterial im Verhältnis 1:0,9 gemischt, in 1,2-Dichlor-benzol gelöst und mit einer Lackschleuder auf die Elektrode aufgebracht. Die Elektroden wurden mit einer Petrischale abgedeckt, um ein langsames Trocknen der Schichten zu ermöglichen und damit eine höhere Kristallinität des Absorbergemisches, sowie bessere Infiltration in die Nanosäulenfelder zu erreichen [119]. Im letzten Schritt **(3)** wird die Anode der Zelle aufgebracht. Hierfür wird eine 10 nm dicke Molybdän(VI)-trioxid-Schicht (MoO_3), gefolgt von einer 200 nm dicken Aluminium-Schicht (Al) thermisch durch eine Maske aufgedampft. Mit Hilfe der Maske wird die Anode strukturiert und eine aktive Fläche von $0,24 \text{ cm}^2$ pro Zelle definiert. Die Zellherstellung ist nun abgeschlossen und die Hybridzellen können auf ihre photovoltaischen Eigenschaften untersucht werden.

Die Referenzsolarzelle **B** ohne ZnO-Säulen aber mit organischer Elektrode und die Referenzzelle **C** mit ITO-Substrat und Säulen werden analog mit den gleichen Prozessschritten präpariert. In Abbildung 5.12 ist der Schichtaufbau der verschiedenen Solarzellen schematisch dargestellt. In Referenz [115] können weitere Details zur

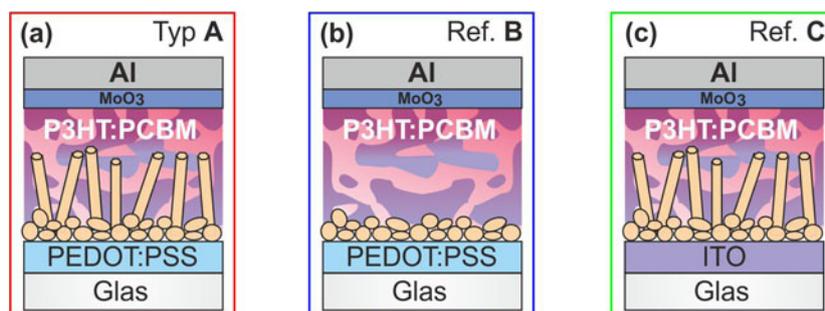


Abbildung 5.12: Schematischer Aufbau und Benennung der untersuchten Solarzellen: (a) Hybridsolarzelle **A**, (b) PEDOT:PSS/ZnO/ZnO-Säulen Referenzzelle **B** und (c) ITO/ZnO/ZnO-Säulen Vergleichszelle **C**.

Herstellung der Zellen gefunden werden¹⁷. Zudem befinden sich im Anhang REM-Aufnahmen eines Querschnitts von einer Hybridsolarzelle (Abb. A.2).

¹⁷Anmerkung: Die Schritte **(2)** und **(3)** wurden im Reinraum des Lichttechnischen Institutes von M. Reinhard durchgeführt.

Photovoltaische Charakterisierung

Die hergestellten Hybridsolarzellen wurden nun anhand von Strom-Spannungs-Kennlinien unter Beleuchtung charakterisiert. Die Messmethode wurde bereits in Kapitel 5.2.2 vorgestellt. In Abbildung 5.13 sind die Strom-Spannungs-Kennlinien der Hybridsolarzelle **A** und der Referenzzellen **B** und **C** unter AM 1,5G-Beleuchtung (1000 W/m^2) und ohne Beleuchtung gezeigt. In Tabelle 5.3 sind die zugehörigen photovoltaischen Kennzahlen der Zellen zusammengefasst.

Für Zellen des Typs **A** ergibt sich aus den Kennlinien eine Leerlaufspannung von $V_{OC}=0,54 \text{ V}$, ein Kurzschlussstrom von $J_{SC}=7,0 \text{ mA/cm}^2$, ein Füllfaktor von $FF=43\%$ und daraus ein Wirkungsgrad von $\eta=1,63\%$.

Im Folgenden wird zunächst die Hybridsolarzelle **A** mit der Referenzzelle **C** vergli-

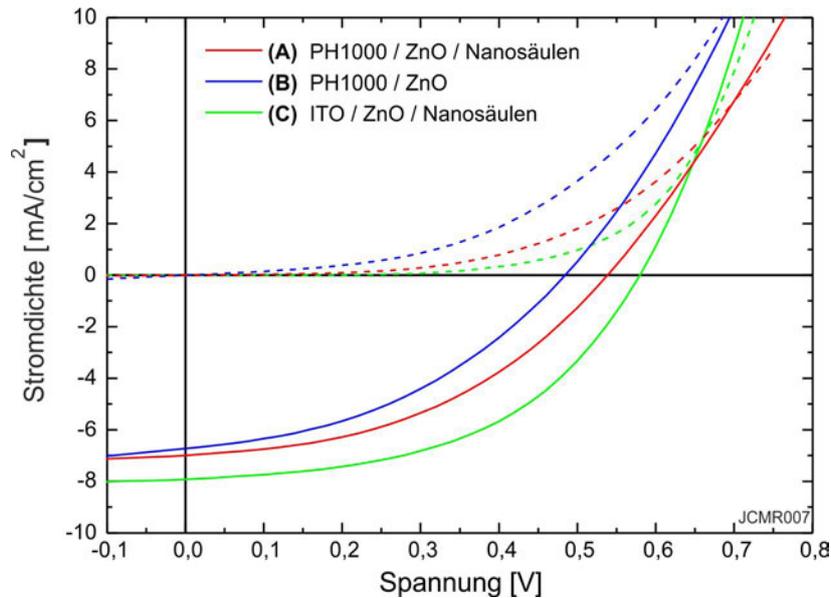


Abbildung 5.13: Strom-Spannungs-Charakteristik der Hybridsolarzellen **A** und Referenzzellen **B**, **C**. Die daraus gewonnenen photovoltaischen Größen sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst. Zellkonfiguration **A** und **B** besitzen beide eine PEDOT:PSS-Elektrode, Zelltyp **C** eine ITO-Elektrode. Aufgrund des höheren Flächenwiderstands und der geringeren Transparenz der organischen Elektrode weisen Zellen **A** und **B** einen geringeren Wirkungsgrad als **C** auf. Aus dem Vergleich der Kurven **A** und **B** ist zu erkennen, dass der Einbau von Nanosäulen den Wirkungsgrad verbessert.

chen, also ein Vergleich zwischen organischer PEDOT:PSS-Elektrode und anorganischer ITO-Elektrode gezogen. Anhand der Steigung der Kennlinie in Vorwärtsrichtung lässt sich ein Serienwiderstand $R_S = 17 \Omega \cdot \text{cm}^2$ für **A** und $R_S = 6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ für **C**

errechnen. Dieser Unterschied im Serienwiderstand spiegelt den höheren Flächenwiderstand der PEDOT:PSS-Elektrode im Vergleich zur ITO-Schicht wider und führt zu einer Verringerung des Füllfaktors für **A**. Zudem ist der Kurzschlussstrom J_{SC} von **A** um knapp $1,0 \text{ mA/cm}^2$ geringer (entspricht 88%). Diese verringerte Stromdichte kann im Wesentlichen auf die geringere Transmission der PEDOT:PSS-Elektrode im relevanten Spektralbereich zurückgeführt werden: im Verhältnis zur ITO-Elektrode wird bei der PEDOT:PSS-Elektrode nur 84% transmittiert, wenn die Transmission mit dem Sonnenspektrum und dem Absorptionsspektrum von P3HT:PCBM gewichtet wird (siehe Tabelle 5.2, letzte Spalte). Zudem weist die Zelle **A** eine um 45 mV geringere Leerlaufspannung auf. Dieser Effekt wurde auch bereits an anderen PEDOT:PSS-basierten Elektroden beobachtet [120] und kann als Spannungsabfall an dem PEDOT:PSS/ZnO p-n-Übergang interpretiert werden [121].

Im Folgenden werden die Zellen **A** und **B** verglichen, also Zellen basierend auf einer Polymerelektrode mit und ohne ZnO-Säulen. Anhand dieses Vergleichs kann festgestellt werden, welchen Einfluss der Einbau von ZnO-Nanosäulen auf die photovoltaischen Eigenschaften der Zelle hat. Die Zelle **B** weist einen geringeren Füllfaktor als Zelle **A** auf. Diese Tatsache lässt vermuten, dass die ZnO-Säulen zu einer verbesserten Ableitung der Elektronen aus der aktiven Schicht führen. Zudem weist der Zelltyp **B** eine um circa 45 mV geringere Leerlaufspannung auf. Dies kann an einer höheren Lage des Fermi-niveaus in den ZnO-Säulen im Vergleich zu der Lage in einer bulk-ZnO-Schicht liegen [122]. Außerdem können möglicherweise verbesserte Lochblockende Eigenschaften der mit Säulen bewachsenen Elektrode effektiver verhindern, dass Löcher die Kathode erreichen und diese damit einen Spannungsabfall bewirken. Zudem ist bekannt, dass bimolekulare Rekombination die Leerlaufspannung einer Zelle begrenzt [123]. Durch die ZnO-Nanosäulen in der aktiven Schicht kann auch die bimolekulare Rekombination verringert werden und so möglicherweise eine höhere Leerlaufspannung erreicht werden. Der geringere Füllfaktor und die verminderte Leerlaufspannung des Zelltyps **B** führt zu einem Wirkungsgrad von $\eta=1,3\%$, also zu einem deutlich geringeren Wert als für den Zelltyp **A** ($\eta=1,6\%$). Relativ gesehen erhöht sich somit durch den Einbau der ZnO-Nanosäulen der Wirkungsgrad um 25%. Diese Steigerung ist vergleichbar mit derjenigen, die in der Literatur mit ITO-Substraten erreicht wurde (siehe Tabelle 5.1). Der Einbau von ZnO-Nanosäulen verbessert somit auch bei der Verwendung eines organischen Polymersubstrats den Wirkungsgrad der Solarzelle deutlich.

Zelltyp	V_{OC} [mV]	J_{SC} [mA/cm ²]	FF	R_S [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	Effizienz η
A	540	7,0	43%	17	1,63%
B	490	6,7	40%	12	1,32%
C	580	7,9	49%	6	2,27%

Tabelle 5.3: Photovoltaische Kennzahlen der hergestellten Solarzellentypen **A**, **B**, **C**. Aus dem Vergleich der Zelltypen **A** und **C** wird deutlich, dass beim Ersetzen der ITO-Schicht durch eine organische Schicht sich alle photovoltaischen Kenngrößen verschlechtern. Dies ist aufgrund der im Vergleich schlechteren Leitfähigkeit und Transmission der organischen Schicht zu erwarten. Der Vergleich der Kennzahlen des Zelltyps **A** und **B** ergibt eine deutliche Verbesserung durch den Einbau der Nanosäulen.

5.5 Fazit

In diesem Kapitel wurde zunächst eine allgemeine Einführung in organische Solarzellen und photovoltaische Kenngrößen gegeben. Die Notwendigkeit, zwei organische Halbleiter zu verwenden und diese in Form eines Bulk-Heteroübergangs nanoskaliert zu vermischen wurde ausführlich dargelegt. Zudem wurden grundlegende, physikalische Prozesse erläutert, die bei der Erzeugung eines Photostroms ablaufen, und es wurde auf mögliche Verlustprozesse innerhalb der Polymersolarzellen eingegangen.

Die Verwendung von ZnO-Nanosäulen in der aktiven Schicht von Bulk-Heteroübergang-Solarzellen wurde ausführlich diskutiert. Der anorganische Halbleiter kann aktiv zur Exzitonendissoziation beitragen, die Elektronenextraktion verbessern, eine Selektivität bezüglich des Ladungsträgertyps zeigen und damit den Wirkungsgrad dieser Solarzellen erhöhen.

Hinsichtlich der Materialkosten kann es sinnvoll sein, die Festkörperelektrode aus ITO durch eine organische, hochleitende Schicht zu ersetzen. Um dies auch bei Hybridsolarzellen umsetzen zu können, wurde innerhalb dieser Arbeit ein Verfahren entwickelt, eine Elektrode aus einem hochleitenden, transparenten Polymer und einer Schichtfolge aus ZnO und ZnO-Nanosäulen herzustellen, welche komplett mit Lösungsmittelprozessen auskommt. Ein Flächenwiderstand von $45 \Omega/\square$ konnte erreicht werden. Mit elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurde eine gute Homogenität der einzelnen Schichten und ein hoher Bedeckungsgrad festgestellt. Transmissionsmessungen ergaben eine durchschnittliche Transmission von über 75% und somit eine ausreichende Eignung als transparente Elektrode. Diese Elektroden wurden anschließend in Hybridsolarzellen eingesetzt und diese dann photovoltaisch charakterisiert. Unserem Wissen nach ist dies der erste Bericht, bei dem eine solche

Elektrode in organischen Solarzellen verwendet wird. Um zu untersuchen, wie sich das Ersetzen des ITO-Substrates durch eine organische Schicht auswirkt, wurden entsprechende Referenzhybridzellen auf ITO hergestellt und getestet. Durch den höheren Flächenwiderstand und die geringere Transmission der organischen Schicht sinkt der Wirkungsgrad von 2,3% auf 1,6%. Diese Abnahme kann aber akzeptabel sein, wenn dadurch auf teures Indium verzichtet und zusätzlich Produktionsmethoden mit hohem Durchsatz eingesetzt werden können. Die gemessenen Wirkungsgrade liegen nur im mittleren Bereich der veröffentlichten Literaturwerte, da die Zellen nicht bezüglich ihrer Anode optimiert wurden. In einem zweiten Vergleich wird der Einfluss der ZnO-Nanosäulen innerhalb der aktiven Schicht einer solchen Solarzelle untersucht. Der Vergleich von Zellen ohne und mit ZnO-Nanosäulen ergibt, dass sich der Wirkungsgrad durch den Einbau der Nanosäulen deutlich steigern lässt, und zwar von 1,3% auf 1,6%. Die relative Steigerung um fast 25% ist mutmaßlich auf die verbesserte Ableitung der Elektronen aus der aktiven Schicht zurückzuführen.

Kapitel 6

Farbstoffsolarzellen mit Zinkoxid-Nanostrukturen

In diesem Kapitel wird ein weiteres Solarzellenkonzept vorgestellt, in dem anorganische Halbleiternanostrukturen Anwendung finden: die sogenannten Farbstoffsolarzellen. Wie bei den Hybridsolarzellen hat die Morphologie der Nanostruktur einen wesentlichen Einfluss auf den photovoltaischen Wirkungsgrad. Zinkoxidnanosäulen stellen daher eine interessante Nanostruktur für FSZ dar.

Im Folgenden wird zunächst eine Einführung in Farbstoffsolarzellen gegeben und deren Funktionsweise erklärt. In Kapitel 6.2 wird der Einfluss der Halbleiter-Morphologie diskutiert und sowohl Solarzellen mit einer nanoporösen ZnO-Schicht als auch solche mit ZnO-Nanosäulen untersucht. Zudem wird aufgezeigt, wie der flüchtige Elektrolyt in einer FSZ durch einen organischen p-Halbleiter ersetzt werden kann und wie somit eine technisch herausfordernde Verkapselung der Zelle vermieden werden kann. In Kapitel 6.3 werden neuartige, sich selbstorganisierende Lichtsammelkomplexe vorgestellt, die als Absorber in FSZ vorteilhaft sein können. Es wird gezeigt, wie mittels zeitaufgelöster Spektroskopie zwischen Farbstoffmonomeren und Komplexen unterschieden werden kann und sich somit ein Werkzeug bietet, gezielt Oligomere¹ herzustellen. Im Unterkapitel 6.3.2 werden Farbstoffsolarzellen mit den untersuchten Molekülen vorgestellt.

¹Das sind aus mehreren Monomereinheiten zusammengesetzte Komplexe.

6.1 Einführung in Farbstoffsolarzellen

Bei den im vorherigen Kapitel diskutierten Polymersolarzellen besteht die aktive Schicht aus einem Akzeptor-Donator-Gemisch. Wie dort erläutert, haben diese zwei Komponenten zugleich mehrere Aufgaben innerhalb der Zelle: Sie sind sowohl für die Absorption des Sonnenlichtes als auch für den Transport der Elektronen beziehungsweise Löcher in der aktiven Schicht zuständig. Diese Tatsache bringt einen inhärenten Nachteil mit sich: Wird beispielsweise durch eine modifizierte chemische Struktur die Absorption des Donatormoleküls verbessert, muss zugleich darauf geachtet werden, dass die Lochtransporteigenschaften durch diese Modifikation nicht verschlechtert werden. Die doppelte Funktion kann den Spielraum für Verbesserungen der Materialien der aktiven Schicht einengen.

In Farbstoffsolarzellen (FSZ oder DSC²) sind hingegen Absorption und Ladungsträgertransport strikt getrennt. Die aktive Schicht dieser Zellen setzt sich aus drei wesentlichen Bestandteilen zusammen: einem anorganischen Halbleiter zum Elektronentransport, einem Farbstoff als Absorber und einem Lochleiter. Im Gegensatz zu Polymersolarzellen kann bei FSZ jeder dieser Bestandteile innerhalb gewisser Grenzen unabhängig voneinander auf die jeweilige Funktion optimiert werden. Durch die Verwendung einer anorganischen Nanostruktur, ähnlich wie bei Hybridsolarzellen, kann zudem die Morphologie der drei verschiedenen Komponenten in gewissem Maße kontrolliert werden.

