



UNIVERSITÄT PADERBORN
Die Universität der Informationsgesellschaft

**FAKULTÄT FÜR
ELEKTROTECHNIK,
INFORMATIK UND
MATHEMATIK**

Integration und Optimierung von farbstoff-sensibilisierten Low-Cost Solarzellen

Von der Fakultät für Elektrotechnik, Informatik
und Mathematik der Universität Paderborn

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Ing. Benjamin Ohms

Erster Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Ulrich Hilleringmann
Zweiter Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Stefan Krauter

Tag der mündlichen Prüfung: 12.12.2013

Paderborn 2014

Diss. EIM-E/295

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
1.1 Gliederung	3
2 Theoretische Grundlagen	5
2.1 Ladungstransportmechanismen	5
2.1.1 Metall-Elektrolyt-Kontakt	5
2.1.2 Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt	8
2.1.3 Metall-Halbleiter-Kontakt	10
2.2 Die Farbstoffsolarzelle	13
2.2.1 Komponenten	13
2.2.1.1 Elektroden	14
2.2.1.2 TiO ₂ -Nanopartikel	14
2.2.1.3 Farbstoff	17
2.2.1.4 Elektrolyt	20
2.2.1.5 Katalysator	21
2.2.2 Reaktions- und Rekombinationsmechanismen	22
2.2.3 Kenngrößen	25
2.3 Stand der Technik	27
3 Integrationsmöglichkeiten farbstoffsensibilisierter Solarzellen	33
3.1 Integration als Interdigitalstruktur auf Siliziumsubstrat	33
3.2 Integration als Reihenschaltungen auf Foliensubstrat	39
3.2.1 Überlappende Reihenschaltung im Schichtverfahren	40
3.2.2 Reihenschaltung mit fester Gegenelektrode	42
3.2.3 Reihenschaltung mit alternierender Zellenanordnung	42
3.3 Zusammenfassung und Ergebnisse	43
4 Optimierungsansätze für Low-Cost Farbstoffsolarzellen	47
4.1 Einfluss gepulster und ungepulster ultravioletter Strahlen	50

4.2 Optimierung durch Titan als Zwischenschicht	53
4.3 Carbon-Nanotubes als Katalysatorschicht	55
4.4 Die Gitterelektrode als ITO-Ersatz	61
4.4.1 Umsetzung beim Schichtverfahren auf Glassubstrat	61
4.4.2 Optimierung der Gitterstruktur	63
4.5 Kostenanalyse	65
4.6 Zusammenfassung und Ergebnisse	68
5 Anwendungen für farbstoffsensibilisierte Solarzellen	71
5.1 Die Kombination aus Farbstoff- und Siliziumsolarzellen	73
5.1.1 Aufbau- und Kombinationsmöglichkeiten beider Zellentypen	73
5.1.2 Messwerte	76
5.2 Die Farbstoffsolarzelle als Kippsensor	78
5.3 Zusammenfassung und Ergebnisse	84
6 Zusammenfassung und Ausblick	87
6.1 Zusammenfassung	87
6.2 Ausblick	89
Literaturverzeichnis	91
Veröffentlichungen	103
Danksagung	105

Ausgewählte Formelzeichen und Abkürzungen

Formelzeichen

a	Durchmesser der Solvathülle
A	Querschnittsfläche
c	Lichtgeschwindigkeit
c_{ox}, c_{red}	Konzentration der oxidierten/reduzierten Spezies
C	Kapazität
D	Diffusionskonstante
D_{ox}, D_{red}	Dichte der leeren/besetzten Zustände im Elektrolyt
E^0	Standardpotential eines Elektrolyts
E_F	Fermieenergie
E_g	Bandlücke
E_L	Energie der Leitungsbandkante
E_R	Reorganisationsenergie
E_{redox}	Redoxenergie im Elektrolyt
E_V	Energie der Valenzbandkante
h	Plancksches Wirkungsquantum
I	elektrische Stromstärke
I_{SC}	Kurzschlussstrom
J	Elektronenstromdichte
k	Boltzmann-Konstante
M	molare Masse
N_A	Akzeptorendichte
N_D	Donatordichte
P_{Licht}	Lichtleistung
q	Elementarladung

R	elektrischer Widerstand
S	Sensitizer
S_{ox}	oxidierte Substanz
S_{red}	reduzierte Substanz
T	Temperatur
U	elektrische Spannung
U_D	Diffusionsspannung
U_{OV}	Leerlaufspannung
z_i	Ladungszahl der i-ten Ionensorte
$Z(E)$	Zustandsdichte
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante
ϵ_r	relative Dielektrizitätszahl
η	Wirkungsgrad
λ	Wellenlänge
ν	Frequenz
ν^-, ν^+	Frequenzfaktor für kathodischen/anodischen Elektronentransfer
ν_i	stöchiometrische Koeffizienten
ρ	Ladungsverteilung
φ	elektrisches Potential
φ_H	Potential am Rand der starren Helmholtzschicht
ϕ_0	neutrales Niveau der Oberflächenzustände
ϕ_M	Austrittsarbeit eines Metalls
ϕ_{SB}	Schottkybarriereföhre
Φ	Lichtintensität
χ_{HL}	Elektronenaffinität im Halbleiter

Abkürzungen

AZO	Aluminium doped Zinc Oxide
FF	Füllfaktor
FTO	Fluorine doped Tin Oxide
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
IMPS	Intensity Modulated Photocurrent Spectroscopy
IMVS	Intensity Modulated Photovoltage Spectroscopy
IPCE	Incident Photon to Current Efficiency
ITO	Indium doped Tin Oxide
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MPP	Maximum Power Point
MWNT	Multi Wall Nanotubes
RFID	Radio Frequency IDentification
TCO	Transparent Conductive Oxide

1

Einleitung

Die Fähigkeit, mit Hilfe von Solarzellen Sonnenstrahlen in elektrische Energie umzuwandeln, ist für die technologische und wirtschaftliche Entwicklung der Menschheit unverzichtbar. Entgegen der allgemeinen Vorstellung werden Solarzellen nicht nur in Alltagsgegenständen wie Armbanduhren, Taschenrechnern oder Gartenlampen eingesetzt. Sie tragen inzwischen einen erheblichen Anteil zur weltweiten Energiegewinnung bei, ohne durch Verbrennungs- oder Strahlungsabfälle die Umwelt zu belasten.

Gäbe es diese sauberen Energiewandler nicht, hätte sich auch die Satellitentechnik für Fernsehen, Mobiltelefone, Navigation und Internet nicht in dem Maße entwickeln können. Die Photovoltaik ist damit eine Schlüsseltechnologie, die auch weiterhin zukunftsentscheidend sein wird.

Eingesetzt werden in diesem Bereich hauptsächlich Solarzellen aus dem halbleitenden Material Silizium. In den letzten Jahren wurde die Herstellung dieser Zellen von der Bundesregierung gefördert und es entstanden in Deutschland mehrere Produktionsstandorte. Inzwischen wurde dieser Fördertopf allerdings wieder geschlossen. Der Markt wird heute hauptsächlich von chinesischen Anbietern dominiert.

Neben Solarzellen aus Silizium gibt es noch weitere Zellentypen, die ständig weiterentwickelt werden. In Abbildung 1.1 sind die wichtigsten von ihnen in einer Übersicht der NREL (National Renewable Energy Laboratory) des US National Center for Photovoltaics dargestellt.

Die Farbstoffsolarzelle (Dye-sensitized cell) stellt in dieser Aufzählung etwas Besonderes dar, weil es mit dieser Zelle gelingt, eine Photosynthese nachzuahmen. Sonnenstrahlen, die auf einen pflanzlichen oder auch synthetisch hergestellten Farbstoff treffen, generieren in der Farbstoffsolarzelle Ladungsträger, wie in ei-