Die ersten effizienten Farbstoffsolarzellen bestanden aus einer etwa 10 µm dicken nanoporösen Halbleiterschicht aus Titandioxid-Nanopartikeln, die mit einem Farbstoff sensibilisiert und einem Elektrolyt als Lochleiter infiltriert wurden. Diese Zellen erbrachten einen damals außerordentlich hohen Wirkungsgrad von bis zu 7,9% und wurden von M. Grätzel und B. O'Regan 1991 entwickelt [124]. Es überraschte, dass aus einem preiswerten, extrem polykristallinen Halbleiter eine effiziente Solarzelle gefertigt werden konnte, da bei der Silizium-basierten Photovoltaik das Credo existierte, dass die Kristallinität und Materialreinheit des anorganischen Halbleiters direkt mit dem Wirkungsgrad verknüpft ist. Eine optimierte Farbstoffsolarzelle, die bereits einen zertifizierten, 10%igen Wirkungsgrad aufwies, stellte die Gruppe von M. Grätzel im Jahr 1997 vor [125]. Da M. Grätzel als einer der Pioniere auf dem Gebiet der Farbstoffsolarzellen gilt, wird dieser Zelltyp auch häufig als Grätzelzelle bezeichnet.

Im Folgenden wird auf die Funktionsweise der Farbstoffsolarzellen genauer eingegangen und die üblicherweise verwendeten Materialien werden vorgestellt.

²aus dem Englischen: *Dye-sensitized solar cells*.

6.1.1 Funktionsprinzip

In Abbildung 6.1(a) ist der schematische Aufbau einer Farbstoffsolarzelle gezeigt. Wie bereits erwähnt, besteht die aktive Schicht einer FSZ aus drei Komponenten: einem anorganischen n-Halbleiter mit großer Bandlücke, einem absorbierenden Farbstoff (rot) und einem Lochleiter (gelb). Üblicherweise wird als n-Halbleiter Titandioxid oder Zinkoxid verwendet. Der anorganische n-Halbleiter kann in einer beliebigen dreidimensionalen Nanostruktur vorliegen. Der Farbstoff bedeckt die Oberfläche dieses Halbleiters in einer dünnen Schicht, idealerweise als Monolage. Der Lochleiter kann entweder ein flüssiger Elektrolyt oder ein organischer p-Halbleiter sein. Dieser sollte möglichst die gesamte anorganische Nanostruktur infiltrieren und somit in Kontakt zu allen Farbstoffmolekülen sein.

Die Zelle wird durch eine transparente, leitende Elektrode (mit TCO gekennzeichnet-

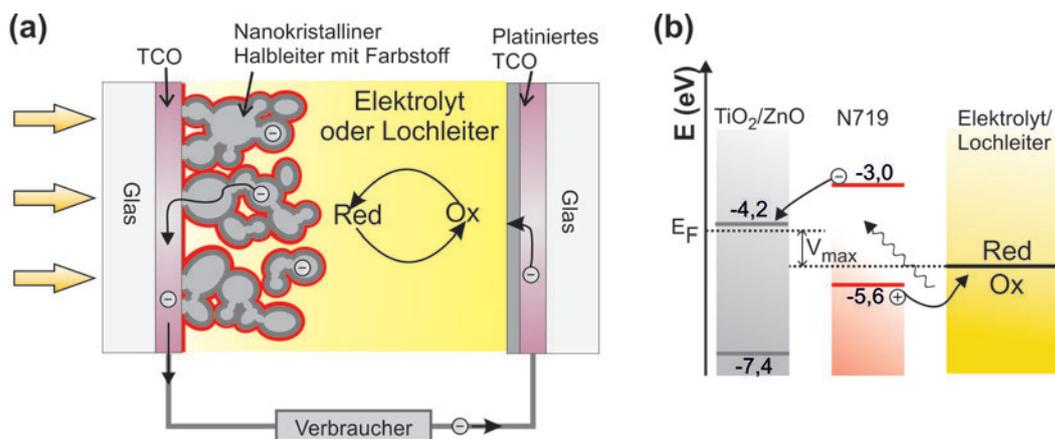


Abbildung 6.1: **(a)** Schematischer Aufbau und Funktionsweise einer Farbstoffsolarzelle. Der nanokristalline Halbleiter (grau) ist mit einem Farbstoff (rot) sensibilisiert. **(b)** Bulk-Energielevel der drei wesentlichen Bestandteile einer FSZ. Durch Absorption eines Photons wird der Farbstoff (N719) angeregt. Das Elektron aus dem angeregten Niveau kann in den Halbleiter injiziert werden. Der Farbstoff wird über die Oxidation des Elektrolyten regeneriert. Die maximale Leerlaufspannung V_{\max} , die eine FSZ liefern kann, ist durch die Differenz des Fermi-niveaus im n-Halbleiter und der energetischen Position der Redox-Reaktion beziehungsweise des Lochleiters gegeben.

net) beleuchtet. Der Halbleiter TiO₂ beziehungsweise ZnO besitzt eine Bandlücke von ungefähr 3,2 eV bei Zimmertemperatur und transmittiert somit einen Großteil des einfallenden Sonnenlichtes. Der Farbstoff hingegen absorbiert die Strahlung und wird in einen angeregten Zustand versetzt. Dabei wird ein Elektron in das LUMO des Farbstoffes angehoben, ein Loch bleibt im HOMO zurück. Wie im Bildteil 6.1(b) skizziert, liegt das LUMO des Farbstoffes energetisch oberhalb des Leitungsbandes

des anorganischen Halbleiters. Das Elektron im angeregten Zustand kann von dort effizient in das Leitungsband des Halbleiters injiziert werden. Diese Injektionsrate ist üblicherweise deutlich höher als die Rekombinationsrate des angeregten Zustandes [126], und damit ist dieser Übergang wahrscheinlich. Der Farbstoff hat somit die Funktion eines Donators, der Halbleiter die Rolle des Akzeptors. Das Elektron befindet sich nun im anorganischen Halbleiter und kann über dessen dreidimensionale Struktur zur Kathode gelangen. Der Farbstoff bleibt in einem oxidierten Zustand zurück. Wird ein Elektrolyt als Lochleiter eingesetzt, kann der Farbstoff über eine Oxidationsreaktion des Elektrolyten regeneriert werden. Wird alternativ ein organischer Lochleiter verwendet, kann das auf dem Farbstoff zurückbleibende Loch über diesen zur Anode transportiert werden und somit den Farbstoff wieder in den neutralen Ausgangszustand versetzen. Das Elektron an der Kathode fließt über einen Verbraucher zur Anode, an der es in die Reduktionsreaktion des Elektrolyten eingeht beziehungsweise mit dem Loch aus dem Lochleiter rekombiniert. Der beschriebene Kreislauf läuft fortwährend unter Beleuchtung ab und erzeugt ein Photostrom. Die maximale Leerlaufspannung der Farbstoffzelle ist gegeben durch die Differenz der Fermienergie (E_F) des n-Halbleiters und der energetischen Lage des Redox-Niveaus des Elektrolyten beziehungsweise des Fermienergielevels des Lochleiters. Diese Differenz ist in 6.1(b) mit V_{\max} gekennzeichnet.

6.1.2 Materialien

Im Folgenden wird eine kurze Übersicht über die in einer Farbstoffsolarzelle typischerweise verwendeten Materialien gegeben:

- **Anorganischer Halbleiter:** In den momentan effizientesten FSZ werden – wie auch in den ersten Grätzelzellen – Titandioxid-Nanopartikel eingesetzt. Das TiO_2 liegt dabei in Anatase- oder Rutilstruktur vor. Zinkoxid gilt als interessante Alternative, da sich mit diesem Halbleiter verschiedenste Nanostrukturen realisieren lassen, wie in Kapitel 2.2 ausführlich erklärt wurde. Deshalb können verschiedene Nanostrukturen untersucht werden, von Nanopartikel-Schichten bis zu Nanosäulen. Zudem weist ZnO eine höhere Elektronendiffusionskonstante auf [127].
- **Farbstoffe:** Am häufigsten werden Ruthenium-basierte Farbstoffe eingesetzt, mit denen auch lange Zeit die höchsten Effizienzen erreichten wurden. Als Standardabsorber hat sich der Ruthenium-Farbstoff N719³ etabliert. Dieser

³chemische Bezeichnung: cis-diisothiocyanato-bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium(II) bis(tetrabutylammonium).

wird auch in dieser Arbeit zu Vergleichszwecken eingesetzt. Organische Farbstoffmoleküle können auch verwendet werden, jedoch sind die bisher damit erreichten Wirkungsgrade geringer [128].

- **Lochleiter:** Die meisten flüssigen Elektrolyten enthalten das Jod-Redoxpaar I^-/I_3^- . Bei der Regeneration des Farbstoffes läuft die Reaktion $3I^- \rightarrow I_3^- + 2e^-$ ab, an der Anode die Rückreaktion. Zusammen mit anderen Zusätzen ist das Jod in Acetonitril gelöst, einem sehr volatilen Lösungsmittel⁴. Daher ist eine gute Verkapselung der Zelle unabdingbar, selbst bei Laborzellen, die höchstens ein paar Stunden funktionieren müssen. Deshalb wird auch versucht, ionische Flüssigkeiten als Lochleiter einzusetzen [130], da diese keine flüchtigen Stoffe enthalten. Als weitere Möglichkeit können feste, organische p-Halbleiter verwendet werden, die aus der Lösungsmittelphase aufgebracht werden. Diese sogenannten Feststoff-Farbstoffsolarzellen⁵ enthalten nach der Ablagerung des organischen Polymers keine volatilen Stoffe mehr und degradieren erst nach Monaten [131]. Üblicherweise wird hierbei das Polymer *spiro-OMeTAD*⁶ verwendet, versetzt mit verschiedenen Additiven [132, 133, 134].
- **Elektroden:** Wie auch bei Polymersolarzellen wird kathodenseitig eine Schicht eines transparenten, leitenden Oxids (TCO) verwendet, häufig ITO. Wird ein Elektrolyt verwendet, dann ist das anodenseitige TCO mit Platin bedampft, das als Katalysator für die Reduktion des Elektrolyten wirkt. Bei festem, organischem p-Leiter hingegen wird eine Metallschicht, zum Beispiel Gold, als Anode aufgedampft.

6.2 Nanostrukturierte Halbleiter für Farbstoffsolarzellen

In diesem Unterkapitel wird zunächst der Einfluss der anorganischen Halbleiternanostruktur auf die photovoltaischen Eigenschaften einer FSZ diskutiert und exemplarisch präsentiert an Hand von Farbstoffsolarzellen mit einer porösen, polykristallinen Nanopartikelschicht beziehungsweise mit kristallinen Nanosäulen. In einem weiteren Unterkapitel wird dann ein Vergleich angestellt zwischen FSZ mit flüssigen Elektrolyten und FSZ mit einem festen, organischen p-Halbleiter. Abschließend wird erläutert, woher die in der Literatur veröffentlichten, großen Unterschiede im Wirkungsgrad zwischen ZnO- und TiO₂-basierten FSZ stammen.

⁴Acetonitril: Siedetemperatur 82 °C und Dampfdruck 11,8 kPa [129].

⁵im Englischen: *solid-state dye-sensitized solar cells*.

⁶Abkürzung für 2,2',7,7'-tetrakis(N,N-dimethoxyphenylamine)-9,9'-spirobifluorene.

6.2.1 Ideale Morphologie

Die wesentlichen Prozesse, die in einer Solarzelle zur Photostromerzeugung ablaufen, können grob in zwei Punkte zusammengefasst werden: erstens Absorption des Sonnenlichtes und zweitens Ladungsträgertransport der Elektronen und Löcher aus der aktiven Schicht. Im Folgenden wird für Farbstoffsolarzellen kurz diskutiert, welche Eigenschaften die verwendeten Materialien aufweisen sollten, um diese zwei Prozesse möglichst effizient zu gestalten.

Um einen möglichst großen Teil des Sonnenlichts und Spektrums einzufangen, sollte der Farbstoff einer FSZ einen möglichst hohen Absorptionskoeffizienten besitzen und ein möglichst spektral breitbandiges Absorptionsspektrum aufweisen. Da der Farbstoff nur dann Elektronen an den Halbleiter übergeben kann, wenn sich beide in direktem Kontakt befinden, ist die Anzahl der aktiven Farbstoffmoleküle durch die Oberfläche des Halbleiters begrenzt. Je größer die Oberfläche des anorganischen Halbleiters ist, umso mehr Farbstoffmoleküle können sich an diesen binden und somit die Absorption der gesamten aktiven Schicht erhöhen. Die Oberfläche des Halbleiters ist durch seine Morphologie und Schichtdicke gegeben. Eine Schicht aus kleinen Nanopartikeln weist beispielsweise eine größere Oberfläche auf, als eine gleich dicke Schicht aus Nanosäulen.

Beim Ladungstransport muss zwischen Elektronen und Löchern unterschieden werden. Der elektronentransportierende, anorganische Halbleiter sollte möglichst direkte und verbundene Transportpfade bieten, über die die Elektronen zur Kathode gelangen können. Zudem sollte der Halbleiter möglichst wenig Korngrenzen und sogenannte *trap states* aufweisen, an denen Ladungsträger gefangen werden können. Unter diesen Gesichtspunkten ist eine möglichst einkristalline Struktur des anorganischen Halbleiters vorteilhaft.

Für den Transport der Löcher zur Anode wird ein Material benötigt, das eine möglichst hohe Lochmobilität aufweist und das den mit dem Farbstoff sensibilisierten Halbleiter vollständig infiltrieren kann. Für eine gute Infiltration ist neben einer guten Benetzung auch wesentlich, dass es in der Halbleiterstruktur keine zu kleinen und zu verwinkelten Poren gibt. Die Hohlräume sind zunächst mit Luft gefüllt, welche bei der Infiltration entweichen muss. Außerdem ist es günstig, wenn die Löcher keine zu große Distanz zur Anode zurücklegen müssen, da die Leitfähigkeit des Lochleiters, besonders bei organischen Lochleitern, begrenzt ist.

Um sicherzustellen, dass der Ladungstransport beider Ladungsträgertypen nicht den erreichbaren Photostrom limitiert, ist es wesentlich, keine zu dicke n-Halbleiterschicht zu verwenden und eine möglichst einkristalline Nanostruktur zu wählen, die feingliedert, aber dennoch mit einem Lochleiter infiltrierbar ist. Die obige Diskussion

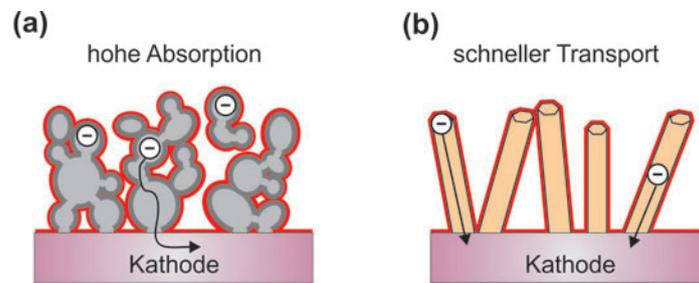


Abbildung 6.2: Verschiedene Morphologien des anorganischen Halbleiters. **(a)** Eine sensibilisierte Nanopartikel-Schicht weist aufgrund ihrer großen Oberfläche eine hohe Absorption auf, aber weist zugleich einen schlechten Ladungstransport auf durch die Vielzahl an Korngrenzen und die nicht verbundenen Partikel. Die vollständige Infiltration mit einem Lochleiter kann sich als schwierig herausstellen. **(b)** Sensibilisierte Nanosäulen. Wegen der geringen Oberfläche, die mit Farbstoff bedeckt ist, absorbieren diese Schichten vergleichsweise schlecht. Über die einkristallinen Säulen läuft der Ladungstransport effizient ab.

zeigt, dass sich die beiden Anforderungen hohe Absorption und möglichst kompletter Ladungstransport widersprechen. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 6.2 anschaulich dargestellt. Die nanoporöse Schicht aus Nanopartikeln im Bildteil (a) bietet zwar eine sehr große Oberfläche, um Farbstoff anzubinden, was eine hohe Absorption gewährleistet. Jedoch ist der Ladungstransport über die polykristalline, korngrenzen-reiche Schicht eingeschränkt und die Infiltration mit einem Lochleiter herausfordernd. In Abbildung 6.2(b) ist das andere Extrem gezeigt. Bei diesen Nanosäulen läuft der Elektronentransport effizient über die einkristallinen Nanosäulen ab. Die Infiltration mit einem Lochleiter ist auch relativ einfach zu realisieren. Jedoch ist bei gleicher Schichtdicke die Oberfläche des Halbleiters deutlich geringer und somit die Absorption des Sonnenlichts, sowie der erreichbare Photostrom kleiner. In jeder Zelle muss also ein Kompromiss zwischen hoher Absorption und effizientem Ladungsträgertransport eingegangen werden. Nur wenn beide Prozesse gemeinsam optimiert werden können, ergibt sich eine ideale Morphologie. Aspekte des Lichtmanagements, wie beispielsweise eine zusätzliche Schicht größerer Nanopartikel, die das einfallende Licht streuen, wurden von der obigen Diskussion ausgeklammert.