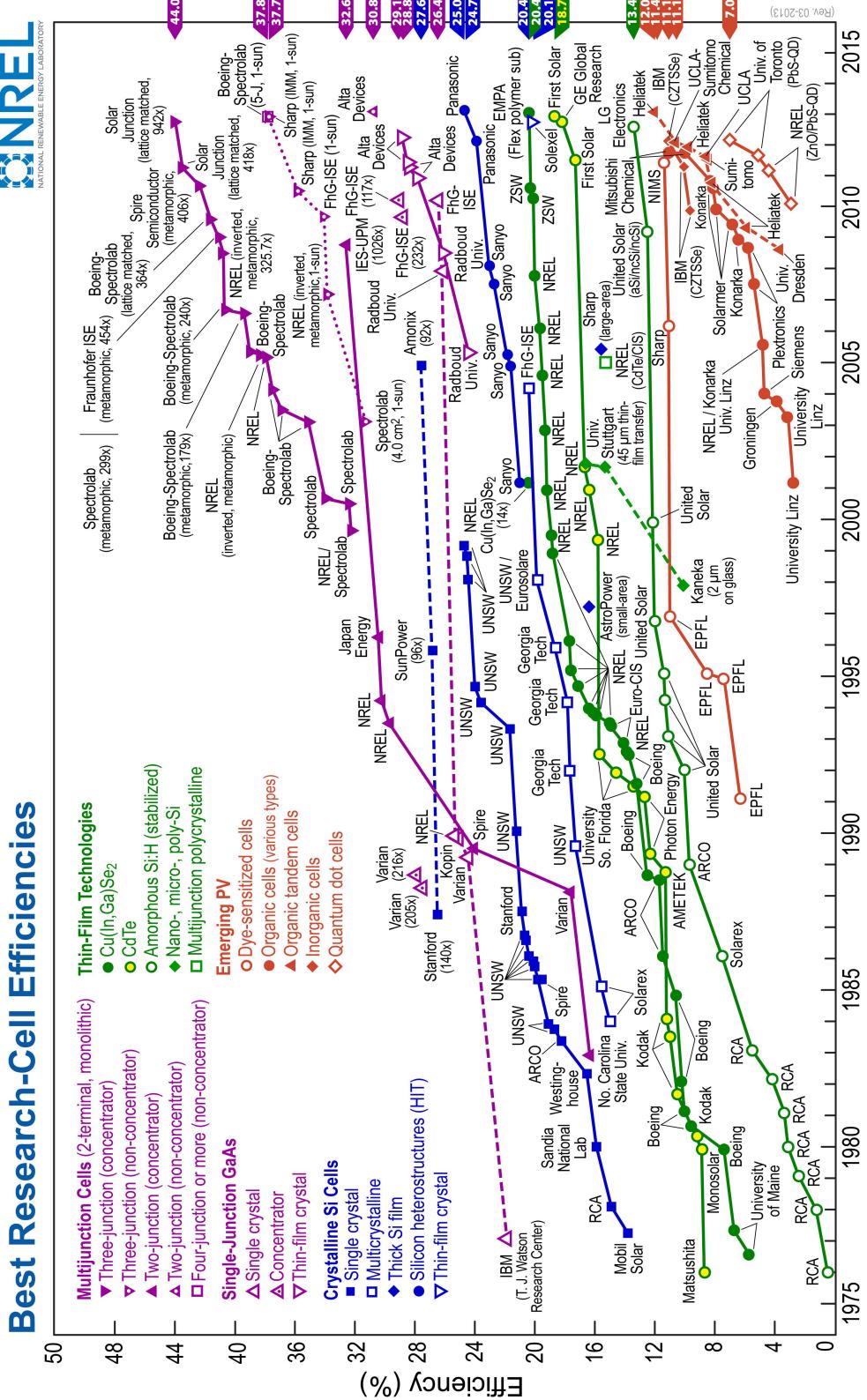


Abbildung 1.1: NREL-Übersicht diverser Solarzellentypen. Dargestellt wird die jeweilige Effizienzsteigerung über die Jahre [NRE13].

ner Pflanze. Die Ladungsträger werden im Anschluss durch den Einsatz von halbleitenden Nanopartikeln eingefangen und an zwei Elektroden weitergegeben.

Wie aus der Abbildung 1.1 zu erkennen ist, ist der Wirkungsgrad von Farbstoff-solarzellen mit 11 bis 12 % nicht mal halb so groß wie der einer herkömmlichen Siliziumsolarzelle. Dennoch besitzen farbstoffsensibilisierte Solarzellen gegenüber Siliziumzellen einige Vorteile, die sie bereits für zahlreiche Forschungsarbeiten interessant gemacht haben.

Beispielsweise lässt sich eine Farbstoffsolarzelle relativ einfach herstellen, da keine hochtechnisierten Prozesse oder Reinraumanlagen benötigt werden. Die Herstellung ist so einfach, dass es mittlerweile Bausätze für den Schulunterricht gibt. Weitere Einsatzgebiete könnten zukünftig die ärmsten Regionen in Dritte-Welt-Ländern sein. Durch die einfache Herstellung steigt der Kosten-Nutzen-Faktor erheblich an. Des Weiteren können Farbstoffsolarzellen auf flexiblen Foliensubstraten aufgebracht werden. Aus diesem Grund sind sie sehr anpassungsfähig.

Da sich mit ihnen verschiedenste Formen und Farbgebungen realisieren lassen, sind die Solarzellen auch als Werbe- oder Designelemente einsetzbar. Die verwendeten Materialien sind gesundheitlich unbedenklich und können auch in Wohnräumen eingesetzt werden. In Innenräumen kommt der Farbstoffsolarzelle weiterhin zugute, dass sie auch bei diffusem Licht eine beständige Performance zeigt.

Im Rahmen dieser Arbeit werden verschiedenste Möglichkeiten aufgezeigt, die Farbstoffsolarzelle aufzubauen und zu integrieren. Es werden Optimierungsmaßnahmen vorgestellt, die den Wirkungsgrad der Zelle verbessern und es werden einige Anwendungsfelder beschrieben, die für die Farbstoffsolarzelle beim heutigen Entwicklungsstand denkbar sind. Jedoch werden alle diese Aspekte unter dem wichtigen Gesichtspunkt der Wirtschaftlichkeit betrachtet. Denn nur, wenn es bei allen Optimierungsansätzen gelingt, farbstoffsensibilisierte Solarzellen im Low-Cost Segment zu belassen, werden sie in Zukunft eine wichtige Ergänzung zur Siliziumzelle darstellen können.

1.1 Gliederung

Die vorliegende Arbeit gliedert sich wie folgt: Nachdem in Kapitel 1 ein einleitender Überblick über Thema und Struktur der Arbeit gegeben wird, vertieft Kapitel 2 das Thema Farbstoffsolarzelle, indem die wichtigsten Grundlagen zusammenfassend dargestellt werden.

Kapitel 3 beschreibt im Anschluss einige Integrationsmöglichkeiten auf Silizium- und Foliensubstraten. In diesem Kapitel wird bereits ansatzweise versucht, durch

Silizidierung der Elektroden oder durch Reihenverschaltungen einzelner Zellen, einen optimierenden Effekt im Low-Cost Bereich zu erzielen.

In Kapitel 4 wird der Ansatz, die Farbstoffsolarzelle im Low-Cost Bereich zu optimieren, weiter verfolgt. Daher werden keine kostenintensiven Ruthenium-Farbstoffe oder teure Katalysatoren wie Platin oder Gold verwendet. Stattdessen wird der Einfluss von UV-Behandlungen, Zwischenschichten und Carbon-Nanotubes näher untersucht. Des Weiteren wird versucht, eine kostengünstigere Alternative für die häufig eingesetzten ITO-Elektroden zu finden.

Durch die Vorteile und spezifischen Eigenschaften der Farbstoffsolarzelle ergeben sich bereits heute einige Anwendungsfelder, die für diesen Zellentypen in Frage kommen. Kapitel 5 beschreibt hierzu die Kombinationsmöglichkeiten einer Farbstoffsolarzelle mit einer Solarzelle aus Silizium. Des Weiteren können farbstoffsensibilisierte Solarzellen auch als Sensorelemente eingesetzt werden.

Abgeschlossen wird die Arbeit in Kapitel 6 durch eine Zusammenfassung der Ergebnisse sowie einen Ausblick, der Ansatzpunkte für zukünftige, weiterführende Forschungsarbeiten vorschlägt.

2

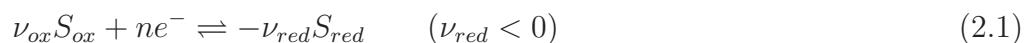
Theoretische Grundlagen

2.1 Ladungstransportmechanismen

2.1.1 Metall-Elektrolyt-Kontakt

Befindet sich ein Metall oder stark dotierter Halbleiter in einer Elektrolytlösung entsteht ein sogenanntes Redoxsystem. Zu diesem Redoxsystem gehören die interne Metall- bzw. Halbleiterelektrode und das Redoxpaar, bestehend aus einer oxidierten und reduzierten Komponente, die durch Elektronenauf- und abgabe ineinander übergehen können. Innerhalb des Systems findet ein energetischer Ausgleichsprozess statt, bei dem zwischen den beiden Phasen, dem Redoxelektrolyten und der Elektrode Elektronen ausgetauscht werden. Im Gleichgewichtszustand wird das elektrochemische Potenzial der Elektronen Redoxpotential genannt und entspricht der Arbeit, die aufgewendet werden muss, um ein Elektron aus dem Metall oder der Lösung zu entfernen und ins wechselwirkungsfreie Unendliche zu bringen. Das Redoxpotential ist demnach gleichbedeutend mit der Fermi-Energie im Halbleiter [HV05, Kor70].