6.2.2 Nanoporöse Zinkoxid-Schicht

Zunächst wurden als Referenz Farbstoffsolarzellen mit ZnO-Nanopartikelschichten getestet, die einen Rauheitsfaktor⁷ $R > 1000$ besitzen. Um eine bessere Verbin-

⁷Dieser Faktor gibt an, wieviel Oberfläche eine Nanostruktur pro Einheits-Substratfläche aufweist. Eine glatte, planare Schicht hat den Wert $R=1$.

derung der einzelnen Nanopartikel zu erreichen, wurde die Schicht auf 440 °C hochgeheizt, was zu einem leichten Verschmelzen der Kontaktflächen führt. Es wurde der Farbstoff N719 und ein Jod-basierter Elektrolyt eingesetzt. Der in Abbildung 6.1(a) skizzierte Aufbau wurde verwendet. Die Strom-Spannungs-Kennlinie und die zugehörige Nanostruktur sind in Abbildung 6.3 gezeigt. Die gute Absorption der aktiven

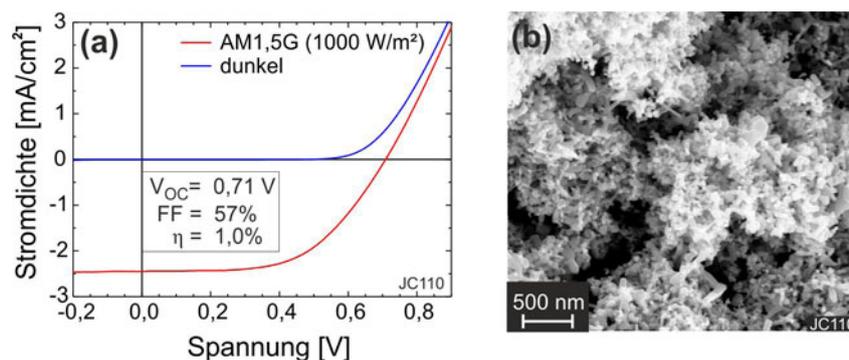


Abbildung 6.3: FSZ mit einer nanoporösen ZnO-Nanopartikelschicht, die mit dem Farbstoff N719 sensibilisiert wurde. Ein flüssiger Elektrolyt wurde verwendet. (a) Strom-Spannungs-Kennlinie mit und ohne Beleuchtung. (b) REM-Aufnahme der Schicht vor dem Einbau in die Zelle. Die Nanostruktur weist einen Rauheitsfaktor von $R \approx 1000$ auf.

Schicht führt zu einem Wirkungsgrad von $\eta=1,0\%$. Der hohe Füllfaktor und die hohe Leerlaufspannung lassen auf ein stimmiges System schließen. Die Zelle wurde jedoch nicht optimiert hinsichtlich Nanopartikelgröße, Schichtdicke und Sensibilisierung mit dem Farbstoff. Der Wirkungsgrad optimierter Zinkoxid-FSZ liegt zwischen 4 und 6% [135, 75, 136].

6.2.3 Kristalline Nanosäulen

Wie bereits diskutiert wurde, ist eine Nanopartikelschicht nicht zwangsläufig die optimale Morphologie. Diese bietet zwar eine große Oberfläche, um einen Farbstoff daran zu binden, aber aufgrund der Korngrenzen zwischen den einzelnen Nanopartikeln ist der Ladungstransport limitiert. Um als anderes Extrem die photovoltaische Eignung von einkristallinen Nanosäulen zu untersuchen, wurden Zinkoxidnanosäulen mit dem VLS-Verfahren bei einer Temperatur von circa 1000 °C (siehe Kapitel 2.2) hergestellt. Mit dem VLS-Verfahren lassen sich einkristalline, defektarme Nanosäulen synthetisieren. Da hydrothermale Säulen hingegen eine deutlich höhere Defektdichte aufweisen, wie im Kapitel 2.3 durch PL-Messungen gezeigt, wurden sie hier nicht eingesetzt. Zudem existieren bereits einige Berichte über Versuche, hydrothermale Säulen in FSZ zu integrieren [137, 138].

6.2.4 Feststoff-Farbstoffsolarzellen

Effiziente Jod-Elektrolyte basieren alle auf dem sehr flüchtigen Lösungsmittel Acetonitril. Eine aufwendige und durchdachte Versiegelung der Zelle ist nötig, da der Elektrolyt bei einer schlecht verkapselten FSZ innerhalb von Minuten eingetrocknet ist. Zudem löst Acetonitril alle der getesteten handelsüblichen Kleber an und auf, die zur Versiegelung verwendet werden. Es ist großer technischer Aufwand nötig, um solche Zellen zuverlässig für Jahre dicht zu verkapseln [140]. Eine attraktive Alternative ist daher das Ersetzen des Elektrolyten durch einen festen, organischen Lochleiter, üblicherweise das Polymer *spiro*-OMeTAD. Solche Feststoff-FSZ zeigen über Wochen keine Degradation des Wirkungsgrades, selbst wenn sie unverkapselt gelagert werden [127]. Die Schwierigkeit bei organischen Lochleitern ist die vollständige Infiltration des Polymers in die Nanostruktur. Das Polymer ist in einem Lösungsmittel gelöst. Der Lösungsmittelanteil der infiltrierten Flüssigkeit verdampft, somit ist häufig eine vollständige Füllung der Nanostruktur nicht möglich.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Feststoffsolarzelle entwickelt, die auf dem Farbstoff N719, dem Polymer *spiro*-OMeTAD und einer Goldelektrode basiert. Experimentelle Details können in Referenz [26] gefunden werden. In Abbildung 6.5 ist die Strom-Spannungs-Kennlinie der Solarzelle und die eingebettete Nanostruktur gezeigt. Ein guter Füllfaktor von $FF=58\%$ und ein Wirkungsgrad von $\eta=0,14\%$ konnten gemessen werden. Der Wirkungsgrad ist deutlich zu gering, um für eine Anwendung interessant zu sein. In der Literatur wurden für dieses System sogar noch geringere Wirkungsgrade veröffentlicht [131, 141]. Ein auf ZnO optimierter Farbstoff und ein verbesserter organischer Lochleiter sind für effizientere Zellen wesentlich. Der Literatur nach ist dies der erste Bericht, bei dem VS-Nanosäulen in

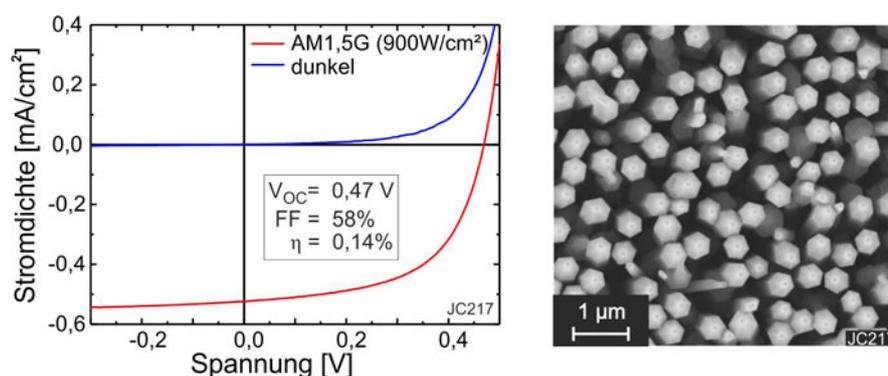


Abbildung 6.5: Feststoff-FSZ mit ZnO-Nanosäulen und dem festen, organischen Lochleiter *spiro*-OMeTAD. Die Nanosäulen sind mit dem Farbstoff N719 sensibilisiert. (a) Strom-Spannungs-Kennlinie mit und ohne Beleuchtung. (b) REM-Aufnahme der Schicht vor der Verwendung in der Zelle. Graphik basiert auf [26].

dem vorgestellten Aufbau in einer Feststoffsolarzelle verwendet wurden.

6.2.5 Vergleich der Halbleiter Zinkoxid und Titandioxid

Die photovoltaischen Effizienzen, die in dieser Arbeit gemessen und die in der Literatur veröffentlichten Farbstoffsolarzellen mit dem Halbleiter Zinkoxid, liegen deutlich unter dem Wirkungsgrad Titandioxid-basierter FSZ. Der Wirkungsgrad von Zinkoxid-FSZ liegt zwischen 4-6% [75]; optimierte TiO₂-Farbstoffsolarzellen erreichen einen mehr als doppelt so hohen Wirkungsgrad von über 12% [142]. Dies erstaunt auf den ersten Blick, da ZnO und TiO₂ eine sehr ähnliche Bandlücke und Bandposition besitzen. Die große Differenz in den Wirkungsgraden kann an Folgendem liegen:

- **Bildung von Zn²⁺-Farbstoff-Komplexen.**
Die Carboxyl-Gruppen, die an den Halbleiter binden sollen, können einzelne Zn-Ionen aus dem Kristall herauslösen. Die so entstandenen Zn²⁺-Farbstoff-Komplexe absorbieren Sonnenlicht, können aber nicht zum Photostrom beitragen, da sie nicht mehr mit dem Halbleiter verbunden sind. Sie begrenzen somit den Wirkungsgrad der Solarzelle.
- **Unterschiedliche Bindung der Farbstoffmoleküle an ZnO und TiO₂.**
Die Farbstoffmoleküle können je nach Halbleiter unterschiedlich auf der Halbleiteroberfläche orientiert sein und somit unterschiedlich effizient Elektronen ins Leitungsband injizieren. Eine vergleichsweise geringe Injektionsrate vom angeregten Molekülzustand in das Leitungsband des Zinkoxids wurde festgestellt [127].

Mit den in der Literatur bisher verwendeten Farbstoffen und Lochleitern sind ZnO-Farbstoffsolarzellen zurzeit nicht konkurrenzfähig mit TiO₂-basierten Zellen. Nur mit Hilfe von Farbstoffen, die für die Bindung an und die Injektion in Zinkoxid optimiert sind, ist es möglich, effiziente Solarzellen zu entwickeln und das Potential des selbstorganisierten Nanostrukturwachstums voll zu nutzen.

6.3 Selbstorganisierte Lichtsammelkomplexe als Absorber

Die Verwendung selbstorganisierter, supramolekularer Farbstoffstrukturen, sogenannte Lichtsammelkomplexe, stellt eine interessante Variante gegenüber den herkömmlichen Absorbieren in Farbstoffsolarzellen dar. Vorbild hierfür sind zum Beispiel die Lichtsammelkomplexe von grünen Schwefelbakterien, welche aus selbstorganisierte angeordneten Bakteriochlorophyllen bestehen, siehe Abbildung 6.6. Diese Bakterien betreiben Photosynthese selbst unter sehr schwachen Lichtverhältnissen [143].

In herkömmlichen Farbstoffsolarzellen kann nur eine Monolage eines Farbstoffs zum Photostrom beitragen. Zum einen findet aufgrund des ungeordneten Charakters von Multilagen eine vermehrte Auslöschung der angeregten Farbstoffmoleküle statt. Zum anderen kann das Elektron im angeregten Zustand nicht immer direkt in das Leitungsband des Halbleiters transferiert werden, da nicht alle Moleküle direkten Kontakt zum Halbleiter haben.

Multilagen erhöhen zwar die Absorption der FSZ, aber gewöhnlich kaum den Photostrom. Wohlgeordnete, selbstorganisierte Farbstoffoligomere nach dem Vorbild der grünen Schwefelbakterien ermöglichen es, diese Begrenzung aufzuheben [144]. Dies ist ein großer Vorteil, da in Folge dessen nur eine dünnere Absorberschicht benötigt wird, was den Wirkungsgrad der Solarzellen erhöht.

Im Folgenden wird exemplarisch ein sich selbstorganisierendes Farbstoffmolekül vorgestellt. Es wird gezeigt, wie anhand zeitaufgelöster Spektroskopie Rückschlüsse auf die Bildung von Oligomeren gezogen werden können. Zuletzt wird die photovoltaische Eignung des Molekültypes untersucht.

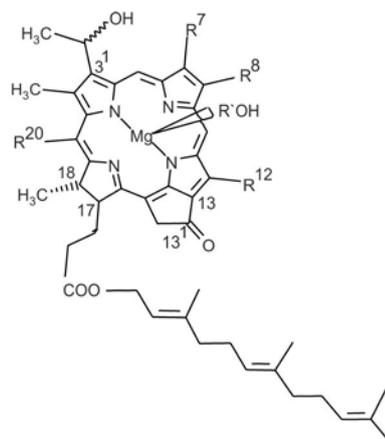


Abbildung 6.6: Chemische Struktur des Bakteriochlorophylls.

Dimer und Oligomere des untersuchten Lichtsammelkomplexes

Die Moleküle, die im Folgenden untersucht werden, wurden in der Gruppe von Jean Weiss in Straßburg synthetisiert (Institut de Chimie UMR CNRS 7177, Strasbourg, France). Die selbstorganisierte Bildung von Oligomeren wurde bereits mittels Rasterkraftmikroskopie beobachtet [145]. In dieser Veröffentlichung wurde auch ein Modell für die räumliche Anordnung der Monomere bei der Bildung von Aggregaten vorge-

schlagen. In Abbildung 6.7(a) ist die chemische Struktur eines Monomers dargestellt. Es besteht aus einem Zink-Porphyrin, an dem ein Phenantrolin-„Bügel“ und ein Imidazol gebunden ist. In Bildteil (b) ist die Bildung von Dimeren aus zwei Monomeren gezeigt. Die energetisch günstigste Anordnung zweier Monomere wurde mittels semiempirischer *molecular dynamics* Rechnungen bestimmt [146]. Im Bildteil (c) ist

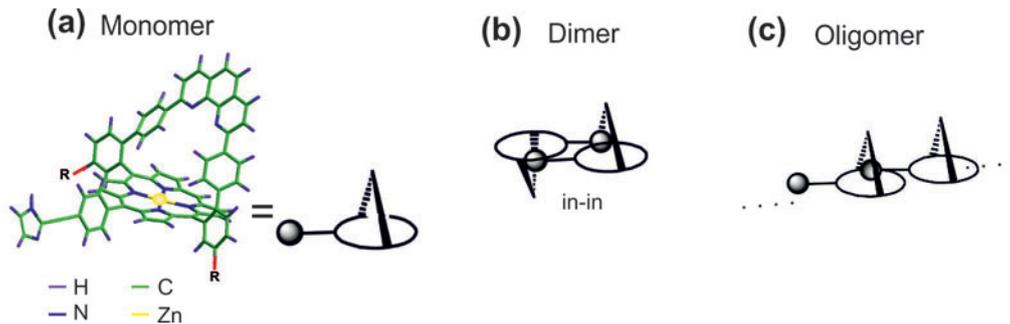


Abbildung 6.7: (a) Chemische Struktur des untersuchten Moleküls. An den Positionen, die mit „R“ gekennzeichnet sind, befinden sich Alkylketten mit 12 oder 18 Kohlenstoffatomen. (b) Bildung eines Dimers aus zwei Monomeren. (c) Aus mehreren Monomeren können sich auch J-Aggregate bilden [145].

die Bildung von J-Aggregaten⁹ aus zwei Monomeren schematisch dargestellt [147].

6.3.1 Zeitaufgelöste Spektroskopie an Lichtsammelkomplexen

Experimenteller Aufbau

Zur photophysikalischen Untersuchung der Lichtsammelkomplexe wird eine Streak-Kamera eingesetzt. Dieses Gerät ermöglicht zugleich eine wellenlängen- und zeitaufgelöste Aufnahme der Photolumineszenz. Die in dieser Arbeit verwendete Streak-Kamera erreicht eine Zeitauflösung von bis zu 8 ps und eine Wellenlängenauflösung von 2 nm. Eine detaillierte Erklärung des Funktionsprinzips einer Streak-Kamera und eine Beschreibung des optischen Aufbaus kann in Referenz [148] gefunden werden.

Mit Hilfe eines gepulsten, frequenzverdoppelten Titan-Saphir-Lasers werden die Lichtsammelkomplexe, die sich in einer Lösung befinden, optisch im Soret-Band¹⁰ ange-

⁹Dies entspricht nach Kasha einer *head-to-tail*-Anordnung der Übergangsdipolmomente und ist mit einer Rotverschiebung des Übergangs verbunden.

¹⁰Dies entspricht dem optischen Übergang vom Grundzustand S_0 in den zweiten angeregten Singulett-Zustand S_2 .

regt.

Das Photolumineszenzspektrum der Moleküle, sowie dessen zeitliche Entwicklung, wird mit Hilfe der Streak-Kamera aufgenommen. In Abbildung 6.8 ist eine mit der Streak-Kamera aufgenommene Messung zu sehen: auf der Y-Achse ist die Zeit in Picosekunden, auf der X-Achse die Wellenlänge aufgetragen. Die Zählrate ist farbkodiert und zudem entlang der Z-Achse aufgetragen.

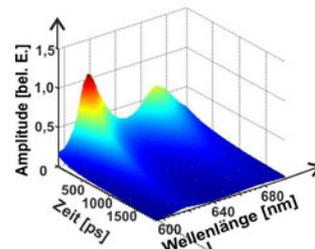


Abbildung 6.8: Zeit-aufgelöstes Spektrum.

Analyse der Daten mit *decay-associated emission spectra*

Im Folgenden wird eine Methode vorgestellt, mit deren Hilfe wellenlängen- und zeitaufgelöste Photolumineszenzaufnahmen analysiert werden können. Bei der Methode der *decay-associated emission spectra* wird davon ausgegangen, dass die untersuchte Probe einen oder mehrere verschiedene, strahlende Rekombinationskanäle hat, die jeweils mit genau einer Zerfallszeit τ_i und einem Spektrum $A_i(\lambda)$ verbunden sind. Wird die Probe optisch angeregt, fluoresziert sie. Die Fluoreszenz ergibt sich aus der Summe der Fluoreszenz der einzelnen strahlenden Rekombinationskanäle. Dieses summierte Fluoreszenzsignal wird mit einer Streak Kamera aufgenommen. Ziel dieser Methode ist es, aus dieser Summe die zugrundeliegenden Spektren und Zerfallszeiten zu rekonstruieren. Um dies zu erreichen, wird folgende Funktion an die experimentellen Daten angepasst:

$$I(\lambda, t) = \sum_{i=1}^n A_i(\lambda) e^{-t/\tau_i} \quad (6.1)$$

Hierbei ist $I(\lambda, t)$ die Fluoreszenzintensität, n die Anzahl strahlender Rekombinationskanäle, A_i das Spektrum des i -ten Rekombinationskanals und τ_i die zugehörige Zerfallszeit.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Programm geschrieben, das die Funktion 6.1 an die experimentellen Daten anpasst, basierend auf dem Anpass-Algorithmus *adaptive simulating annealing* [149]. Mit Hilfe dieses Programms können die n Zerfallszeiten global an die Daten angepasst werden.

Identifikation von Monomeren und Oligomeren

Die Methode der *decay-associated emission spectra* wird nun verwendet, um das in Abschnitt 6.3 vorgestellte Molekül photophysikalisch zu untersuchen. Mit Hilfe der Streak-Kamera wurden zeitaufgelöste Spektroskopie-Messungen durchgeführt. Das Molekül wurde in einer kleinen Menge Dichlormethan gelöst und dann in trockenes *n*-Heptan gegeben, das sich durch seine unpolare Eigenschaft auszeichnet. Diese unpolare Umgebung fördert die Bildung von Aggregaten [146].

In der oberen Reihe der Abbildung 6.9 sind die aufgenommenen wellenlängen- und zeitaufgelösten Daten in einem Farbplot zu sehen. Es wurde mit Hilfe der Auswertemethode festgestellt, dass zwei Zerfallszeiten, mit den jeweils zugehörigen Spektren, die experimentellen Daten am besten beschreiben. In Abbildung 6.9 (d)-(f) sind die den zwei Zerfallszeiten zugeordneten Spektren gezeigt. Die schnelle Zerfallszeit der

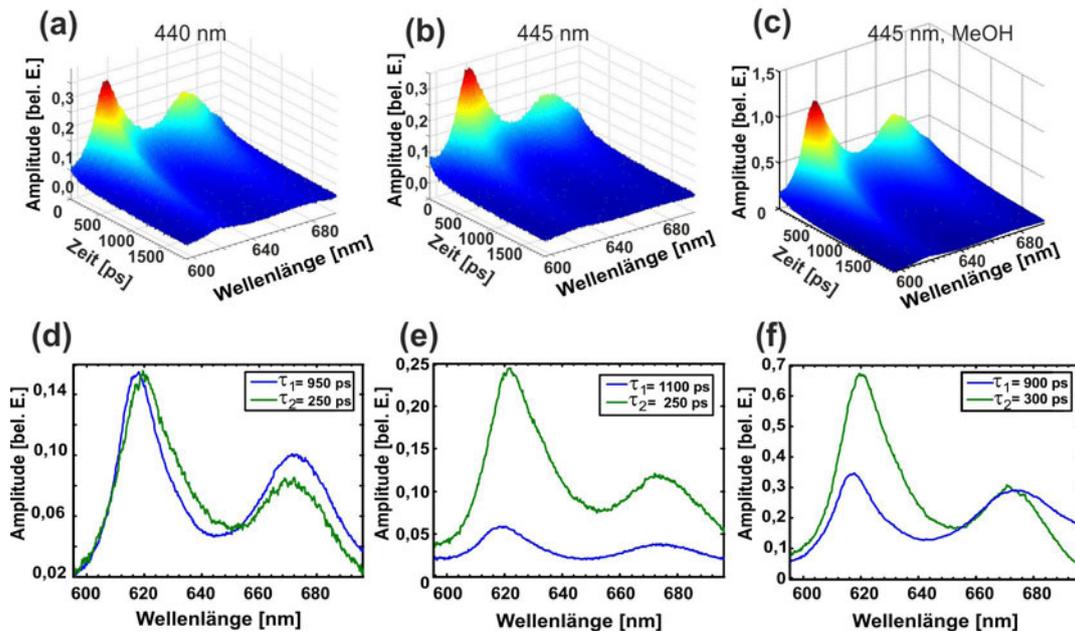


Abbildung 6.9: Zeitaufgelöste Spektroskopie an den Zink-Porphyrinen. (a)-(c) wellenlängen- und zeitaufgelöste Aufnahmen, die bei einer Anregungswellenlänge von 440 nm beziehungsweise 445 nm aufgezeichnet wurden. Bei der Messung (f) wurden wenige Tropfen Methanol (MeOH) in die untersuchte Lösung zugegeben. (d)-(f) zeigen mit der Methode der *decay-associated emission spectra* errechnete Spektren, die den zwei gefundenen Zerfallszeiten $\tau_1=900$ -110 ps und $\tau_2=250$ -300 ps zugeordnet sind. Die Graphen basieren auf Ref. [146].

Fluoreszenz von 250 ps wird den Oligomeren zugeordnet, die lange Zerfallszeit von

circa 1 ns den Dimeren in der Lösung. Dies entspricht der üblichen Zuordnung [150]. Wie im Folgenden gezeigt wird, ist diese Zuordnung konsistent. Wird die Anregungswellenlänge von 440 nm auf 445 nm verschoben, werden vermehrt die Oligomere angeregt, da diese als J-Aggregate eine rot-verschobene Absorptionsbande aufweisen [146, 150]. Aus dem Vergleich des Graphs (d) (Anregung bei 440 nm) und des Graphs (e) (Anregung bei 445 nm) wird ersichtlich, dass das Spektrum zugehörig der Zerfallszeit von 250 ps relativ gesehen zum Spektrum zugehörig $\tau=1$ ns, zunimmt. Die Zuordnung der Zerfallszeiten ist somit konsistent, da bei einer vermehrten Anregung der Oligomere auch deren Beitrag am Fluoreszenzsignal zunimmt.

Wird der Lösung nun Methanol (MeOH) zugegeben, werden die Oligomere zerstört, da das MeOH das Zinkatom des Porphyrins koordiniert und somit sterisch die Bildung der Oligomere verhindert. Dies lässt sich auch anhand der *decay-associated emission spectra* nachvollziehen: Der relative Anteil der Oligomerfluoreszenz verglichen mit der Dimerfluoreszenz nimmt stark ab, siehe Graph (e) und (f), obwohl bei der Anregungswellenlänge von 445 nm weiterhin bevorzugt Oligomere angeregt werden. Die Oligomere werden durch das sich anbindende Methanol zu Dimeren zerlegt.

Mittels zeitaufgelöster Spektroskopie und der *decay-associated emission spectra* Methode zur Datenanalyse, lassen sich also Dimere (oder Monomere) und Oligomere in einer Lösung unterscheiden. Dieser Ansatz kann verwendet werden, um experimentelle Bedingungen (Lösungsmittel, Temperatur, ...) zu finden, bei denen sich eine große Anzahl Oligomere in Lösung befindet. Diese Oligomere können dann eingesetzt werden, um einen Halbleiter einer FSZ zu sensibilisieren.

6.3.2 Photovoltaische Eignung der untersuchten Lichtsammelkomplexe

Um die photovoltaische Eignung des Zink-Porphyrins (Abschnitt 6.3) zu untersuchen, wurden Farbstoffsolarzellen mit dem in Abbildung 6.10(a) gezeigten Porphyrin hergestellt. Dieses Molekül unterscheidet sich geringfügig von dem im vorherigen Abschnitt diskutierten. Um eine Bindung zu einer Halbleiteroberfläche zu ermöglichen, wurden Polyethylenglycol-Ketten (PEG) an das Porphyrin durch einen entsprechenden chemischen Syntheseschritt angehängt¹¹. Diese „Arme“ können sich an die Halbleiteroberfläche binden, im Gegensatz zu den ursprünglichen Alkylketten. Als anorganische Halbleiterkomponente wurde eine dünne ZnO-Nanopartikelschicht verwendet¹². Diese Schicht wurde mit dem PEG-Porphyrin sensibilisiert. Um einen Vergleich zu haben, wurde auch eine Referenzzelle mit dem Ruthenium-Farbstoff

¹¹Diese Moleküle wurden von Vivien Rauch hergestellt, aus der Gruppe von Jean Weiss, CLAC, Institut de Chimie, UMR 7177 CNRS-UDS, Strasbourg, France.

¹²ZnO-Pulver *ad nano*TM von Degussa, mittlere Korngröße von 70 nm.

N719 hergestellt. In Abbildung 6.10(b) sind die Strom-Spannungs-Kennlinien der

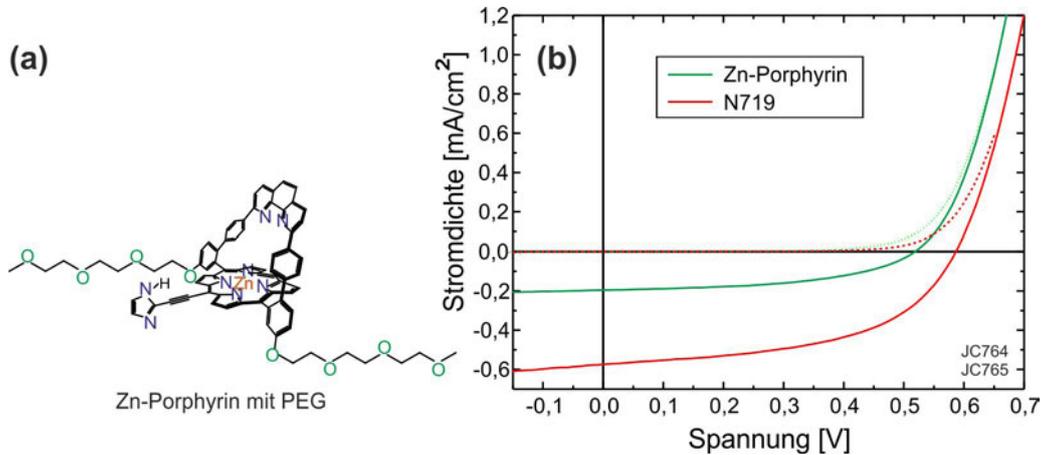


Abbildung 6.10: (a) Chemische Struktur des PEG-Porphyrins, das in der FSZ verwendet wurde. (b) Strom-Spannungs-Kennlinien der Farbstoffsolarzelle mit dem gezeigten Porphyrin (grün) und dem Referenzfarbstoff N719 (rot). Das PEG-Porphyrin erreicht bereits einen beachtlichen Wirkungsgrad von $\eta = 0,07\%$, obwohl der Sensibilisierungsprozess nicht optimiert wurde. Die FSZ mit Rutheniumfarbstoff weisen eine durchschnittliche Effizienz von $\eta = 0,24\%$ auf.

beiden Zelltypen bei ungefähr 700 W/m^2 und AM1,5G-Beleuchtung gezeigt. Die Porphyrin-FSZ weist eine etwas geringere Leerlaufspannung und einen kleineren Kurzschlussstrom auf. Der photovoltaische Wirkungsgrad ist daher um circa Faktor drei kleiner. Der Rutheniumfarbstoff ist ein optimierter Absorber, der über Jahre Rekorderffizienzen gehalten hat. So betrachtet ist der Wirkungsgrad der Porphyrin-Testzellen erstaunlich hoch. Durch optimierte Bedingungen bei der Sensibilisierung und geeignete Wahl der Lösungsmittel, welche die Bildung von wohlgeordneten Oligomeren unterstützen, ist mit hoher Wahrscheinlichkeit eine deutliche Steigerung des Wirkungsgrades möglich.

6.4 Fazit

In diesem Kapitel wurde die Verwendung verschiedener Zinkoxidnanostrukturen in Farbstoffsolarzellen untersucht. Es zeigt sich, dass ZnO-Nanosäulen im Vergleich zu ZnO-Nanopartikel nur eine geringe Oberfläche besitzen, die mit einem Farbstoff sensibilisiert werden kann. Daher absorbieren Solarzellen mit Nanosäulen einen zu geringen Teil des Sonnenlichts und sind somit weniger effizient als FSZ mit Nanopartikel-Schichten. Der effizientere Transport durch die kristallinen Säulen macht den Nach-

teil nicht wett, der durch die geringere Absorption entsteht. Zudem wurden Feststoff-FSZ mit einem organischen p-Leiter vorgestellt. Der Literatur nach ist dies hier der erste Bericht, bei dem VS-Nanosäulen (in dem vorgestellten Aufbau) in einer Feststoffsolarzelle verwendet wurden. Außerdem wurde erläutert, wie wohlgeordnete Farbstoffkomplexe in Farbstoffsolarzellen eingesetzt werden können. Es wurde eine Methode präsentiert, mit der zwischen wohlgeordneten Oligomeren und einzelnen Monomeren eines Farbstoffs anhand zeitaufgelöster Spektroskopie unterschieden werden kann. Mit Hilfe dieser Methode können Bedingungen optimiert werden, bei denen bevorzugt Oligomere entstehen. Das untersuchte Zn-Porphyrin wurde – leicht modifiziert – dann erfolgreich erstmalig in Farbstoffsolarzellen integriert.

Kapitel 7

Zusammenfassung

Im Fokus der vorliegenden Arbeit lag die Untersuchung von Zinkoxid-Nanostrukturen für Anwendungen in der Photovoltaik und in Leuchtdioden. Dies beinhaltet die Herstellung von Nanosäulen, deren Charakterisierung und die Integration in Leuchtdioden, Polymersolarzellen und Farbstoffsolarzellen. Zudem wurde dargelegt, wie supramolekulare Farbstoffoligomere in Farbstoffsolarzellen eingesetzt werden können. Diese wurden mit Hilfe zeitaufgelöster Photolumineszenzmessungen untersucht und charakterisiert.

Die ZnO-Nanosäulen wurden mittels des hydrothermalen Verfahrens bei einer geringen Temperatur von 92 °C aus einer wässrigen Lösung gezüchtet. Die Prozessschritte hierfür wurden den verschiedenen Verwendungsmöglichkeiten der Nanosäulen angepasst und verfeinert. Somit konnten für jede Anwendung optimierte Nanosäulen synthetisiert werden. Es wurde mittels Photolumineszenzspektroskopie gezeigt, dass die hydrothermal gezogenen Nanosäulen eine höhere Defektdichte im Kristallgitter aufweisen als Säulen, die mit dem Gasphasentransport-Verfahren bei einer vergleichsweise hohen Wachstumstemperatur von 510 °C hergestellt wurden. Hinsichtlich der Homogenität, Reproduzierbarkeit und Anwendbarkeit auf große Substratflächen ist jedoch das hydrothermale Wachstumsverfahren von Vorteil. Für Anwendungen in der Photovoltaik sind diese Eigenschaften sogar unabdingbar.

Wachstumskeime spielen beim hydrothermalen Verfahren eine wesentliche Rolle. Ohne verfügbare Nukleationskeime können auf dem Substrat keine Nanosäulen entstehen. Diese Eigenschaft wurde in dieser Arbeit ausgenutzt, indem gezielt in gewissen Substratbereichen nanopartikuläre Wachstumskeime aufgebracht wurden. Bei einem hydrothermalen Wachstumsschritt wurde dann das Muster in der Keimstruktur auf die Nanosäulenfelder übertragen. Die Keime wurden mit Hilfe eines Femtoliterdruckers auf das Substrat aufgebracht. Durch Optimieren der Druckparameter

konnten Tropfengrößen von wenigen Femtoliter erreicht werden, was einer Punktgröße von 10-20 μm auf dem Substrat entspricht. Auf Silizium konnten mit dieser Technik mikrostrukturierte Nanosäulenfelder erzeugt werden. Auf rauem Substrat, wie Galliumnitrid, wird zusätzlich eine Schicht benötigt, die das Wachstum hemmt, um dann auf dieser mit dem Femtoliterdrucker Keime aufzubringen. Es wurde entdeckt, dass eine Schicht des Polymers PEDOT:PSS diesen Zweck erfüllt. Somit kann die Keim-Drucktechnik auch auf rauen Substraten verwendet werden. Die Drucktechnik ermöglicht eine schnelle und flexible Aufbringung verschiedenster Muster. Diese indirekte Mikrostrukturierungstechnik wurde dann im Hinblick auf ihre Verwendbarkeit in Leuchtdioden untersucht. Zunächst wurde die Möglichkeit erkundet, mit Hilfe von ZnO-Nanosäulen die Lichtauskopplung aus einer Halbleiterschicht mit hohem Brechungsindex zu verbessern. Eine Beispielstruktur aus Punkten, die die Buchstaben „AP“ darstellen, wurde auf GaN hergestellt. Mit Hilfe dieser Struktur und eines geeigneten Aufbaus wurde demonstriert, dass die Nanosäulenfelder im Substrat geführte Wellenleitermoden auskoppeln. Zinkoxid-Nanosäulen können auch als n-Halbleiter in einer Leuchtdiode verwendet werden. Hierfür wurden die intrinsisch n-dotierten ZnO-Nanosäulen in Form mikrostrukturierter Säulenfelder auf p-dotiertem GaN synthetisiert. Bei der elektrischen Charakterisierung ergab sich eine diodenartige Strom-Spannungs-Kennlinie. Mit Hilfe eines Aufbaus, bei dem ein Mikroskopobjektiv einzelne Probenbereiche auf einer CCD oder alternativ auf einem Spektrometerspalt abbildet, wurde die Elektrolumineszenz dieses Bauteils untersucht. Es konnte festgestellt werden, dass die Säulenfelder eine bläuliche Elektrolumineszenz zeigen. Durch den Vergleich der Photolumineszenzspektren der einzelnen Bestandteile des Bauteils mit dem Elektrolumineszenzspektrum wurde gefolgert, dass die strahlende Rekombination überwiegend im GaN stattfindet. Durch strom- beziehungsweise spannungsabhängige Elektrolumineszenzmessungen wurde eine Blauverschiebung des Emissionsspektrums mit steigender Stromstärke entdeckt. Diese wurde durch die zunehmende Besetzung der Akzeptorniveaus im p-GaN bei höheren Stromstärken erklärt. Eine industrielle Anwendung des entwickelten Verfahrens für mikrostrukturierte Leuchtdioden ist fraglich, da das Nanosäulenwachstum in den nicht bedruckten Bereichen nicht vollständig unterdrückt werden konnte. Zudem ist mit dieser Technik ein relativ hoher Verbrauch an Galliumnitrid verbunden. Auch enthält dieses Bauteil keine Quantenfilmstruktur, die für eine effiziente Leuchtdiode essentiell ist. Dennoch konnten im Rahmen dieser Arbeit funktionsfähige, mikrostrukturierte Leuchtdioden entwickelt werden.