Aus den Nernstschen Gleichungen für Redoxelektroden lässt sich die Redoxreaktion wie folgt darstellen:



Die oxidierte Substanz wird hier mit S_{ox} und die reduzierte mit S_{red} bezeichnet. Die ν_i stehen für die stöchiometrischen Koeffizienten, während n die Anzahl der bei der Reaktion transferierten Elektronen wiedergibt. Je nach herrschendem Potenzial an der Redoxelektrode finden die Teilreaktionen Reduktion und Oxida-

tion statt. Ist das Potenzial an der Elektrode höher als in der Lösung läuft eine Oxidation der Form



ab. Ist dagegen das Potenzial in der Lösung größer als an der Metallelektrode wird als Redoxreaktion vermehrt die folgende Reduktionsgleichung ablaufen:



Diese Reaktionen können aus elektrostatischen Gründen allerdings nicht bis zum endgültigen Gleichgewicht stattfinden. Gibt zum Beispiel die Elektrode aufgrund ihres höheren chemischen Potenzials nach Gleichung (2.3) Elektronen ab, bildet sich an der Grenzfläche zum Elektrolyten eine positiv geladene Flächenladung aus. Die freibeweglichen Anionen in der Elektrolytlösung werden nun angezogen und erzeugen an der Elektrolyt-Elektroden-Grenzfläche die sogenannte elektrolytische Doppelschicht. Diese Doppelschicht erzeugt einen Potentialabfall, der einen weiteren Reaktionsablauf verhindert. Der Potenzialabfall wird auch als Kontakt- oder Galvanispannung bezeichnet [HV05, Kor70].

Für die Beschreibung der Doppelschicht ergeben sich in der Literatur verschiedene Ansätze. Nach dem Helmholtzmodell [Hel79] besteht diese Ladungsschicht aus solvatisierten Ionen. Diese Ionen besitzen demnach eine Solvathülle aus polarierten Lösungsmittelmolekülen. Das Helmholtzmodell geht hier von einer starr lokalisierten Schicht aus, die sich im Abstand $a/2$, dem halben Durchmesser der Solvathülle, auf der Elektrodenoberfläche aufbaut. Die elektrolytische Doppelschicht ist daher mit einem Plattenkondensator vergleichbar, der bei einem Plattenabstand von $a/2$ die gleichen geometrischen und elektrischen Bedingungen erfüllen würde.

Abbildung 2.1 (a) zeigt den linearen Potenzialverlauf zwischen Elektrode und äußerer Helmholtzfläche, die durch die Raumladungen lösungsseitig als Ebene aufgespannt wird.

Das Helmholtzmodell gilt allerdings im Allgemeinen als zu vereinfacht. Gouy [Gou10] und Chapman [Cha13] weisen als erste darauf hin, dass sich Ionen in einer Elektrolytlösung aufgrund von Wärmebewegungen gleichmäßig im Raum verteilen und dass somit die Ladungsverteilung eher als diffuse Ionenwolke anzusehen ist. Eine relativ gute Veranschaulichung der elektrolytischen Doppelschicht liefert hingegen das Modell nach Stern [Ste24]. Es bildet einen Kompromiss aller Theorien und geht von einer starren Helmholtzschicht aus, auf die sich nachfolgend eine diffuse Schicht aus beweglichen Ionen anschließt.

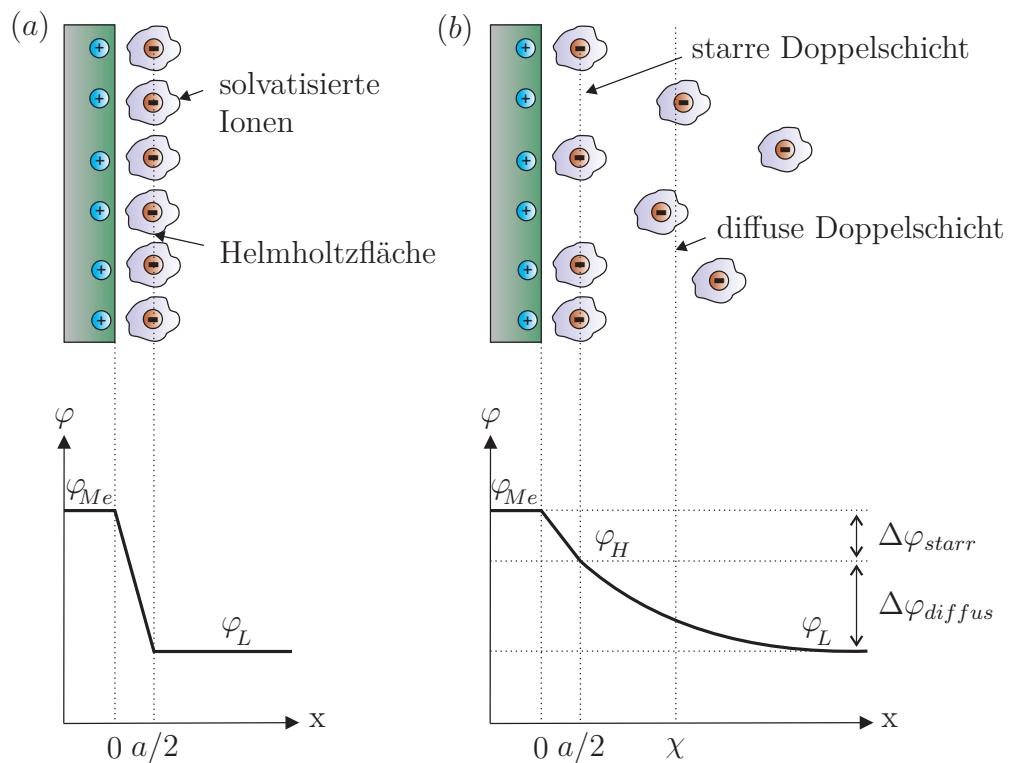


Abbildung 2.1: (a) Linearer Potenzialverlauf nach dem Helmholtzmodell. (b) Potenzialverlauf bei einer diffusen Doppelschicht nach Stern [HV05, Kro03]

Die Verteilung der Raumladung innerhalb der diffusen Doppelschicht wird durch die Maxwell-Boltzmannsche Verteilung beschrieben:

$$n_i(x) = n_i^0 \exp\left(-\frac{z_i q \varphi(x)}{kT}\right) \quad (2.4)$$

Mit n_i wird die Zahl der i-ten Ionensorte mit der Ladung $z_i q$ beziffert, n_i^0 steht dagegen für die ungestörte Konzentration im Inneren des Elektrolyts. Daraus ergibt sich die Poisson-Gleichung mit der Summe über alle Ionensorten i im Elektrolyten in folgender Form:

$$-\varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{d^2 \varphi}{dx^2} = \sum_i n_i(x) z_i q \quad (2.5)$$

Wie in Abbildung 2.1 (b) dargestellt, führt dies zu einem über die diffuse Doppelschicht exponentiell abfallenden Potentialverlauf. Hat die Doppelschicht eine Dicke von χ erreicht, ist das Potential $\Delta\varphi = \varphi_H - \varphi_L$ bereits auf $1/e$ seines Gesamtbetrages abgesunken. In verdünnten Elektrolyten kann χ einige 10 nm betragen. Bei höher konzentrierten Lösungen von $0,1 \text{ M}$ fällt die Dicke der diffusen Doppelschicht allerdings schnell ab und die gesamte Doppelschicht kann als starr betrachtet werden [HV05, Kro03, Wür06].

2.1.2 Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt

Die Entstehung einer diffusen Doppelschicht lässt sich auch beim Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt beobachten. Wie bei einem Kondensator entstehen Feldlinien, die in diesem Fall in beweglichen Ladungsträgern enden. Bei geringen Ladungsträgerkonzentrationen verlaufen diese Feldlinien weit in die jeweilige Phase hinein, und es kann von einem diffusen Schichtaufbau ausgegangen werden. Bei einer hohen Konzentration an Ladungsträgern, wie sie beim Metall zu finden ist, bilden sich Flächenladungen aus. Entsprechend geringer ist dadurch die Ausdehnung der Feldlinien und der Doppelschicht. Verglichen mit einem Halbleiter besitzt eindeutig der Elektrolyt die höhere Ladungsträgerdichte. Daher muss beim Halbleiter von einer diffusen Raumladung ausgegangen werden, während die Doppelschicht auf der Elektrolytseite vergleichsweise kleiner ausfällt [Kor70]. Aus diesem Grund wird die elektrolytische Doppelschicht oftmals als vernachlässigbar bewertet. Es sei daher herausgestellt, dass sich beim Kontakt zwischen Halbleiter und Elektrolyt eine Potenzialdifferenz an der Phasengrenze bildet.

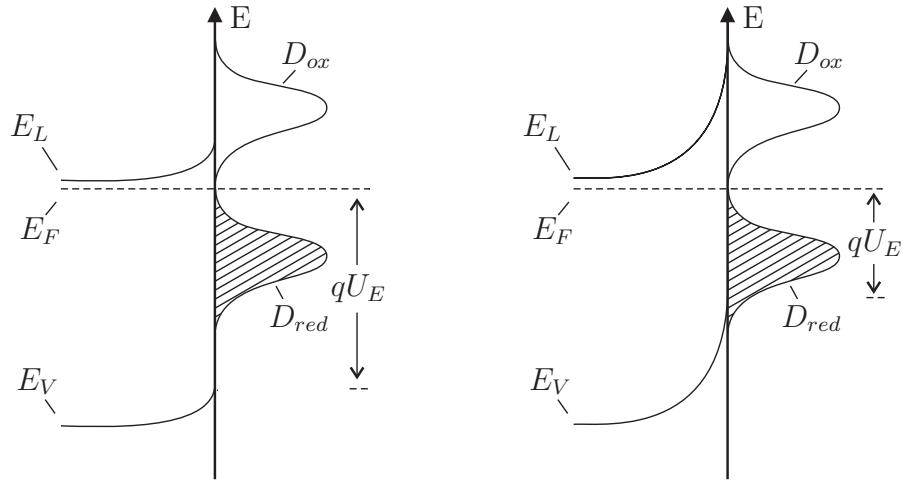


Abbildung 2.2: Bandstruktur eines Halbleiter-Elektrolyt-Kontaktes bei unterschiedlichen Redoxpotentialen des Elektrolyten.

Aufgrund der viel höheren Leitfähigkeit des Elektrolyten erfolgt der Potenzialabfall hauptsächlich auf der Seite der Halbleiterelektrode [Sch96].

Die Änderung des elektrostatischen Potentials im Bereich der Oberfläche führt zwangsläufig zu einer Bandverbiegung im Energieschema des Halbleiters. Abbildung 2.2 zeigt die Bandstruktur eines Halbleiter-Elektrolyt-Kontaktes mit dem jeweils zugehörigen Gleichgewichtsferminiveau E_F .

Das allgemeingültige Modell für den Ladungsaustausch zwischen Halbleiterelektrode und Elektrolyt wurde von H. Gerischer entwickelt [Ger60, Ger61, Ger70]. Darin werden die kathodische und anodische Elektronenstromdichte J_k und J_a im Gleichgewicht beschrieben:

$$J_k = q \int_{-\infty}^{\infty} \nu^{-}(E) Z(E) f(E) D_{ox}(E) dE \quad (2.6)$$

und

$$J_a = q \int_{-\infty}^{\infty} \nu^{+}(E) Z(E) (1 - f(E)) D_{red} dE \quad (2.7)$$

Mit $Z(E)$ wird die Zustandsdichte im Leitungsband des Halbleiters bezeichnet. D_{ox} und D_{red} stehen für die Dichte der leeren bzw. besetzten Elektronenzustände im Elektrolyt. Die Frequenzfaktoren ν^{-} und ν^{+} sind wichtige Größen für den jeweiligen Elektronentransfer. Unter der Annahme, dass der Ausdruck $(1 - f(E))$ ungefähr den Wert 1 annimmt, wobei $f(E)$ für die Fermifunktion steht und

unter der Annahme, dass die Reorganisationsenergien E_R im oxidierten und im reduzierten Zustand gleich sind, lassen sich durch Einsetzen der Ausdrücke für D_{ox} , D_{red} und $f(E)$ die folgenden Gleichungen erzeugen:

$$J_k = \frac{qc_{ox}}{\sqrt{4\pi kTE_R}} \int_{-\infty}^{\infty} \nu^-(E) Z(E) f(E) \exp\left(-\frac{(E - E^0 - E_R)^2}{4kTE_R}\right) dE \quad (2.8)$$

und

$$J_a = \frac{qc_{red}}{\sqrt{4\pi kTE_R}} \int_{-\infty}^{\infty} \nu^+(E) Z(E) \exp\left(-\frac{(E - E^0 + E_R)^2}{4kTE_R}\right) dE \quad (2.9)$$

Unter der Voraussetzung, dass nur der Strom ins und aus dem Leitungsband betrachtet wird, lässt sich die untere Integrationsgrenze auf E_L setzen. Die obere Integrationsgrenze wird auf $E_L + 2kT$ festgelegt, da nur die Elektronendichte sehr schnell abfällt und alle langsam abfallenden Werte durch den Maximalwert E_L ersetzt werden können. Die Integration der Gleichungen (2.8) und (2.9) führen auf die Näherungen für den kathodischen und anodischen Strom nach Gerischer [Kro03]:

$$J_k = qc_{ox} \left(\frac{kT}{4\pi E_R} \right)^{1/2} \nu^-(E_L) n_0 \exp\left(-\frac{(E_L - E^0 - E_R)^2}{4kTE_R}\right) \quad (2.10)$$

und

$$J_a = qc_{red} \left(\frac{kT}{4\pi E_R} \right)^{1/2} \nu^+(E_L) N_c \exp\left(-\frac{(E_L - E^0 + E_R)^2}{4kTE_R}\right) \quad (2.11)$$

Weitere Ausführungen zu Gerischers Näherungen finden sich in [PG86].

2.1.3 Metall-Halbleiter-Kontakt

Der Metall-Halbleiter-Kontakt lässt sich durch verschiedenste Modelle beschreiben. Das verbreitetste Modell nach der Schottky-Mott Theorie ist gleichzeitig das anschaulichste, da es sehr stark vereinfacht die Ausbildung einer Ladungsträgerbarriere an der Grenzfläche beschreibt [Sch38, Mot38, Hei57]. Beim Kontakt

sind die Fermi niveaus der beiden Materialien bestrebt sich gegenseitig anzugleichen. Liegt das Fermi niveau des Metalls tiefer als das des Halbleiters, fließen beispielsweise Elektronen vom Halbleiter ins Metall und hinterlassen dabei positiv geladene Raumladungen. Die resultierenden Raumladungen verursachen eine Bandverbiegung im Halbleiter. Die negativ geladenen Ladungen im Metall existieren aufgrund der viel höheren Ladungsträgerdichte als Oberflächenladungen. Dadurch entsteht ein gleichgerichteter Kontakt, der in Richtung Metall-Halbleiter sperrt. Die sogenannte Barriehöhe Φ_{SB} beschreibt dabei die benötigte Energie, die ein Elektron aufbringen muss, um vom Metall in das Leitungsband des Halbleiters zu gelangen. Es gilt:

$$\Phi_{SB} = \phi_M - \chi_{HL} = qU_D + (E_L - E_F) \quad (2.12)$$

Die Beschreibung der Schottky-Barriere ist damit völlig analog zum p-n-Übergang [IL02]. Aufgrund der hohen Ladungsträgerdichte tritt im Metall keine Raumladungszone auf. Für die Dicke der Metall-Halbleiter-Randschicht im Gleichgewicht ergibt sich daher:

$$d = \left(\frac{2\epsilon_0\epsilon_r U_D}{qN_D} \right)^{1/2} \quad (2.13)$$

Die Kapazität einer Schottky-Barriere der Fläche A als Funktion einer außen anliegenden Spannung berechnet sich bei gleicher Annahme durch:

$$C = \frac{A}{2} \left(\frac{2q\epsilon_0\epsilon_r N_D}{U_D - U} \right)^{1/2} \quad (2.14)$$

Abbildung 2.3 zeigt das Bänderschema eines Metall-Halbleiter-Überganges im thermischen Gleichgewicht und mit angelegter Spannung U .

Um den Kontakt in Vorwärtsrichtung zu betreiben, muss der Halbleiter laut Vorgabe negativ und das Metall positiv gepolt werden. Insgesamt gibt es vier verschiedene Arten von Stromtransport aus dem Halbleiter ins Metall:

- Bei der thermionischen Emission emittiert ein Elektron mit einer Energie höher als $q(U_D - U)$ über die Energiebarriere ins Metall. Es handelt sich hier um den dominierendsten Stromtransportmechanismus.
- Tunnelströme durch die Barriere treten dagegen meist nur bei hoch dotierten Halbleitern mit einer dünnen Raumladungszone auf.