Desweiteren wurde in dieser Arbeit die Verwendung von hydrothermal gewachsenen Zinkoxid-Säulen in Polymersolarzellen untersucht. Dabei wurde ein Verfahren entwickelt, mit dem ZnO-Nanosäulen auf einer organischen Polymerelektrode synthetisiert werden. Mit diesem Verfahren ist es möglich, allein mit Lösungsmittel-basierten Prozessschritten eine Hybridelektrode herzustellen. Dies ist besonders im Hinblick auf

eine kostengünstige Herstellung mit der Roll-to-Roll-Technik mit hohem Durchsatz wesentlich. Die Hybridelektrode besitzt einen Flächenwiderstand von $45 \Omega/\square$ und eine durchschnittliche Transmission von 75%. Durch die Verwendung einer hochleitenden Polymerschicht kann auf das kostenintensive ITO verzichtet werden. Jedoch bieten diese Polymerelektroden noch nicht ganz vergleichbare Transmissionseigenschaft und Leitfähigkeit wie bei der Verwendung von ITO. Dies ist Gegenstand aktueller Forschung. Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Prozessschritte lassen sich ohne weiteres auf eine andere, verbesserte Polymerschicht übertragen. In dieser Arbeit wurde zum ersten Mal gezeigt, dass – auch mit einer Polymerelektrode – das Einbetten von Zinkoxidnanosäulen eine Verbesserung der photovoltaischen Zelleffizienz von 1,3% auf 1,6% bewirkt. Dies wird auf einen verbesserten Transport der Elektronen aus der aktiven Schicht durch die anorganischen Nanosäulen zurückgeführt.

Zudem wurde die Eignung von Zinkoxidnanostrukturen für Farbstoffsolarzellen untersucht. Dabei zeigte sich, dass die verbesserten Transporteigenschaften von kristallinen Nanosäulen nicht die verbundene, geringe Oberfläche, und damit Absorption, wettmachen kann. Es wurde erläutert, welche möglichen Vorteile wohlgeordnete Farbstoffaggregate im Vergleich zu deren Monomeren haben kann, und es wurde eine Technik präsentiert, mit Hilfe derer diese Oligomere mit zeitaufgelöster Photolumineszenzspektroskopie untersucht werden können. Neuartige Lichtsammelkomplexe wurden vorgestellt und mit dieser Methode charakterisiert.

Ausblick

Eine interessante Weiterentwicklung der in dieser Arbeit untersuchten Ansätze kann die Verwendung von ZnO-Nanosäulen sein, die mit *electro deposition*, also elektrochemisch, abgeschieden werden. Ein solches Vorgehen ermöglicht – bei niedriger Temperatur – die Synthese von Nanosäulen, die eine deutlich bessere Kristallqualität im Vergleich zu der von hydrothermalen Nanosäulen aufweisen [58]. Diese defektärmeren Nanosäulen könnten beispielsweise die Ladungsträgerextraktion in den Hybrid-solarzellen weiter verbessern. Ob dieses Verfahren kompatibel ist mit den verwendeten Materialien, beispielsweise mit der Polymerelektrode, muss allerdings experimentell erst überprüft werden. Die Mikrostrukturierung mit dem Femtoliterdrucker könnte verbessert werden, indem das Wachstum in den nicht bedruckten Bereichen effizienter unterdrückt wird als es mit der verwendeten PEDOT:PSS-Schicht der Fall ist. Dafür kommen andere Polymere in Frage, aber auch Monolagen sich selbstanordnender Moleküle, die eine wachstumshemmende Carboxy-Endgruppe aufweisen, können getestet werden. Die Hybridsolarzellen können durch die Verwendung einer

transparenten Anode modifiziert werden. Damit lassen sich semitransparente Hybridsolarzellen realisieren. Eine Schicht PEDOT:PSS kann anodenseitig verwendet werden. Dies ermöglicht auch weiterhin eine Herstellung aus der Lösungsmittelphase.

Für die selbstorganisierten Lichtsammelkomplexe ist eine systematische Untersuchung des Zusammenhanges von Länge oder Größe der supramolekularen Struktur und photovoltaischer Effizienz interessant. Ein Experiment, das Solarzellen mit Monomeren des gleichen Moleküls als Vergleich miteinbezieht, wurde bereits konzipiert. Photovoltaische Untersuchungen mit reduzierten Beleuchtungsstärken – in Anlehnung an das biomimetische Vorbild – könnten das Potenzial der Lichtsammelkomplexe ermitteln. Zudem ist eine Verwendung des chemisch stabileren Titandioxids bei den untersuchten Farbstoffen in den FSZ ratsam, um die Bildung von Metall-Farbstoffkomplexen zu verhindern.

Anhang A

Hybridsolarzellen

Materialien, Abkürzungen und Hersteller

- **P3HT**. Vollständige Bezeichnung: poly-(3-hexylthiophene-2,5-diyl). Hersteller: Rieke Metals.
- **PCBM**. Vollständige Bezeichnung: [6,6]-phenyl C₆₁-butyric acid methyl ester. Hersteller: Solenne.
- **PEDOT:PSS**. Vollständige Bezeichnung: poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate). Hersteller/Produkt: Heraeus, Clevios PH1000.
- **MoO₃**: Molybdän(VI)-trioxid.

Untersuchung des Schichtaufbaus

In Abbildung [A.1](#) ist das Transmissionsspektrum einer dünnen PEDOT:PSS-Schicht gezeigt. Eine solche Schicht wurde auch in dieser Arbeit für Hybridelektroden verwendet. Zudem sind in Abbildung [A.2](#) REM-Aufnahmen zweier gebrochener Solarzellen abgebildet. Diese zeigen die Schichtreihenfolge und Morphologie im Querschnitt.

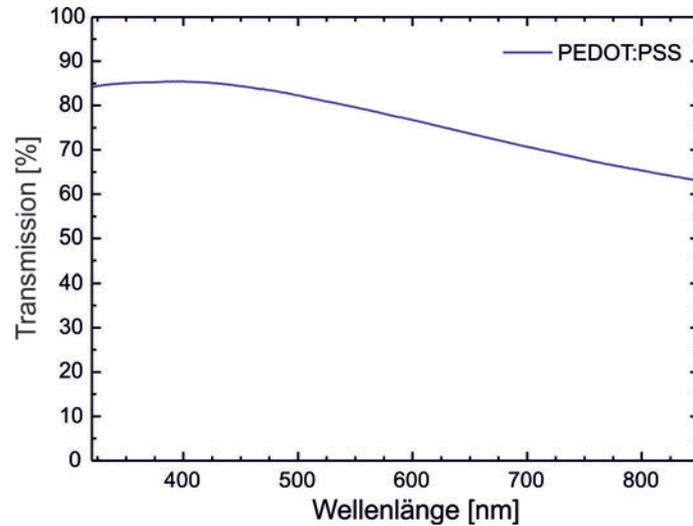


Abbildung A.1: Transmissionspektrum einer circa 155 nm dicken PEDOT:PSS-Schicht. Die durchschnittliche Transmission von etwa 75% ist auf die Absorption des PEDOT:PSS zurückzuführen. Die Transmissionseigenschaften der in Kapitel 5.4.3 hergestellten Hybrid-elektrode werden maßgeblich durch die Absorption des PEDOT:PSS begründet.

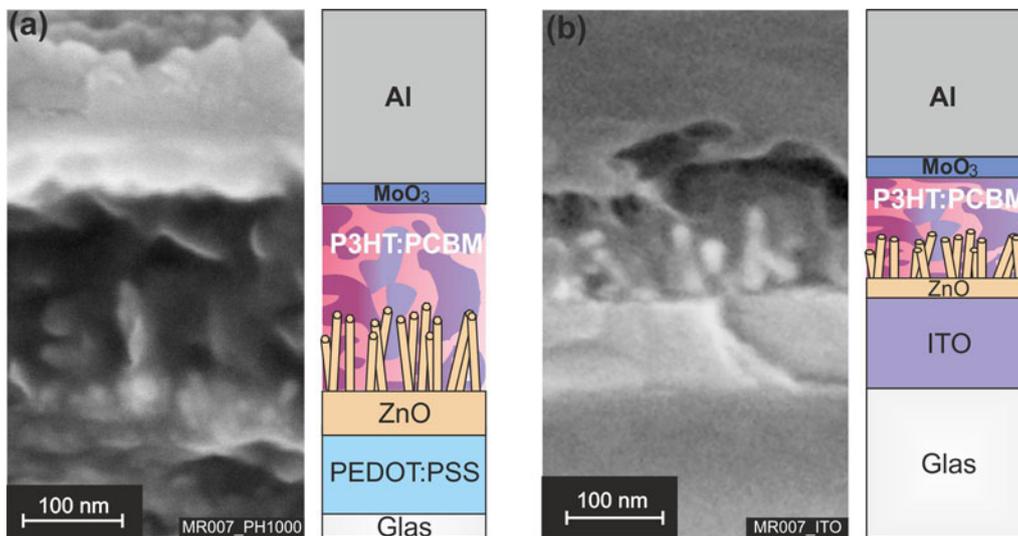


Abbildung A.2: REM-Aufnahme einer Bruchkante einer Hybridsolarzelle. (a) Querschnitt einer Hybridsolarzelle Typ A und (b) Querschnitt einer ITO-Referenzzelle C. Die Nano-säulenfelder sind gut mit dem P3HT:PCBM infiltriert.

Anhang B

Zeitaufgelöste Messungen an Lichtsammelkomplexen

Zunächst wird auf den Anpass-Algorithmus eingegangen, der verwendet wird, um aus den Daten die *decay-associated emission spectra* und deren Zerfallszeiten zu extrahieren. Danach wird ein weiteres Lichtsammelmolekül vorgestellt und untersucht, das eine sehr ähnliche chemische Struktur wie die Bakteriochlorophylle der grünen Schwefelbakterie aufweist.

Testen des Anpass-Algorithmus

Um zu testen, ob der Anpass-Algorithmus zuverlässig funktioniert, wurde ein Testspektrum generiert. Dieses ist in [B.1\(a\)](#) zu sehen. Es besteht aus drei sich überlappenden Spektren mit den Zerfallszeiten $\tau_1=150$ ps, $\tau_2=360$ ps und $\tau_3=600$ ps. In Bildteil (a) ist zudem die Summe der drei Spektren gezeigt. Diese Summe entspricht dem Spektrum bei $t=0$. In Bildteil (b) ist das zeitlich abklingende Testspektrum gezeigt. Um ein realistisches Testspektrum zu erzeugen, wurde zusätzlich ein weißes Rauschen aufmoduliert.

In Bildteil (c) ist das Ergebnis des Anpass-Vorgangs mit $n=3$ dargestellt. Es ist zu erkennen, dass alle drei Spektren und Zerfallszeiten fast perfekt rekonstruiert werden konnten.

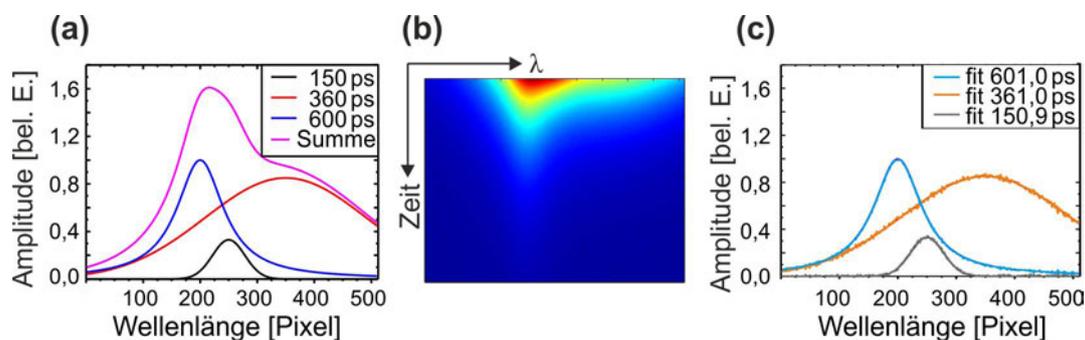


Abbildung B.1: (a) Einzelne Komponenten des Testspektrums, (b) zeitlicher Verlauf des Testspektrums und (c) rekonstruierte Spektren und Zerfallszeiten.

Magnesium-Porphyrine

Den grünen Schwefelbakterien nachempfunden wurden sich selbst-organisierende Mg-Porphyrine mit zeitaufgelöster Spektroskopie untersucht. Diese Moleküle wurden in der Gruppe von Teodor Silviu Balaban synthetisiert [150]. Die chemische Struktur der Moleküle ist in Abbildung B.2(a) gezeigt. Dabei wurde der in dieser Arbeit beschriebene Aufbau verwendet und die Methode der *decay-associated emission spectra* angewandt.

Zunächst wurde ein Absorptionsspektrum des Porphyrins in *n*-Heptan aufgenommen. Eine rot-verschobene Absorptionsbande ist zu erkennen, die den J-Aggregaten in der Lösung zugeordnet werden kann (Abbildung B.2(b), blaue Kurve). Wird Methanol hinzugegeben, verschwindet diese Absorptionsschulter (rote Kurve), da die Aggregate dissoziieren. Dieses Verhalten ist ein starkes Indiz für die Existenz von J-Aggregaten in der ursprünglichen Lösung. Um dies weiter zu untersuchen, wurden zeitaufgelöste Spektroskopie-Messungen durchgeführt. In Abbildung B.3 sind die mit der Streak-Kamera aufgenommenen Daten und die angepassten Spektren inklusive Zerfallszeiten gezeigt. In der ersten Messung, Bildteile (a) und (c), wurden die 3,13-Diacetyl-Mg-Porphyrine bei 442 nm angeregt. Die Daten in (c) lassen sich am besten durch zwei Zerfallszeiten und zugehörige Spektren beschreiben. Es wurde eine Zerfallszeit von $\tau_1=4,5$ ns gefunden, die den Monomeren in der Lösung zugeordnet wird [150]. Die schnelle Zerfallskomponente, $\tau_2=0,4$ ns, wird den Aggregaten zugeschrieben. Werden in die Messlösung wenige Mikroliter Methanol zugegeben, zerbrechen die Aggregate in kleinere Oligomere und Monomere. Die experimentellen Daten und die angepassten Spektren sind in den Bildteilen (b) und (d) unter diesen Bedingungen zu sehen. Beim Vergleich der Graphen (a) und (b) wird ersichtlich, dass das Spektrum der kurzen Zerfallskomponente relativ zum Monomerspektrum zunimmt,

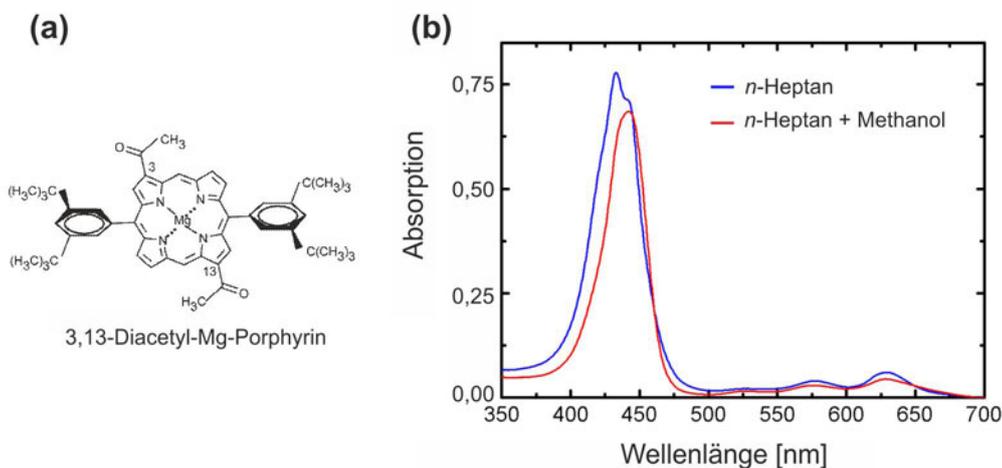


Abbildung B.2: (a) chemische Struktur des 3,13-Diacetyl-Mg-Porphyrins. (b) zugehöriges Absorptionsspektrum, mit *n*-Heptan (blau) als Lösungsmittel und mit zusätzlich zugegebenem Methanol (rot). Die rot-verschobene Absorptionsschulter der Aggregate ist bei der blauen Kurve gut sichtbar. Unter Zugabe von Methanol verschwindet diese Schulter, da die Aggregate dissoziiert werden (rote Kurve). Die Graphen stammen aus Ref. [150].