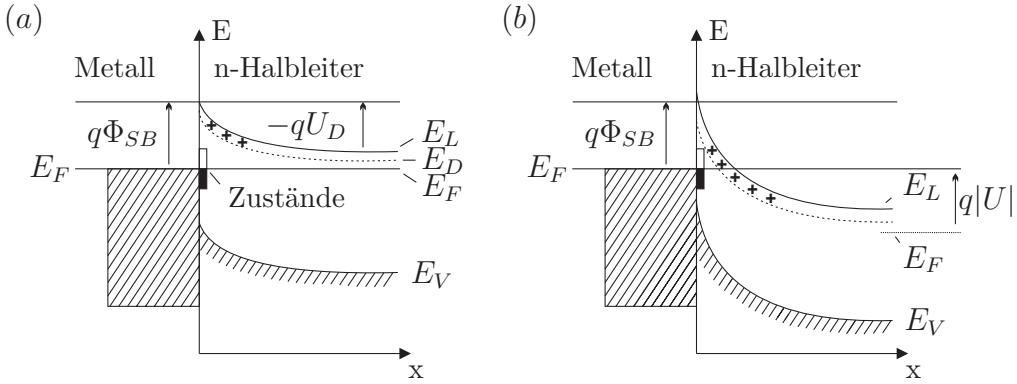


Abbildung 2.3: Bandschema für den Metall-Halbleiter-Kontakt mit ausgebildetem Ferminiveau E_F , einer Schottky-Barriere $q\Phi_{SB}$ und Diffusionsspannung U_D (a) im thermischen Gleichgewicht und (b) bei außen anliegender Spannung [IL02].

- Bei leicht dotierten Halbleitern kommt es im Zusammenhang mit hohen Barrieren immer wieder zu Elektronen-Loch-Rekombinationen, die ebenfalls als Transportart gewertet werden können.
- Als vierte und letzte Art von Stromtransport sei noch die Injektion von Minoritätsladungsträgern in den Halbleiter mit anschließender Rekombination genannt.

Nach der vereinfachten Darstellung durch die Schottky-Mott Theorie hängt die Barriereförde Φ_{SB} , wie in Gleichung (2.13) beschrieben, direkt proportional von der Austrittsarbeit ϕ_M des Metalls ab. Bei realen Halbleitermaterialien wird die Barriereförde jedoch fast ausschließlich von den Oberflächeneigenschaften des Halbleiters bestimmt. Grundsätzlich bilden sich an der Halbleiteroberfläche, durch den Abbruch der Gitterstruktur, Störstellen aus. Bardeen spricht in seinem Modell von Oberflächenzuständen, die im thermischen Gleichgewicht bis zum Fermi-Niveau besetzt sind und die die Energieänderungen des Halbleiters auch ohne Kontakt zum Metall verbiegen [Bar47].

Der Ladungsaustausch findet beim Kontakt zwischen Halbleiter und Metall letztendlich aus den Oberflächenzuständen statt, während die Raumladungszone im Halbleiter weitestgehend unverändert bleibt. Nach der Bardeen-Näherung hängt damit Φ_{SB} nicht mehr von ϕ_M ab und es gilt für die Barriereförde bei gegebener Bandlücke E_g und neutralem Niveau ϕ_0 :

$$\Phi_{SB} = (E_g - \phi_0) \cong \frac{2}{3} E_g \quad (2.15)$$

Gültigkeit besitzt die Gleichung (2.15) jedoch nur bei kovalent gebundenen Halbleitern. Bei ionischen Verbindungen liegt die energetische Lage von ϕ_0 nicht zu $E_g/3$ oberhalb der Valenzbandkante und der Metall-Halbleiter-Kontakt zeigt ein anderes Verhalten.

Je nach Betrachtungsweise hängt die Barriere also einmal linear von der Austrittsarbeit des Metalls ab oder sie wird als vollkommen unabhängig von ϕ_M angenommen. Um eine exakte Aussage über das jeweils vorliegende Metall-Halbleiter-System machen zu können, muss der Zusammenhang experimentell ermittelt werden [WR94, Kro03]. Dazu lassen sich lineare Modelle heranziehen, die die Abhängigkeit zwischen Φ_{SB} und ϕ_M in folgender Form beschreiben:

$$\Phi_{SB} = c_1 \phi_M + c_2 \quad (2.16)$$

In den meisten Fällen liegt die Steigung $c_1 = d\Phi_{SB}/d\phi_M$ zwischen 0, wie es nach dem Bardeen-Modell beschrieben wird und dem Wert 1 nach Schottky. Nach Bardeen würde c_2 dem Ausdruck $E_g - \phi_0$ entsprechen. Der Extremwert nach dem Schottky-Modell wäre für c_2 die Elektronenaffinität des Halbleiters χ_{HL} .

Weitere Ausführungen zum Metall-Halbleiter-Kontakt lassen sich in [WH95] und [IL02] finden. Einen guten Überblick über alle hier genannten Kontaktarten bieten auch [Kro03] und [Wür06].

2.2 Die Farbstoffsolarzelle

2.2.1 Komponenten

Der Aufbau einer Farbstoffsolarzelle lässt sich in die Komponenten Front- und Gegenelektrode, TiO_2 , Farbstoff, Elektrolyt und Katalysator unterteilen. Die TiO_2 -Nanopartikel sind auf der Frontelektrode aufgebracht. Durch die Färbung der Partikel erfolgt an dieser Elektrode die Lichtabsorption und Ladungsträgergeneration. Der Katalysator befindet sich auf der Gegenelektrode. Um einen Ladungstransport zu gewährleisten, ist der Elektrodenzwischenraum mit einem Elektrolyt gefüllt. Abbildung 2.4 stellt den Aufbau einer Farbstoffsolarzelle schematisch dar. Die einzelnen Komponenten werden im Folgenden genauer beschrieben.

¹TCO: Transparent Conductive Oxide

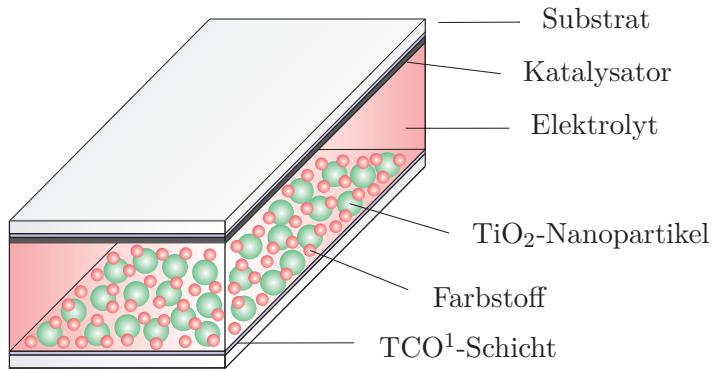


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des Aufbaus einer Farbstoffsolarzelle

2.2.1.1 Elektroden

Die Elektroden einer typischen Farbstoffsolarzelle bestehen aus ITO-Glas oder -Folie. ITO (**I**ndium doped **T**in **O**xide) ist eine transparente und gleichzeitig leitfähige Schicht, die auf praktisch jedes Substrat aufgesputtert werden kann [SRMC85]. Indium gehört zu den seltenen Erden und wird aufgrund der erhöhten Nachfrage für technische Anwendungen im Preis steigen. Eine preiswertere Alternative stellt hier das FTO (**F**luorine doped **T**in **O**xide) oder AZO (**A**luminium doped **Z**inc **O**xide) dar [LLZ⁺¹⁰, HAN12]. Da im Rahmen dieser Arbeit leistungsfähige Low-Cost Farbstoffsolarzellen untersucht und hergestellt werden sollen, beschäftigt sich Kapitel 4.4.2 mit der Frage nach weiteren preisgünstigen Alternativen. In Frage kommen hier sehr dünne, semitransparente Metallschichten oder sehr feine Gitter- bzw. Interdigitalstrukturen, die durch extra freigeätzte Zwischenräume das Licht zur Ladungsträgergeneration durchlassen.

Auch für den maximal erreichbaren Wirkungsgrad der Farbstoffsolarzelle ist die Elektrodenbeschichtung von Bedeutung. Eine ITO-Schicht auf PET-Substrat besitzt typischerweise einen Schichtwiderstand von $60 \Omega/sq$ [N.N12b]. Für große Abmessungen ($> 1 cm^2$) steigt der Innenwiderstand der Farbstoffsolarzelle entsprechend stark an und wirkt sich negativ auf den Photostrom aus.