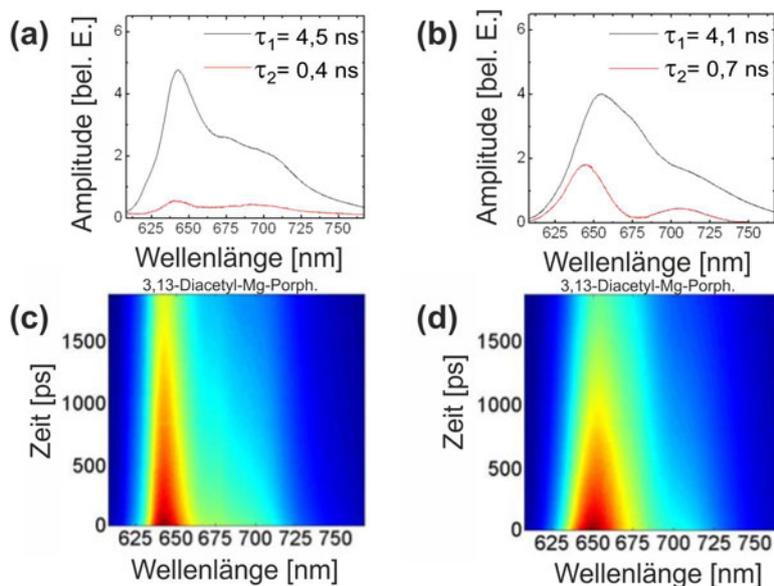


Abbildung B.3: (a)+(b) Angepasste Spektren und Zerfallszeiten der Messung (c) + (d). Bei der Messung (d) wurden ein paar Tropfen Methanol zugegeben. Anregungswellenlänge ist bei beiden Messungen $\lambda_{exc}=442 \text{ nm}$. Graphen aus Ref. [150].

wenn Methanol zugegeben wird. Durch die Zugabe dissoziieren die Aggregate in kleinere Oligomere. Diese tragen aufgrund ihrer größeren Zahl einen stärkeren Beitrag zur Gesamtfluoreszenz. Diese Erklärung ist auch mit der Zunahme der schnellen Zerfallszeit von 0,4 ns auf 0,7 ns konsistent, da kürzere Oligomere eine größere Zerfallszeit haben, die näher an derjenigen der Monomeren liegt. Weitere Experimente zu diesem Porphyrin können in Referenz [150] gefunden werden.

Anhang C

Probenverzeichnis

VS- und VLS-Nanosäulenproben

Probennummer	Substrat	Quelle	Temperatur	alias
CT223	n-GaN Au	ZnO:C	950 °C	
MF340	AZO	Zn	510 °C	
MF382	AZO	Zn	510 °C	
CT296	AZO	Zn	510 °C	
J268	ITO Au	ZnO:C	1000 °C/750 °C	
JC217	AZO	Zn	510 °C	CT252

Abkürzungen im Probenverzeichnis

n-GaN	n-dotiertes Galliumnitrid
AZO	Aluminium-dotiertes Zinkoxid
ITO	Indium-Zinn-Oxid
FTO	Fluor-dotiertes Zinnoxid
p-Si	p-dotiertes Silizium
PEDOT:PSS	Mischung aus poly(3,4-ethylenedioxythiophene) und poly-(styrenesulfonate)
PH1000	PEDOT:PSS von Heraeus, Clevios

hydrothermal synthetisierte Nanosäulenproben

Probennummer	Substrat	Keime	Wachstumsdauer
JC383	AZO	2-fach, Zinkacetat	24h 00min
JC603	p-Si		2h 15min
JC639	ITO	Zinkacetat-Tropfen	2 x 2h 30min
JC667	GaN		1h 50min
JC387	AZO		2h 30min
JC618	p-Si	1-fach, Zinkacetat	2h 30min
JC622	GaN	2-fach, Zinkacetat	2h 30min
JC357	AZO	2-fach, Zinkacetat	7h 30min
JC528	FTO	Nanopartikel	1h 00min
JC530	FTO	Nanopartikel	1h 15min
JC532	FTO	Nanopartikel	1h 30min
JC534	FTO	Nanopartikel	1h 45min
JC538	FTO	Nanopartikel	2h 30min
JC606	p-Si	Zinkacetat-Tropfen	2h 20min
JC615	p-Si	Zinkacetat-Tropfen	2h 30min
JC630	p-GaN	Zinkacetat-Tropfen	4h 50min
JC740	p-GaN PEDOT:PSS		1h 10min
JC707	p-GaN PEDOT:PSS	Nanopartikel-Tropfen	1h 50min
JC714	p-GaN PEDOT:PSS	Zinkacetat-Tropfen	1h 50min
JC720	p-Si	Zinkacetat-Tropfen	1h 50min
MR004	ITO, PH1000	teils mit ZnO-Schicht	0h 40min
MR006	ITO, PH1000	teils mit ZnO-Schicht	0h 18min
MR007	ITO, PH1000	teils mit ZnO-Schicht	0h 18min
JC724	p-GaN	Photolumineszenz	keine Säulen

Solarzellen

JC110: Farbstoffsolarzelle

Aufbau: Fluor-Zinn-Oxid, Nanopartikelschicht aus *adNano*TM (Degussa), Farbstoff N719 (Solaronix), Jod-Elektrolyt AN-50 (Solaronix), platinierete ITO-Rüchkelektrode.

J268: Farbstoffsolarzelle

Aufbau: ITO, VLS-Säulen (siehe oben), Farbstoff N719 (Solaronix), Jod-Elektrolyt AN-50 (Solaronix), platinierete ITO-Rüchkelektrode.

J217: Farbstoffsolarzelle

Aufbau: VS-Säulen (siehe oben), Farbstoff N719 (Solaronix), *spiro-OMeTAD* als Lochleiter, Au-Elektrode. Weitere Details in Referenz [26].

JC764: Farbstoffsolarzelle

Aufbau: ITO, Nanopartikelschicht aus *adNano*TM (Degussa), Farbstoff Zn-Porphyrin mit PEG-Kette (VR222) in Tetrahydrofuran, Jod-Elektrolyt AN-50 (Solaronix), platinierete ITO-Rüchkelektrode.

MR004, MR006, MR007: Hybridsolarzellen

Bezeichnet je eine Charge, die jeweils alle drei verschiedenen Elektrodenkonfigurationen enthalten: **A** - PH1000|ZnO-Schicht|ZnO-Nanosäulen, **B** - PH1000|ZnO-Schicht und **C** - ITO|ZnO-Schicht (siehe oben). Weitere Details zu Herstellung können in Referenz [115] gefunden werden.

Weitere Proben dieser Arbeit

Probennummer	Beschreibung
Zink-Porphyrine „C18“	Details siehe Referenzen [148, 145, 146].
3,13-Diacetyl-Mg-Porphyrin	STB-MR-070, Details siehe Ref. [150].

Publikationen

Reguläre Artikel

1. **Catalyst-Free Growth of Zinc Oxide Nanorod Arrays on Transparent Conducting Oxides for Photovoltaic Applications**, J. Conradt, J. Sartor, C. Thiele, F. Maier-Flaig, J. Fallert, H. Kalt, R. Schneider, M. Fotouhi, P. Pfundstein, V. Zibat, D. Gerthsen, *J. Phys. Chem. C* **115** (9), 3539-3543 (2011)
2. **Self-Assemblies of Novel Magnesium Porphyrins Mimicking Natural Chlorosomal Bacteriochlorophylls**, J. Szmytkowski*, J. Conradt*, H. Kuhn, C. M. Reddy, M. C. Balaban, T. S. Balaban, H. Kalt, *J. Phys. Chem. C* **115**, 8832-8839 (2011)
* Diese Autoren haben in gleichem Maße beigetragen.
3. **Micro-patterned ZnO nanowire arrays for light-emitting diodes**, J. Conradt, M. Braun, M. Hauser, J. Fischer, T. Beck, H. Kalt, eingereicht bei *Optics Express*
4. **Solution-processable hybrid solar cells on PEDOT:PSS electrode**, M. Reinhard*, J. Conradt*, M. Braun, A. Colsmann, U. Lemmer, H. Kalt, angenommen von *Synthetic Metals*
* Diese Autoren haben in gleichem Maße beigetragen.
5. **Highly Linear Self-Assembled Porphyrin Wires**, M. Köpf, J. Conradt, J. Szmytkowski, J. A. Wytko, L. Allouche, H. Kalt, T. S. Balaban, J. Weiss, *Inorg. Chem.* **50**, 6073-6082 (2011)
6. **Modifying growth conditions of ZnO nanorods for solar cell applications**, J. Sartor, F. Maier-Flaig, J. Conradt, J. Fallert, H. Kalt, D. Weissenberger, D. Gerthsen, *Phys. Status Solidi C* **7**, 6, 1583-1585 (2010)

7. **Novell Materials for p-DSSCs: BiOCl and a bromine redox electrolyte**, A. Luz, J. Conradt, M. Wolff, H. Kalt, C. Feldmann, *in Vorbereitung*

Beiträge zu internationalen Konferenzen

1. **ZnO Nanorod Arrays for Organic Solar Cells**, J. Conradt, C. Thiele, J. Sartor, F. Maier-Flaig, H. Kalt, M. Reinhard, O. Lösch, A. Colsmann, U. Lemmer, R. Schneider, M. Fotouhi, P. Pfundstein, V. Zibat, D. Gerthsen, *Optical Nanostructures for Photovoltaics PWB6, OSA conference paper (2010)*
2. **Towards Biomimetic Solar Cells**, P. Marek, J. Conradt, H. Kalt, H. Hahn, T. S. Balaban, *International Conference on Materials for Energy, Karlsruhe (2010)*
3. **Modifying growth conditions of ZnO nanorods for solar cell applications**, J. Sartor, F. Maier-Flaig, J. Conradt, J. Fallert, H. Kalt, D. Weissenberger, D. Gerthsen, *The 14th International Conference on II-VI compounds, St. Petersburg (2009)*
4. **Hybrid solar cells**, J. Conradt, *Biophotonics: Spectroscopy, Imaging, Sensing, and Manipulation NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics* **3**, 375 (2011)

Nationale Konferenzen, Seminare und Summerschools

1. **Time-resolved photoluminescence of porphyrin based molecules and dye-sensitized solar cells**, J. Conradt, *CFN Summer School 2008 on nanophotonics in Bad Herrenalb (2008)*
2. **Optoelectronic application of ZnO nanostructures and Light-harvesting molecules**, J. Conradt, *Institutsseminarvortrag am Institut für Angewandte Physik, KIT Karlsruhe (20-01-2012)*
3. **The influence of electric fields on the time-resolved luminescence of hybrid organic-inorganic structures**, J. Szmytkowski, J. Conradt, P. Marek, T. S. Balaban, H. Kalt, *Verhandlungen der DPG DS 17.32, Berlin (2008)*
4. **Hybrid solar cells**, J. Conradt, *International School of Atomic and Molecular Spectroscopy, 26th Course: Bio-Photonics, Erice, Italy (2009)*

-
5. **Time-resolved spectroscopy on self-assembling molecules**, J. Conradt, *KSOP-PhD-Seminar, Strasbourg, France (2010)*
 6. **Dye-sensitized solar cells based on nanostructured zinc oxide**, J. Conradt, J. Szmytkowski, F. Maier-Flaig, J. Sartor, J. Fallert, M. Reinhard, A. Colsmann, U. Lemmer, T. S. Balaban, H. Kalt, *Verhandlungen der DPG SYOP 4.9, Dresden (2009)*
 7. **Growth and characterization of ZnO nanostructures for hybrid solar cells**, F. Maier-Flaig, J. Fallert, J. Sartor, J. Conradt, M. Reinhard, A. Colsmann, U. Lemmer, D. Weissenberger, D. Gerthsen, C. Klingshirn, H. Kalt, *Verhandlungen der DPG HL 9.58, Dresden (2009)*
 8. **Time resolved luminescence spectroscopy of self-assembling magnesium porphyrins**, J. Szmytkowski, J. Conradt, C. M. Reddy, T. S. Balaban, H. Kalt, *Verhandlungen der DPG CPP 14.4, Dresden (2009)*
 9. **Photophysical studies of zinc porphyrin oligomers**, J. Szmytkowski, J. Conradt, W. Löffler, T. S. Balaban, M. Köpf, J. Wytko, J. Weiss, H. Kalt, *Verhandlungen der DPG CPP 14.3, Dresden (2009)*
 10. **Novel concepts for hybrid solar cells**, J. Conradt, *Karlsruhe Days of Optics and Photonics, Karlsruhe (November 2009)*
 11. **Time-resolved luminescence spectroscopy of biomimetic, self-assembling porphyrins**, J. Conradt, H. Kuhn, P. Marek, M. Reinhard, O. Lösch, A. Colsmann, U. Lemmer, T. S. Balaban, H. Kalt, *Verhandlungen der DPG CPP 27.17, Regensburg (2010)*
 12. **Growth and doping of ZnO nanorods**, C. Thiele, J. Sartor, F. Eilers, J. Conradt, C. Klingshirn, and H. Kalt, *Verhandlungen der DPG HL32.11, Regensburg (2010)*
 13. **Excitation dynamics in ZnO random lasers**, J. Sartor, F. Eilers, J. Conradt, C. Thiele, C. Klingshirn, H. Kalt, *Verhandlungen der DPG HL57.5, Regensburg (2010)*
 14. **Hybrid solar cells ZnO nanorod arrays as electrodes**, J. Conradt, *Karlsruhe Days of Optics and Photonics, Karlsruhe (Juni 2011)*
 15. **Hydrothermal growth of ZnO nanorods for optoelectronic and photovoltaic applications**, M. Braun, J. Conradt, J. Sartor, D. Silber, M. Reinhard, A. Colsmann, U. Lemmer, H. Kalt, *Verhandlungen der DPG HL 44.54, Dresden (2011)*

16. **Micro-patterned, hydrothermally grown ZnO nanowire arrays for light-emitting diodes**, J. Conradt, J. Sartor, M. Braun, M. Hauser, J. Fischer, T. Beck, H. Kalt, *Verhandlungen der DPG HL 92.8, Berlin (2012)*
17. **ZnO nanostructures fabrication and optical properties**, J. Sartor, D. Schneider, F. Eilers, C. Thiele, J. Conradt, H. Kalt *CFN Nano Symposium, Karlsruher Institut für Technologie (KIT) (2009)*

Literaturverzeichnis

- [1] International Energy Agency. Key World Energy statistics. 2011.
- [2] S. Rahmstorf und H.-J. Schellnhuber. *Der Klimawandel*. Beck-Wissen, Verlag C. H. Beck, München, 2006.
- [3] IPCC. *Intergovernmental Panel on Climate Change: Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller (eds.)]*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2007.
- [4] P. Würfel. *Physik der Solarzellen*. Spektrum Akademischer Verlag, zweite Aufl., 2000.
- [5] J. Perlin. Silicon Solar Cell Turns 50. *NREL Report*, No. **BR-520-33947**, 2004.
- [6] A. Suzuki, M. Kaneiwa, T. Saga und S. Matsuda. Progress and Future View of Silicon Space Solar Cells in Japan. *IEEE Transactions on electron devices*, **46**(19):2126, 1999.
- [7] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta und E. D. Dunlop. Solar cell efficiency tables (version 39). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, **20**(1):12, 2012.
- [8] C. Deibel und V. Dyakonov. Polymer-fullerene bulk heterojunction solar cells. *Reports on Progress in Physics*, **73**(9):096401, 2010.
- [9] T. D. Nielsen, C. Cruickshank, S. Foged, J. Thorsen und F. C. Krebs. Business, market and intellectual property analysis of polymer solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **94**(10):1553, 2010.