2.2.1.2 TiO₂-Nanopartikel

Titandioxid ist ein Halbleiter und hat in der Farbstoffsolarzelle die Aufgabe, die Elektronen zur TCO-Elektrode zu transportieren. Eine planare TiO₂-Schicht gefärbt mit einer Monolage Farbstoff könnte nur etwa 1 % des einfallenden Lichtes absorbieren. Bei der Verwendung von nanokristallinen TiO₂-Partikeln vergrößert sich die Oberfläche für die Farbstoffadsorption dagegen schnell um den Faktor 1000 [HG95, Grä94]. Es gibt ebenfalls Forschungsansätze, bei denen nahezu mo-

nokristalline Nanofäden ($0\ldots100\text{ nm}$), Nanodrähte ($10\ldots50\text{ nm}$) oder Nanostangen ($50\ldots200\text{ nm}$) erzeugt werden, um einen schnelleren, quasi eindimensionalen Ladungstransport zu ermöglichen [LLC⁺12, BFG12, LRC12, FZF⁺12].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Nanopartikel der Firma Evonik vom Typ AEROXIDE® P25 verwendet [N.N12a]. Die mittlere Größe der Primärteilchen beträgt 21 nm . Noch feinteiligeres Titandioxidpulver würde zwar die Oberfläche weiter vergrößern, aber auch die Diffusion der im Elektrolyten gelösten Ionen erschweren, was wiederum eine Verlangsamung der Reduktion des oxidierten Farbstoffes zur Folge hätte. Die genauen chemischen Abläufe innerhalb der Zelle werden in Kapitel 2.2.2 genauer aufgezeigt.

Die verwendeten TiO_2 -Nanopartikel bestehen aus einer Mischkristallstruktur aus Anatas und Rutil. Die Rutil-Modifikation basiert auf einer tetragonalen Elementarzelle nach Abbildung 2.5. Jedes Ti-Atom ist oktaedrisch von 6 O-Atomen umgeben [Tho06]. Jedes O-Atom ist trigonalplanar von drei Ti-Atomen koordiniert. Da die in Abbildung 2.5 dargestellten TiO_2 -Oktaeder in der Anatase-Modifikation stärker in sich verdreht sind, sind die Ti-Ti Atomabstände hier vergleichsweise größer und die Ti-O Atomabstände kleiner als beim Rutil. Erwartungsgemäß ergeben sich daraus ebenfalls Unterschiede in der Dichte und in den elektrischen Eigenschaften. Im Vergleich zu Anatas besitzt Rutil zum Beispiel die größere thermodynamische Stabilität, die größere Dichte und eine kleinere Bandlücke. Bei Anatas liegt sie zwischen $3,23\text{ eV}$ und $3,46\text{ eV}$. Die Rutil-Modifikation hat einen Bandabstand von $3,03\text{ eV}$. Sichtbares Licht können beide Modifikationen nicht absorbieren. Lediglich durch ultraviolettes Licht können Elektronen des Valenzbandes in das Leitungsband des Titandioxids angeregt werden. Das Valenzband besteht bei TiO_2 hauptsächlich aus Sauerstoff 2p-Zuständen und das untere Leitungsband aus aufgespalteten Titan 3d-Niveaus. Tabelle 2.1 stellt die wesentlichen Daten der vorgestellten TiO_2 -Modifikationen noch mal genauer gegenüber.

Allgemein neigt der Titandioxidkristall zu Defekten. Sauerstoff-Fehlstellen bilden hier die häufigste Defektform [STB⁺94]. Das hat zur Folge, dass unterhalb des TiO_2 -Leitungsbandes TiO_2 -Donator-Zustände existieren, die dem Kristall seinen schwach n-halbleitenden Charakter verleihen [Neu07].

Des Weiteren befinden sich im Titandioxid Haftstellen für Elektronen (engl.: Traps). Bei Beleuchtung und Elektroneninjektion werden diese zunächst aufgefüllt. Die eingefangenen Elektronen verweilen so lange in Trapzuständen, bis sie durch thermische Anregung wieder in das Leitungsband gelangen. Je nach Lage des Ferminiveaus und der damit verbundenen Elektronenkonzentration im Leitungsband, ergibt sich eine direkte Abhängigkeit zwischen eingefangenen und freien Elektronen. Untersuchungen mit Hilfe der intensitätsmodulierten Photostrom- und Photospannung-Spektroskopie (IMPS/IMVS) ergaben, dass

	Rutil	Anatas
Absorptionskoeffizient [cm^{-1}] (λ)	$1 * 10^3(410\ nm)$ $1 * 10^7(308\ nm)$	$1 * 10^4(350\ nm)$ $1 * 10^7(308\ nm)$
Brechungsindex	2,947	2,569
Bandlückenenergie [eV] (289K)	i: 3,0...3,05 d: 3,5...3,57	i: 3,2 d: 3,46
Beweglichkeit [$\frac{cm^2}{Vs}$]	n: 0,25...1 p: 0,01...0,1	n: 1...10 p: 0,05...0,2
Diffusionskoeffizient [$\frac{cm^2}{s}$]	n: $2 * 10^{-2}$ p: $1,34 * 10^{-2}$	n: $0,02...1 * 10^{-5}$ p: $0,02...1 * 10^{-5}$
Diffusionslänge [μm]	n: 0,1...0,5 p: 0,02...0,2	n: 0,4...0,8 p: 0,1...1
Dichte [$g * cm^{-3}$]	4,13...4,25	3,79...3,89
Ladungsträger-Konz. [cm^{-3}]	$5 * 10^{16}$	$1 * 10^{16}...1 * 10^{18}$
Effektive Masse [m_e]	n: 8...20 p: 0,01	n: 5...13 p: ≈ 2
Dielektrizitätskonst. (c-Achse; a-Achse)	6; 170	5; 31
Spezifischer Widerstand [Ωcm]	$3,0 * 10^5$ (773K)	$1,0 * 10^7$ (293K)

Tabelle 2.1: Eigenschaften von TiO₂-Modifikationen Rutil und Anatas, Einkristalle und polykristalline Schichten. n=Elektronen; p=Defektelektronen; i=indirekt; d=direkt [Wil77, PCM78, TPS⁺94, FKvdL04, SLR⁺97b, SHOL94, Die03].

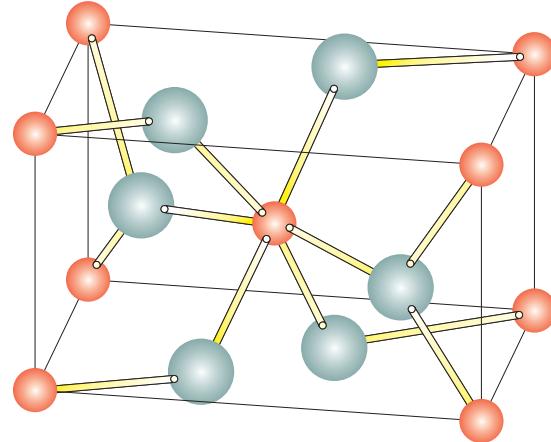


Abbildung 2.5: Elementarzelle von Rutil (Titan ist klein und rot dargestellt, Sauerstoff groß und blau)

sich in einer Farbstoffsolarzelle mit flüssigem Elektrolyt die Mehrzahl der injizierten Elektronen in Trapzuständen befindet. Das würde erklären, warum sich die Elektronen insgesamt langsamer durch den Kristall bewegen als es aufgrund der Diffusionskonstante der Elektronen im Leitungsband zu erwarten wäre. Als Konsequenz wird hier meist von einer effektiven Diffusionskonstanten gesprochen [FGP⁺99, DIP⁺97].

2.2.1.3 Farbstoff

Der Farbstoff ist in der Farbstoffsolarzelle für die Absorption des Lichtes und für die Injektion von Elektronen in das Leitungsband des Titandioxids verantwortlich. Damit ist er der „Motor“ der Farbstoffsolarzelle und für den Wirkungsgrad der Zelle von grundlegender Bedeutung.

Bei der Wahl des Farbstoffes müssen verschiedene Kriterien erfüllt sein. Grundvoraussetzung wäre hierbei zunächst, dass eine gute Adsorption am Halbleiter mit möglichst enger Bindung stattfinden kann. Der Abstand Farbstoff/Halbleiter bestimmt nachhaltig die Injektionsrate der Elektronen. Des Weiteren spielt die absolute Lage seiner Energiezustände HOMO (**Highest Occupied Molecular Orbital**) und LUMO (**Lowest Unoccupied Molecular Orbital**) eine wesentliche Rolle. HOMO und LUMO beschreiben hier, analog zu Valenz- und Leitungsband eines Halbleiters, den energetischen Grundzustand des Moleküls [HMK⁺07]. Für die Injektion der Elektronen in die freien Zustände im TiO_2 muss die energetische Lage des LUMOs über dem Leitungsband des Titandioxids liegen. Das HOMO sollte sich dagegen energetisch unter dem Redoxpotential des Elektrolytsystems befinden, damit dieses den Farbstoff nach erfolgter Anregung durch Reduktion in den Ausgangszustand zurückführen kann. Weiterhin sollte der Farbstoff über