- [10] M. Kaltenbrunner, M. S. White, E. D. Glowacki, T. Sekitani, T. Someya, N. S. Sariciftci und S. Bauer. Ultrathin and lightweight organic solar cells with high flexibility. *Nature Communications*, **3**:770, 2012.
- [11] C. F. Klingshirn, M. Grundmann, A. Hoffmann, B. Meyer und A. Waag. Zinkoxid - ein alter, neuer Halbleiter. *Physik Journal*, **5**:33, 2006.
- [12] C. F. Klingshirn. *Semiconductor Optics*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, dritte Aufl., 2007.
- [13] C. F. Klingshirn, B. K. Meyer, A. Waag, A. Hoffmann und J. Geurts. *Zinc Oxide - From Fundamental Properties Towards Novel Applications*. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 2010.
- [14] H. Karzel, W. Potzel, M. Köfferlein, W. Schiessl, M. Steiner, U. Hiller, G. M. Kalvius, D. W. Mitchell, T. P. Das, P. Blaha, K. Schwarz und M. P. Pasternak. Lattice dynamics and hyperfine interactions in ZnO and ZnSe at high external pressures. *Physical Review B*, **53**:11425, 1996.
- [15] J. Sartor. *Random Lasing in nanokristallinen ZnO-Pulvern*. Dissertation, Karlsruhe Institute of Technology, 2012.
- [16] S. Desgreniers. High-density phases of ZnO: Structural and compressive parameters. *Phys. Rev. B*, **58**:14102, 1998.
- [17] A. Ashrafi und C. Jagadish. Review of zinblend ZnO: Stability of metastable ZnO phases. *Journal of Applied Physics*, **102**(7):071101, 2007.
- [18] X. Y. Kong und Z. L. Wang. Spontaneous Polarization-Induced Nanohelices, Nanosprings, and Nanorings of Piezoelectric Nanobelts. *Nano Letters*, **3**(12):1625, 2003.
- [19] J. Y. Lao, J. Y. Huang, D. Z. Wang und Z. F. Ren. ZnO Nanobridges and Nanonails. *Nano Letters*, **3**(2):235, 2003.
- [20] S. Rackauskas, K. Mustonen, T. Järvinen, M. Mattila, O. Klimova, H. Jiang, O. Tolochko, H. Lipsanen, E. I. Kauppinen und A. G. Nasibulin. Synthesis of ZnO tetrapods for flexible and transparent UV sensors. *Nanotechnology*, **23**(9):095502, 2012.
- [21] Y. F. Hsu, Y. Y. Xi, C. T. Yip, A. B. Djuric und W. K. Chan. Dye-sensitized solar cells using ZnO tetrapods. *Journal of Applied Physics*, **103**(8):083114, 2008.

- [22] S. H. Ko, D. Lee, H. W. Kang, K. H. Nam, J. Y. Yeo, S. J. Hong, C. P. Grigopoulos und H. J. Sung. Nanoforest of Hydrothermally Grown Hierarchical ZnO Nanowires for a High Efficiency Dye-Sensitized Solar Cell. *Nano Letters*, **11**(2):666, 2011.
- [23] A. B. Djurisic und Y. H. Leung. Optical Properties of ZnO Nanostructures. *Small*, **2**(8-9):944, 2006.
- [24] Z. Fan und J. G. Lu. Zinc Oxide Nanostructures: Synthesis and Properties. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **5**(10):1561, 2005.
- [25] H. Zhou, J. Fallert, J. Sartor, R. J. B. Dietz, C. Klingshirn, H. Kalt, D. Weissenberger, D. Gerthsen, H. Zeng und W. Cai. Ordered n-type ZnO nanorod arrays. *Applied Physics Letters*, **92**(13):132112, 2008.
- [26] J. Conradt, J. Sartor, C. Thiele, F. Maier-Flaig, J. Fallert, H. Kalt, R. Schneider, M. Fotouhi, P. Pfundstein, V. Zibat und D. Gerthsen. Catalyst-Free Growth of Zinc Oxide Nanorod Arrays on Sputtered Aluminum-Doped Zinc Oxide for Photovoltaic Applications. *The Journal of Physical Chemistry C*, **115**(9):3539, 2011.
- [27] Y. W. Heo, V. Varadarajan, M. Kaufman, K. Kim, D. P. Norton, F. Ren und P. H. Fleming. Site-specific growth of ZnO nanorods using catalysis-driven molecular-beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, **81**(16):3046, 2002.
- [28] Y. Sun, G. M. Fuge und M. N. Ashfold. Growth of aligned ZnO nanorod arrays by catalyst-free pulsed laser deposition methods. *Chemical Physics Letters*, **396**(13):21, 2004.
- [29] W. I. Park, D. H. Kim, S.-W. Jung und G.-C. Yi. Metalorganic vapor-phase epitaxial growth of vertically well-aligned ZnO nanorods. *Applied Physics Letters*, **80**(22):4232, 2002.
- [30] U. Rössler. *Zinc Oxide (ZnO)*, Bd. 41B. Springer-Verlag Heidelberg, 1999.
- [31] J. A. Fallert. *Stimulierte Emission in Zinkoxid-Nanostrukturen*. Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 2009.
- [32] K. Hummer. Interband Magnetoreflexion of ZnO. *Physica Status Solidi (B)*, **58**:249, 1973.
- [33] M. D. McCluskey und S. J. Jokela. Defects in ZnO. *Journal of Applied Physics*, **106**(7):071101, 2009.

- [34] A. B. Djuricic, Y. H. Leung, K. H. Tam, L. Ding, W. K. Ge, H. Y. Chen und S. Gwo. Green, yellow, and orange defect emission from ZnO nanostructures: Influence of excitation wavelength. *Applied Physics Letters*, **88**(10):103107, 2006.
- [35] J. W. P. Hsu, Z. R. Tian, N. C. Simmons, C. M. Matzke, J. A. Voigt und J. Liu. Directed Spatial Organization of Zinc Oxide Nanorods. *Nano Letters*, **5**(1):83, 2005.
- [36] L. Vayssieres, K. Keis, S.-E. Lindquist und A. Hagfeldt. Purpose-Built Anisotropic Metal Oxide Material: 3D Highly Oriented Microrod Array of ZnO. *The Journal of Physical Chemistry B*, **105**(17):3350, 2001.
- [37] L. Vayssieres. Growth of Arrayed Nanorods and Nanowires of ZnO from Aqueous Solutions. *Advanced Materials*, **15**(5):464, 2003.
- [38] L. Yang, Q. Zhao und M. Willander. Size-controlled growth of well-aligned ZnO nanorod arrays with two-step chemical bath deposition method. *Journal of Alloys and Compounds*, **469**(1-2):623 , 2009.
- [39] B. Liu und H. C. Zeng. Hydrothermal Synthesis of ZnO Nanorods in the Diameter Regime of 50 nm. *Journal of the American Chemical Society*, **125**(15):4430, 2003.
- [40] L. E. Greene, B. D. Yuhas, M. Law, D. Zitoun und P. Yang. Solution-Grown Zinc Oxide Nanowires. *Inorganic Chemistry*, **45**(19):7535, 2006.
- [41] I. F. Chetverikova, M. V. Chukichev und L. N. Rastorguev. *Inorganic Materials (USSR)*, **53**, 1986.
- [42] L. E. Greene, M. Law, D. H. Tan, M. Montano, J. Goldberger, G. Somorjai und P. Yang. General Route to Vertical ZnO Nanowire Arrays Using Textured ZnO Seeds. *Nano Letters*, **5**(7):1231, 2005.
- [43] M. Willander, O. Nur, S. Zaman, A. Zainelabdin, N. Bano und I. Hussain. Zinc oxide nanorods/polymer hybrid heterojunctions for white light emitting diodes. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **44**(22):224017, 2011.
- [44] M. Guo, P. Diao und S. Cai. Hydrothermal growth of well-aligned ZnO nanorod arrays: Dependence of morphology and alignment ordering upon preparing conditions. *Journal of Solid State Chemistry*, **178**(6):1864, 2005.
- [45] M. Kreye, B. Postels, H.-H. Wehmann, D. Fuhrmann, A. Hangleiter und A. Waag. Aqueous chemical growth and patterning of ZnO nanopillars on different substrate materials. *Physica Status Solidi (C)*, **3**(4):992, 2006.

- [46] Y. Zhou, W. Wu, G. Hu, H. Wu und S. Cui. Hydrothermal synthesis of ZnO nanorod arrays with the addition of polyethyleneimine. *Materials Research Bulletin*, **43**(8-9):2113 , 2008.
- [47] J. Joo, B. Y. Chow, M. Prakash, E. S. Boyden und J. M. Jacobson. Face-selective electrostatic control of hydrothermal zinc oxide nanowire synthesis. *Nature Materials*, **10**(8):596, Aug 2011.
- [48] J. Cui und U. J. Gibson. Enhanced Nucleation, Growth Rate, and Dopant Incorporation in ZnO Nanowires. *The Journal of Physical Chemistry B*, **109**(46):22074, 2005.
- [49] H. J. Fan, P. Werner und M. Zacharias. Semiconductor Nanowires: From Self-Organization to Patterned Growth. *Small*, **2**(6):700, 2006.
- [50] T. L. Sounart, J. Liu, J. A. Voigt, J. W. P. Hsu, E. D. Spoecker, Z. Tian und Y. B. Jiang. Sequential Nucleation and Growth of Complex Nanostructured Films. *Advanced Functional Materials*, **16**(3):335, 2006.
- [51] S. J. Kwon, J.-H. Park und J.-G. Park. Patterned growth of ZnO nanorods by micromolding of sol-gel-derived seed layer. *Applied Physics Letters*, **87**(13):133112, 2005.
- [52] O. Yogi, T. Kawakami, M. Yamauchi, J. Y. Ye und M. Ishikawa. On-Demand Droplet Spotter for Preparing Pico- to Femtoliter Droplets on Surfaces. *Analytical Chemistry*, **73**(8):1896, 2001.
- [53] M. Cloupeau und B. Prunet-Foch. Electrohydrodynamic spraying functioning modes: a critical review. *Journal of Aerosol Science*, **25**(6):1021, 1994.
- [54] G. Taylor. Disintegration of Water Drops in an Electric Field. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, **280**(1382):383, 1964.
- [55] J. Fischer. *Aufbau und Charakterisierung eines Femtoliterdruckers zur Funktionalisierung optischer Mikroresonatoren*. Diplomarbeit, Institut für Angewandte Physik, Karlsruhe Institute of Technology (KIT), 2010.
- [56] Y. Chen, H. Shih, C. Wang, C. Hsieh, C. Chen, Y. Chen und T. Lin. Ultra-violet electroluminescence from hybrid inorganic/organic ZnO/GaN/poly(3-hexylthiophene) dual heterojunctions. *Optics Express*, **19**(S3):A319, 2011.
- [57] M.-C. Jeong, B.-Y. Oh, M.-H. Ham, S.-W. Lee und J.-M. Myoung. ZnO-Nanowire-Inserted GaN/ZnO Heterojunction Light-Emitting Diodes. *Small*, **3**(4):568, 2007.

- [58] O. Lupan, T. Pauporté und B. Viana. Low-Voltage UV-Electroluminescence from ZnO-Nanowire Array/p-GaN Light-Emitting Diodes. *Advanced Materials*, **22**(30):3298, 2010.
- [59] W. I. Park und G.-C. Yi. Electroluminescence in n-ZnO Nanorod Arrays Vertically Grown on p-GaN. *Advanced Materials*, **16**(1):87, 2004.
- [60] S. J. An, J. H. Chae, G.-C. Yi und G. H. Park. Enhanced light output of GaN-based light-emitting diodes with ZnO nanorod arrays. *Applied Physics Letters*, **92**(12):121108, 2008.
- [61] Y. H. Kim, C. Sachse, M. L. Machala, C. May, L. Müller-Meskamp und K. Leo. Highly Conductive PEDOT:PSS Electrode with Optimized Solvent and Thermal Post-Treatment for ITO-Free Organic Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, **21**(6):1076, 2011.
- [62] E. F. Schubert. *Light-Emitting Diodes*. Cambridge University Press, zweite Aufl., 2006.
- [63] B. E. A. Saleh und M. C. Teich. *Fundamentals of Photonics*. Wiley, 2007.
- [64] E. Ejder. Refractive Index of GaN. *Physica Status Solidi (A)*, **6**(445), 1971.
- [65] H. Yoshikawa und S. Adachi. Optical Constants of ZnO. *Japanese Journal of Applied Physics*, **36**(Part 1, No. 10):6237, 1997.
- [66] C. Caneau, T. J. Gmitter und A. Scherer. 30% external quantum efficiency from surface textured, thin-film light-emitting diodes. *Journal of Applied Physics*, **63**:2174, 1993.
- [67] C. H. Chiu, C. E. Lee, C. L. Chao, B. S. Cheng, H. W. Huang, H. C. Kuo, T. C. Lu, S. C. Wang, W. L. Kuo, C. S. Hsiao und S. Y. Chen. Enhancement of Light Output Intensity by Integrating ZnO Nanorod Arrays on GaN-Based LLO Vertical LEDs. *Electrochemical and Solid-State Letters*, **11**(4):H84, 2008.
- [68] J. Zhong, H. Chen, G. Saraf, Y. Lu, C. K. Choi, J. J. Song, D. M. Mackie und H. Shen. Integrated ZnO nanotips on GaN light emitting diodes for enhanced emission efficiency. *Applied Physics Letters*, **90**(20):203515, 2007.
- [69] M. Reinhard. *Alternative Elektroden für effiziente organische Solarzellen*. Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH), 2009.
- [70] J. Conradt, M. Braun, M. Hauser, J. Fischer, T. Beck und H. Kalt. Micro-patterned ZnO nanowire arrays for light-emitting diodes. *submitted to Optics Express*, 2012.

- [71] M.-C. Jeong, B.-Y. Oh, M.-H. Ham und J.-M. Myoung. Electroluminescence from ZnO nanowires in n-ZnO film/ZnO nanowire array/p-GaN film heterojunction light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, **88**(20):202105, 2006.
- [72] X.-M. Zhang, M.-Y. Lu, Y. Zhang, L.-J. Chen und Z. L. Wang. Fabrication of a High-Brightness Blue-Light-Emitting Diode Using a ZnO-Nanowire Array Grown on p-GaN Thin Film. *Advanced Materials*, **21**(27):2767, 2009.
- [73] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel und T. A. Witten. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. *Nature*, **389**(6653):827, 1997.
- [74] P. J. Yunker, T. Still, M. A. Lohr und A. G. Yodh. Suppression of the coffee-ring effect by shape-dependent capillary interactions. *Nature*, **476**(7360):308, 2011.
- [75] I. Gonzalez-Valls und M. Lira-Cantu. Vertically-aligned nanostructures of ZnO for excitonic solar cells: a review. *Energy & Environmental Science*, **2**(1), 2009.
- [76] 2008 Solar Technologies Market Report. *NREL Report*, **TP-6A2-46025**, 2010.
- [77] T. Saga. Advances in crystalline silicon solar cell technology for industrial mass production. *NPG Asia Materials*, **2**:96, 2010.
- [78] E. L. Ratcliff, B. Zacher und N. R. Armstrong. Selective Interlayers and Contacts in Organic Photovoltaic Cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **2**(11):1337, 2011.
- [79] J. Nelson. Polymer:fullerene bulk heterojunction solar cells. *Materials Today*, **14**(10):462, 2011.
- [80] C. J. Brabec. Organic photovoltaics: technology and market. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **83**(2-3):273, 2004.
- [81] Y. Sun, G. C. Welch, W. L. Leong, C. J. Takacs, G. C. Bazan und A. J. Heeger. Solution-processed small-molecule solar cells with 6.7% efficiency. *Nature Materials*, **11**(1):44, 2012.
- [82] K. R. Lang. *The Cambridge encyclopedia of the Sun*. Cambridge University Press, 2001.
- [83] C. Hamann, J. Heim und H. Burghardt. *Organische Leiter, Halbleiter und Photoleiter*. Vieweg, 1981.

- [84] M. K. Riede. *Identification and Analysis of Key Parameters in Organic Solar Cells*. Dissertation, Universität Konstanz, 2006.
- [85] W. Brütting und W. Rieß. Grundlagen der organischen Halbleiter. *Physik Journal Nr. 7*, **5**, 2008.
- [86] I. Hill, A. Kahn, Z. Soos und R. Pascal. Charge-separation energy in films of pi-conjugated organic molecules. *Chemical Physics Letters*, **327**(3-4):181, 2000.
- [87] C. W. Tang. Two-layer organic photovoltaic cell. *Applied Physics Letters*, **48**(2):183, 1986.
- [88] D. Chirvase, J. Parisi, J. C. Hummelen und V. Dyakonov. Influence of nano-morphology on the photovoltaic action of polymer-fullerene composites. *Nanotechnology*, **15**(9):1317, 2004.
- [89] P. Vanlaeke, A. Swinnen, I. Haeldermans, G. Vanhoyland, T. Aernouts, D. Cheyns, C. Deibel, J. D'Haen, P. Heremans, J. Poortmans und J. V. Manca. P3HT/PCBM bulk heterojunction solar cells: Relation between morphology and electro-optical characteristics. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **90**(14):2150, 2006.
- [90] M. Campoy-Quiles, T. Ferenczi, T. Agostinelli, P. G. Etchegoin, Y. Kim, T. D. Anthopoulos, P. N. Stavrinou, D. D. C. Bradley und J. Nelson. Morphology evolution via self-organization and lateral and vertical diffusion in polymer:fullerene solar cell blends. *Nature Materials*, **7**(2):158, 2008.
- [91] P. E. Shaw, A. Ruseckas und I. D. W. Samuel. Exciton Diffusion Measurements in Poly(3-hexylthiophene). *Advanced Materials*, **20**(18):3516, 2008.
- [92] J. Huang, Z. Yin und Q. Zheng. Applications of ZnO in organic and hybrid solar cells. *Energy Environ. Sci.*, **4**(10):3861, 2011.
- [93] J. Weickert, R. B. Dunbar, H. C. Hesse, W. Wiedemann und L. Schmidt-Mende. Nanostructured Organic and Hybrid Solar Cells. *Advanced Materials*, **23**(16):1810, 2011.
- [94] S. D. Oosterhout, M. M. Wienk, S. S. van Bavel, R. Thiedmann, L. Jan Anton Koster, J. Gilot, J. Loos, V. Schmidt und R. A. J. Janssen. The effect of three-dimensional morphology on the efficiency of hybrid polymer solar cells. *Nature Materials*, **8**(10):818, 2009.