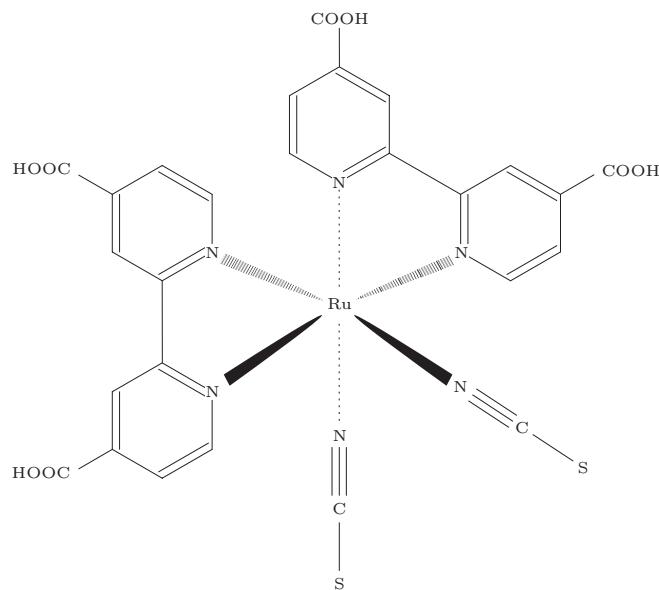


Abbildung 2.6: Chemischer Aufbau des Referenzfarbstoffes N3, cis-Dithiocyanato-bis-(2,2'-bipyridin-4,4'-dicarbonsäure)-Ru(II)

ein breites Absorptionsspektrum im Bereich des Sonnenlichts verfügen und eine möglichst hohe Lichtabsorption gewährleisten. Zu guter Letzt muss der Farbstoff noch eine hinreichende Stabilität und Haltbarkeit aufweisen. Allgemein wird von Solarzellen eine Betriebszeit von 20 Jahren erwartet. In dieser Zeit müsste das Farbstoffmolekül entsprechend 10^8 Zyklen durchlaufen können [Grä03, Mac02].

Das Grundprinzip der Sensibilisierung wurde bereits in den 60er Jahren entwickelt [Mei65, GMBRT68, NSW69]. Das erste Sensorbilisatorsystem bestand aus einem Eosin sensibilisierten ZnO. Anfang der 90er Jahre war dann der Durchbruch der Farbstoffsolarzellen aus hochporösen TiO₂-Schichten, die mit einem Rutheniumfarbstoff sensibilisiert wurden [OG91, RFG94, BKKK97]. Der am häufigsten eingesetzte Rutheniumfarbstoff ist cis-Dithiocyanato-bis(2,2'-bipyridin-4,4'-dicarboxylic acid)Ru(II), in der Literatur oft N3 genannt [WCS⁺10, Grä04, EAF⁺98]. Er gilt daher als Referenzfarbstoff und dient oftmals als Vergleich für neu entwickelte Farbstoffsysteme. Abbildung 2.6 zeigt die chemische Strukturformel von N3. Der N3-Farbstoff verfügt über Carbonsäurefunktionen als Ankergruppen zur Anbindung an das TiO₂ und über zwei Bipyridylliganden, die für die photophysikalischen Eigenschaften und für die Ligandumgebung verantwortlich sind. Thiocyanatgruppen sorgen für eine gute Wechselwirkung mit dem Elektrolyten.

Seit dem bereits erwähnten Durchbruch der Farbstoffsolarzelle wurden noch sehr viel mehr Farbstoffe in verschiedenen Varianten entwickelt. Mit der effektivste von ihnen ist unter dem Trivialnamen N719 bekannt [WKKA04, NMNB⁺06, AFM⁺11]. Die vollständige Bezeichnung lautet cis-(NCS)₂bis(4,4'-dicarboxy-2,2'

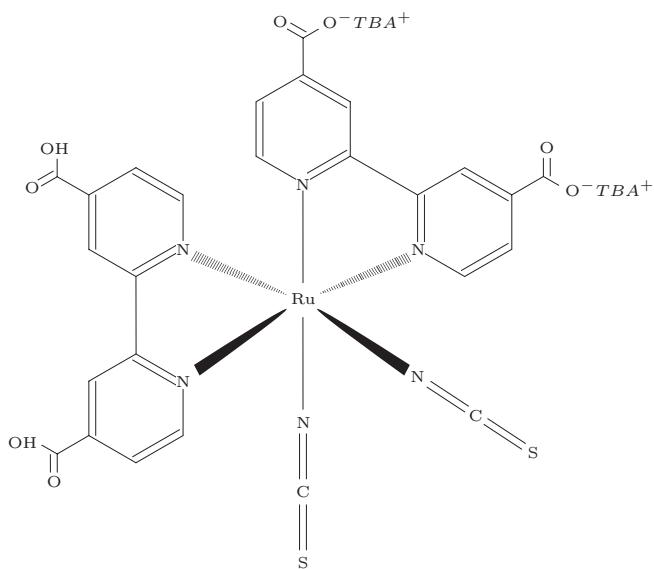


Abbildung 2.7: Chemische Strukturformel des Farbstoffes N719

bipyridine)-Ru(II). Es handelt sich dabei um einen oktaedrisch koordinierten einkernigen Rutheniumkomplex. Wie in Abbildung 2.7 dargestellt, besteht er aus zwei N-koordinierten Thiocyanatliganden und zwei Bipyridyl-Liganden, die jeweils zwei Carboxyl-Gruppen tragen. Mit Hilfe der Carboxyl-Gruppen wird der Farbstoff am Titandioxid adsorbiert. Der elektrische Kontakt dieser Verbindung ist hinreichend gut, dass die Injektion eines Elektrons vom Farbstoff in das Titandioxid nur wenige Femtosekunden benötigt. Der Prozess der Rückreaktion vom Leitungsband des Titandioxids in den Rutheniumkomplex ist ein vergleichsweise langsamer Prozess, der einige Mikrosekunden beansprucht [LSS^{+97, HG95, RMN^{+96]. Das Absorptionsmaximum des N719-Farbstoffes liegt zwischen 400 nm und 550 nm [NKR^{+93]. Im roten Bereich des sichtbaren Spektrums lässt die Lichtabsorption des Farbstoffes schon deutlich nach und verleiht den Zellen dadurch die typisch tiefrote Farbe. Die Forschung geht daher in Richtung des so genannten „Black Dye's“ Ru[tri(thiocyanato)-2,2',2"-terpyridyl-4,4',4"-tricarboxylate)], dessen Absorptionsspektrum bis in den infraroten Bereich reicht. Jedoch konnte dadurch noch keine nennenswerte Verbesserung des Wirkungsgrades erzielt werden [NPG97, OOA97].}}}

Da die bisher genannten synthetischen Farbstoffe nur sehr kostenintensiv hergestellt werden können, kommen sie für die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Low-Cost Farbstoffsolarzelle nicht in Frage. Zwar wird aus Vergleichsgründen in Kapitel 4 auch der N3-Referenzfarbstoff verwendet und in die Auswertung mit einbezogen, aber für die hier vorgestellte Zelle kommt in erster Linie ein organischer Farbstoff nach dem Vorbild der Natur zur Anwendung. Dabei handelt es sich um einen Cyanin-Farbstoff, der aus der Hibiskusblüte gewonnen wird [SG98]. Das Absorptionsspektrum organischer Farbstoffe ist im Vergleich

zu synthetischen Farbstoffen nur schmal und beträgt maximal 50...100 nm [CS-GZ97, HWHL06]. Das Ziel dieser Dissertation ist es diesen Nachteil durch neuartige Optimierungen auszugleichen.

2.2.1.4 Elektrolyt

Der Elektrolyt hat die Aufgabe, Elektronen von der Gegenelektrode zum Farbstoff zu transportieren. Das Standardelektrolytsystem besteht aus einem Lösungsmittel², 4-tert-Butylpyridin und einem Redoxpaar [Mac02]. Als Redoxpaar wird in den meisten Fällen, wie auch in dieser Arbeit, Iodid/Triiodid verwendet [BGH11, BH09, KW05]. Das Redoxniveau dieses Elektrolytsystems liegt oberhalb vom Grundzustand des Farbstoffes. Es ermöglicht dadurch einen optimalen Elektronentransfer in das bereits in Abschnitt 2.2.1.3 beschriebene HOMO. Des Weiteren ermöglicht die Iodid/Triiodid (I/I_3^-) Elektrolytlösung eine sehr schnelle Reduktion des nach der Anregung oxidierten Farbstoffes [HTKD98, NKR⁺⁹³]. Das 4-tert-Butylpyridin wiederum adsorbiert an der TiO_2 -Oberfläche und bewirkt eine Vergrößerung des mittleren Abstandes zwischen Elektronen im TiO_2 und Triiodidionen als Rekombinationspartner [SHSF97, HSN⁺⁹⁷, NKK⁺⁰⁵]. Die Nachteile dieser Elektrolytlösung liegen in der chemischen Aggressivität, die unter anderem eine Korrosion der umgebenen Materialien hervorruft. Neben der fehlenden Langzeitstabilität reduziert die Lösung durch ihre kräftige rotbraune Farbe zusätzlich den Lichtdurchtritt.