- [95] D. J. D. Moet, L. J. A. Koster, B. de Boer und P. W. M. Blom. Hybrid Polymer Solar Cells from Highly Reactive Diethylzinc: MDMO-PPV versus P3HT. *Chemistry of Materials*, **19**(24):5856, 2007.
- [96] A. J. Said, G. Poize, C. Martini, D. Ferry, W. Marine, S. Giorgio, F. Fages, J. Hocq, J. Bouclet, J. Nelson, J. R. Durrant und J. Ackermann. Hybrid Bulk Heterojunction Solar Cells Based on P3HT and Porphyrin-Modified ZnO Nanorods. *The Journal of Physical Chemistry C*, **114**(25):11273, 2010.
- [97] W. J. E. Beek, M. M. Wienk und R. A. J. Janssen. Hybrid Solar Cells from Regioregular Polythiophene and ZnO Nanoparticles. *Advanced Functional Materials*, **16**(8):1112, 2006.
- [98] D. C. Olson, J. Piris, R. T. Collins, S. E. Shaheen und D. S. Ginley. Hybrid photovoltaic devices of polymer and ZnO nanofiber composites. *Thin Solid Films*, **496**(1):26, 2006.
- [99] S. S. Williams, M. J. Hampton, V. Gowrishankar, I.-K. Ding, J. L. Templeton, E. T. Samulski, J. M. DeSimone und M. D. McGehee. Nanostructured Titania-Polymer Photovoltaic Devices Made Using PFPE-Based Nanomolding Techniques. *Chemistry of Materials*, **20**(16):5229, 2008.
- [100] L. Baeten, B. Conings, H.-G. Boyen, J. D'Haen, A. Hardy, M. D'Olieslaeger, J. V. Manca und M. K. Van Bael. Towards Efficient Hybrid Solar Cells Based on Fully Polymer Infiltrated ZnO Nanorod Arrays. *Advanced Materials*, **23**(25):2802, 2011.
- [101] W. I. Park, J. S. Kim, G.-C. Yi, M. H. Bae und H.-J. Lee. Fabrication and electrical characteristics of high-performance ZnO nanorod field-effect transistors. *Applied Physics Letters*, **85**(21):5052, 2004.
- [102] T. Yang, W. Cai, D. Qin, E. Wang, L. Lan, X. Gong, J. Peng und Y. Cao. Solution-Processed Zinc Oxide Thin Film as a Buffer Layer for Polymer Solar Cells with an Inverted Device Structure. *The Journal of Physical Chemistry C*, **114**(14):6849, 2010.
- [103] Y. Xu und M. A. Schoonen. The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals. *American Mineralogist*, **85**:543, 2000.
- [104] V. Mihailetschi, J. van Duren, P. Blom, J. Hummelen, R. Janssen, J. Kroon, M. Rispens, W. Verhees und M. Wienk. Electron Transport in a Methanofullerene. *Advanced Functional Materials*, **13**(1):43, 2003.

- [105] E. von Hauff, V. Dyakonov und J. Parisi. Study of field effect mobility in PCBM films and P3HT:PCBM blends. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **87**(1-4):149, 2005.
- [106] K. Takanezawa, K. Tajima und K. Hashimoto. Efficiency enhancement of polymer photovoltaic devices hybridized with ZnO nanorod arrays by the introduction of a vanadium oxide buffer layer. *Applied Physics Letters*, **93**(6):063308, 2008.
- [107] K. Takanezawa, K. Tajima und K. Hashimoto. Charge Separation Interfaces in Polymer Photovoltaic Devices Hybridized with ZnO Nanorod Arrays. *Japanese Journal of Applied Physics*, **47**(10):8049, 2008.
- [108] N. Sekine, C.-H. Chou, W. L. Kwan und Y. Yang. ZnO nano-ridge structure and its application in inverted polymer solar cell. *Organic Electronics*, **10**(8):1473, 2009.
- [109] F. C. Krebs, S. A. Gevorgyan und J. Alstrup. A roll-to-roll process to flexible polymer solar cells: model studies, manufacture and operational stability studies. *Journal of Materials Chemistry*, **19**(30):, 2009.
- [110] Metal Bulletin, Bloomberg L.P. Price of free market 99.99% purity indium ingots in Rotterdam warehouse, 2012.
- [111] K. V. Ragnarsdottir. Rare metals getting rarer. *Nature Geoscience*, **1**(11):720, 2008.
- [112] F. C. Krebs. All solution roll-to-roll processed polymer solar cells free from indium-tin-oxide and vacuum coating steps. *Organic Electronics*, **10**(5):761, 2009.
- [113] F. Nickel, A. Puetz, M. Reinhard, H. Do, C. Kayser, A. Colsmann und U. Lemmer. Cathodes comprising highly conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) for semi-transparent polymer solar cells. *Organic Electronics*, **11**(4):535, 2010.
- [114] Y. Galagan, J.-E. J. Rubingh, R. Andriessen, C.-C. Fan, P. W. Blom, S. C. Veenstra und J. M. Kroon. ITO-free flexible organic solar cells with printed current collecting grids. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **95**(5):1339, 2011.
- [115] M. Reinhard, J. Conradt, M. Braun, A. Colsmann, U. Lemmer und H. Kalt. Zinc oxide nanorod arrays hydrothermally grown on a highly conductive polymer for inverted polymer solar cells. *Accepted by Synthetic Metals*, 2012.

- [116] H. Do, M. Reinhard, H. Vogeler, A. Puetz, M. F. Klein, W. Schabel, A. Colsmann und U. Lemmer. Polymeric anodes from poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) for 3.5% efficient organic solar cells. *Thin Solid Films*, **517**(20):5900, 2009.
- [117] P. de Bruyn, D. Moet und P. Blom. A facile route to inverted polymer solar cells using a precursor based zinc oxide electron transport layer. *Organic Electronics*, **11**(8):1419, 2010.
- [118] S. Ray, R. Banerjee, N. Basu, A. K. Batabyal und A. K. Barua. Properties of tin doped indium oxide thin films prepared by magnetron sputtering. *Journal of Applied Physics*, **54**:3497, 1983.
- [119] M. T. Dang, L. Hirsch und G. Wantz. P3HT:PCBM, Best Seller in Polymer Photovoltaic Research. *Advanced Materials*, **23**(31):3597, 2011.
- [120] Y. Zhou, H. Cheun, S. Choi, J. William J. Potscavage, C. Fuentes-Hernandez und B. Kippelen. Indium tin oxide-free and metal-free semitransparent organic solar cells. *Applied Physics Letters*, **97**(15):153304, 2010.
- [121] J. Gilot, M. M. Wienk und R. A. J. Janssen. Double and triple junction polymer solar cells processed from solution. *Applied Physics Letters*, **90**(14):143512, 2007.
- [122] D. C. Olson, Y.-J. Lee, M. S. White, N. Kopidakis, S. E. Shaheen, D. S. Ginley, J. A. Voigt und J. W. P. Hsu. Effect of ZnO Processing on the Photovoltage of ZnO/Poly(3-hexylthiophene) Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, **112**(26):9544, 2008.
- [123] C. G. Shuttle, B. O'Regan, A. M. Ballantyne, J. Nelson, D. D. C. Bradley und J. R. Durrant. Bimolecular recombination losses in polythiophene: Fullerene solar cells. *Physical Review B*, **78**:113201, 2008.
- [124] B. O'Regan und M. Grätzel. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, **353**(6346):737, 1991.
- [125] C. J. Barbe, F. Arendse, P. Comte, M. Jirousek, F. Lenzmann, V. Shklover und M. Grätzel. Nanocrystalline Titanium Oxide Electrodes for Photovoltaic Applications. *Journal of the American Ceramic Society*, **80**(12):3157, 1997.
- [126] A. Hagfeldt und M. Grätzel. Molecular Photovoltaics. *Accounts of Chemical Research*, **33**(5):269, 2000.
- [127] Q. Zhang, C. S. Dandeneau, X. Zhou und G. Cao. ZnO Nanostructures for Dye-Sensitized Solar Cells. *Advanced Materials*, **21**(41):4087, 2009.

- [128] D. H. Lee, M. J. Lee, H. M. Song, B. J. Song, K. D. Seo, M. Pastore, C. Anselmi, S. Fantacci, F. D. Angelis, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel und H. K. Kim. Organic dyes incorporating low-band-gap chromophores based on pi-extended benzothiadiazole for dye-sensitized solar cells. *Dyes and Pigments*, **91**(2):192, 2011.
- [129] D. R. Lide, Herausgeber. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 84. Aufl., 2004.
- [130] E. Guillen, J. Idigoras und J. A. Anta. Solvent-Free ZnO Dye-Sensitized Solar Cells. *ECS Transactions*, **25**(15):111, 2010.
- [131] N. O. V. Plank, H. J. Snaith, C. Ducati, J. S. Bendall, L. Schmidt-Mende und M. E. Welland. A simple low temperature synthesis route for ZnO-MgO core-shell nanowires. *Nanotechnology*, **19**(46):465603, 2008.
- [132] B. Li, L. Wang, B. Kang, P. Wang und Y. Qiu. Review of recent progress in solid-state dye-sensitized solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **90**(5):549, 2006.
- [133] H. J. Snaith, R. Humphry-Baker, P. Chen, I. Cesar, S. M. Zakeeruddin und M. Grätzel. Charge collection and pore filling in solid-state dye-sensitized solar cells. *Nanotechnology*, **19**(42):424003, 2008.
- [134] L. Schmidt-Mende, S. M. Zakeeruddin und M. Grätzel. Efficiency improvement in solid-state-dye-sensitized photovoltaics with an amphiphilic Ruthenium-dye. *Applied Physics Letters*, **86**(1):013504, 2005.
- [135] M. Saito und S. Fujihara. Large photocurrent generation in dye-sensitized ZnO solar cells. *Energy & Environmental Science*, **1**(2):280, 2008.
- [136] S. Yodyingyong, Q. Zhang, K. Park, C. S. Dandeneau, X. Zhou, D. Triampo und G. Cao. ZnO nanoparticles and nanowire array hybrid photoanodes for dye-sensitized solar cells. *Applied Physics Letters*, **96**(7):073115, 2010.
- [137] Y. F. Hsu, Y. Y. Xi, A. B. Djurisić und W. K. Chan. ZnO nanorods for solar cells: Hydrothermal growth versus vapor deposition. *Applied Physics Letters*, **92**(13):133507, 2008.
- [138] J. B. Baxter und E. S. Aydil. Nanowire-based dye-sensitized solar cells. *Applied Physics Letters*, **86**(5):053114, 2005.
- [139] M. Law, L. E. Greene, J. C. Johnson, R. Saykally und P. Yang. Nanowire dye-sensitized solar cells. *Nature Materials*, **4**(6):455, 2005.

- [140] R. Sastrawan, J. Beier, U. Belledin, S. Hemming, A. Hinsch, R. Kern, C. Vetter, F. M. Petrat, A. Prodi-Schwab, P. Lechner und W. Hoffmann. New interdigital design for large area dye solar modules using a lead-free glass frit sealing. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, **14**(8):697, 2006.
- [141] J. Boucle und J. Ackermann. Solid-state dye-sensitized and bulk heterojunction solar cells using TiO₂ and ZnO nanostructures: recent progress and new concepts at the borderline. *Polymer International*, **61**(3):355, 2012.
- [142] A. Yella, H.-W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, M. Nazeeruddin, E. W.-G. Diao, C.-Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin und M. Grätzel. Porphyrin-Sensitized Solar Cells with Cobalt (II/III)-Based Redox Electrolyte Exceed 12 Percent Efficiency. *Science*, **334**(6056):629, 2011.
- [143] N. U. Frigaard und D. A. Bryant. *Chlorosomes: Antenna organelles in photosynthetic green bacteria*. Springer Verlag, 2006.
- [144] P. L. Marek, H. Hahn und T. S. Balaban. On the way to biomimetic dye aggregate solar cells. *Energy Environ. Sci.*, **4**(7):2366, 2011.
- [145] M. Koepf, J. A. Wytko, J.-P. Bucher und J. Weiss. Surface-Tuned Assembly of Porphyrin Coordination Oligomers. *Journal of the American Chemical Society*, **130**(30):9994, 2008.
- [146] M. Koepf, J. Conradt, J. Szmytkowski, J. A. Wytko, L. Allouche, H. Kalt, T. S. Balaban und J. Weiss. Highly Linear Self-Assembled Porphyrin Wires. *Inorganic Chemistry*, **50**(13):6073, 2011.
- [147] M. Kasha. Energy transfer mechanism and the molecular exciton model for molecular aggregates. *Radiation Research*, **20**(55), 1963.
- [148] J. Conradt. *Time-resolved spectroscopy of porphyrin molecules and development of hybrid solar cells*. Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH), 2008.
- [149] L. Ingbert. Very fast simulated re-annealing. *Mathematical and Computer Modelling*, **12**:967, 1989.
- [150] J. Szmytkowski, J. Conradt, H. Kuhn, C. M. Reddy, M. C. Balaban, T. S. Balaban und H. Kalt. Self-Assemblies of Novel Magnesium Porphyrins Mimicking Natural Chlorosomal Bacteriochlorophylls. *The Journal of Physical Chemistry C*, **115**(17):8832, 2011.

Danksagung

Dieser letzte Abschnitt der Arbeit ist all den Menschen gewidmet, die mich sowohl während meiner Promotionszeit als auch beim Anfertigen dieser Arbeit unterstützt haben. Ich danke

- Prof. Dr. Heinz Kalt für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die Betreuung dieser Arbeit. Insbesondere danke ich für sein Interesse an und Vertrauen in meine Arbeit, für die Möglichkeiten verschiedenste Konferenzen und Summerschools besuchen zu können, sowie für den Freiraum, verschiedene Ideen realisieren zu können.
- Prof. Dr. Uli Lemmer für die freundliche Übernahme des Korreferats und die Unterstützung seitens des Lichttechnischen Instituts.
- Manuel Reinhard und Dr. Alexander Colsmann für die fruchtbare Zusammenarbeit im Rahmen des CFN-Projektes F1.1 „New Concepts for Hybrid Solar Cells“.
- Prof. Dr. Teodor Silviu Balaban und seiner Arbeitsgruppe für die Synthese und die gemeinsame Arbeit an verschiedenen Chromophoren.
- Dr. Jean Weiss und Vivien Rauch für die gemeinsame Arbeit an verschiedenen Porphyrinen.
- dem Centrum für Funktionelle Nanostrukturen (CFN) beziehungsweise der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) und dem Ministerium für Wissenschaft, Forschung und Kunst Baden-Württemberg (AZ 7713.14-300) für die Finanzierung des Projektes und der bereitgestellten Infrastruktur.
- der Karlsruhe School of Optics und Photonics (KSOP) für das Stipendium, die finanzielle Unterstützung bei der Teilnahme an verschiedenen Konferenzen, Summerschools und Fortbildungskursen, zudem für das PhD-Programm mit der großartigen Möglichkeit an verschiedenen Bildungsangeboten und Seminaren teilzuhaben.

- Dr. Peter Marek für die Starthilfe bei den Farbstoffsolarzellen und die Zubereitung des *spiro*-OMeTAD.
- den von mir betreuten oder teilweise betreuten Diplomanden und Studenten für die gute Zusammenarbeit: Marco Braun, Hendrik Kuhn, Aurélien Leguy, Cornelius Thiele und Florian Maier-Flaig.
- Alexander Hepting, der bei jedem technischen Problem stets eine gute Lösung parat hatte und auch noch nach der Übernahme in die AG Nienhaus noch eine offene Tür hat.
- der Feinmechanischen Werkstatt für die schnelle und kompetente Anfertigung verschiedenster Bauteile und Heinz Leonhard für die technischen Zeichnungen.
- den aktuellen und ehemaligen Mitarbeiterinnen des Sekretariats für die Hilfe bei allen bürokratischen und verwaltungstechnischen Problemen: Renate Helfen, Monika Brenkmann, Claudia Alaya und Gisela Habitzreither.
- den Mitarbeitern der Elektronikwerkstatt für die gute Computerinfrastruktur und die Hilfe bei Software- und Hardware-Problemen: Helmut Lay, Michael Hippe und Werner Gilde.
- Gabriele Conradt, Sarah Conradt, Regina Kohlhepp, Manuel Reinhard, Janos Sartor und Torsten Beck für das Korrekturlesen dieser Arbeit.
- meinen Eltern für die fortwährende Unterstützung bei der Promotion und während des Studiums.
- Dr. Mario Hauser für die zahlreichen Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen und Tipps hinsichtlich der Promotion.
- Torsten Beck für die fruchtbare Diskussionen und Ratschläge rund um die Dissertation.
- der Arbeitsgruppe Kalt und Nienhaus für die gute Arbeitsatmosphäre, die Kaffeepausen und die tolle Zeit innerhalb und außerhalb des Instituts.

Jonas Conradt

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Institut für Angewandte Physik
Wolfgang-Gaede-Straße 1
76131 Karlsruhe

www.aph.kit.edu
Jonas.Conradt@kit.edu