Weitführende Forschungsansätze befassen sich mit festen Elektrolyten in Form von Gelen und Polymeren [YYM09, APW⁺¹¹, SBN⁺¹⁰, CLC⁺¹⁰]. Diese haben den Vorteil, dass sie im Vergleich zu flüssigen Elektrolytsystemen nicht flüchtig sind. Jedoch erreichen sie bis heute noch nicht die gewünschte Effektivität.

Neben dem reinen Ladungstransport kommt dem Elektrolyten in der Literatur immer öfter die Bedeutung als „Abschirmmedium“ zu [LHXL98, ZMG97, SW99]. Nach diesem Erklärungsmodell begleiten Kationen aus der Elektrolytlösung die Elektronen bis zur TCO-Elektrode. Dabei kompensieren sie Energiebarrieren und Raumladungen im TiO_2 -Kristall und lassen die Elektronen mit der für den Ionentransport in Lösungen typischen Diffusionsgeschwindigkeit³ durch den Kristall gleiten.

²Als Lösungsmittel wird laut Literatur häufig auf **Acetonitril** zurückgegriffen, das aber aufgrund seiner toxischen Eigenschaften nur unter bestimmten Schutzmaßnahmen verarbeitet werden darf.

³Diffusionskonstante für den Ladungstransport in Lösungen: $D = 1,5 \cdot 10^{-5} cm^2/s$

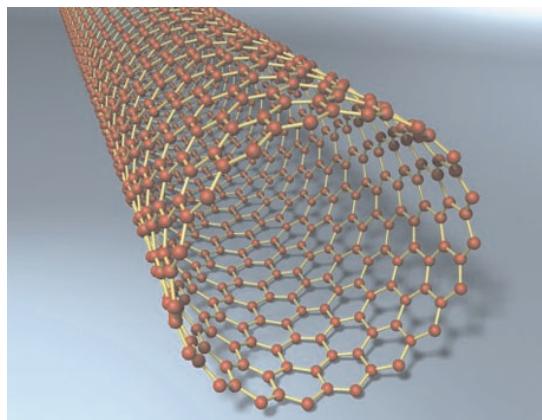


Abbildung 2.8: Einwandiges Kohlenstoffnanoröhrchen, Bild: Digital Art/Corbis

2.2.1.5 Katalysator

Der Katalysator wird bei der Farbstoffsolarzelle auf die Gegenelektrode aufgetragen und soll im Allgemeinen die Stromauschdichte erhöhen, indem das verwendete Material die an der Gegenelektrode herrschenden Überspannungen herabsetzt [Mac02]. Durch die Verwendung eines Elektrolytkatalysators wird zudem die chemische Reaktion innerhalb der Zelle unterstützt und der Wirkungsgrad stark verbessert. Wichtig bei der Wahl des Katalysators sind eine hohe Leitfähigkeit und das passende Energieniveau.

Im einfachsten Fall wird die Gegenelektrode mit einem Bleistift bestrichen. Aufwendige, unter Laborbedingungen hergestellte Zellen verwenden eher dünne Platin- oder Gold-Schichten [YVL⁰⁸, MRM11, DCPT10, BBK03]. Für die in dieser Arbeit vorgestellte Low-Cost Farbstoffsolarzelle kommt dagegen Graphitspray zur Anwendung. In Kapitel 4 wird weiterführend auf die Vorteile und Einsatzmöglichkeiten von Carbon-Nanotubes eingegangen [RLLS08, VML¹², LCH10]. Carbon-Nanotubes bestehen aus wabenförmigen, netzartigen Strukturen aus Kohlenstoff-Sechsringen. Die voll ausgebildeten kovalenten Doppelbindungen verleihen den Röhrchen eine besonders hohe Festigkeit bei gleichzeitig sehr geringem Gewicht. Nanotubes können, wie in Abbildung 2.8 dargestellt, einwandig als SWNTs (Single Wall Nanotubes) oder mehrwandig als MWNTs (Multi Wall Nanotubes) erzeugt werden. Der Durchmesser kann 1 nm bis 50 nm betragen und die Länge variiert von einigen Mikrometern bis hin zu Zentimetern. Des Weiteren lassen sich Carbon-Nanotubes noch über ihren Aufrollvektor charakterisieren. Der Aufrollvektor ergibt sich aus der Differenz zwischen zwei Gitterpunkten im Graphitgitter, die beim Aufrollen der Ebene auf einen Gitterpunkt des Nanoröhrchens fallen.

Die Strukturparameter der Nanotubes wie Länge, Durchmesser, Anzahl der Wände und ob die Röhren an den Enden geschlossen oder offen sind, bestimmen die

physikalischen und chemischen Eigenschaften der Nanotubes. Allgemein besitzen sie eine hohe Wärmeleitfähigkeit und eine hohe Strombelastbarkeit, die 100-mal höher als die von Kupferdrähten sein kann [VZ07, KPS08].

Für die Herstellung von Carbon-Nanotubes kommen drei mögliche Verfahren in Frage:

- Bogenentladung:

Durch einen Lichtbogen wird zwischen Graphitelektroden ein Plasma erzeugt. Mit Hilfe eines Katalysators (Eisen, Kobalt, Nickel) entstehen einwandige Nanotubes; ohne Katalysator entstehen mehrwandige Nanotubes. Der Katalysator ist in der Graphitelektrode enthalten.

- Laserverdampfen:

Bei der Laserverdampfung werden mit Hilfe eines Lasers Kohlenstoffpartikel aus einem Graphitblock gelöst. In Argon-Atmosphäre werden die freigewordenen Partikel hierbei zu einer wassergekühlten Kupferelektrode geführt. An dieser Stelle wachsen anschließend Nanotubes.

- Chemische Gasphasenabscheidung:

Gasförmige Kohlenstoffverbindungen (z.B. Kohlenwasserstoffe) werden über einen Katalysator geströmt (Temperatur: 500...1000 °C).

Bei den in dieser Arbeit verwendeten Carbon-Nanotubes handelt es sich um eine nicht-ionisch stabilisierte Dispersion mit Multi Wall Carbon-Nanotubes auf Wasserbasis. Diese Dispersion mit dem Namen CarboDis TN 2% der Firma Future-Carbon besitzt einen Feststoffgehalt von 2 % und einen elektrischen Widerstand von 5...9 $k\Omega \cdot cm$.

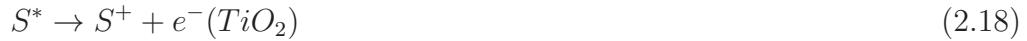
2.2.2 Reaktions- und Rekombinationsmechanismen

Die genauen Mechanismen der ablaufenden Reaktions- und Rekombinationswege innerhalb der Farbstoffsolarzelle sind noch immer nicht abschließend geklärt. Bestätigt werden kann, dass die Ladungstrennung nicht, wie bei einer herkömmlichen Silizium-Solarzelle, durch ein elektrisches Feld sondern durch die Kinetik der in diesem Abschnitt näher erläuterten photo-elektrochemischen Reaktionen erfolgt.

Der Reaktionsablauf startet bei Lichteinfall und der damit verbundenen Anregung des adsorbierten Farbstoffs. Der Farbstoff, hier im folgendem $S = \text{Sensitizer}$ genannt, erreicht dabei einen energetisch höheren Zustand (S^*):



Dadurch ist der Farbstoff in der Lage, ein Elektron in das Leitungsband des nanoporösen Titandioxids zu injizieren:



Das injizierte Elektron lässt einen oxidierten Farbstoff S^+ zurück und erreicht über Diffusionsprozesse die Frontelektrode. Danach durchläuft es den äußeren Stromkreis und wird über die Reduktion der oxidierten Spezies im Elektrolyten wieder in die inneren Prozessabläufe der Farbstoffsolarzelle aufgenommen. Die Bruttoreaktion im I^-/I_3^- Redoxsystem lautet:



Das anfängliche Gleichgewicht zwischen Triiodid und Iodid entspricht:



Im Anschluss spaltet eine Dissoziationsreaktion I_2 in zwei Jodatome auf:



Durch den Katalysator wird die Aufspaltung nach Reaktionsgleichung 2.21 an der Oberfläche der Gegenelektrode beschleunigt. Der eigentliche Reduktionsschritt folgt danach und ist für den Ladungstransport zuständig. Des Weiteren bestimmt dieser Schritt im Wesentlichen die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion. Er lautet:



Der Kreislauf schließt sich nach der Reduktion des Farbstoffs:

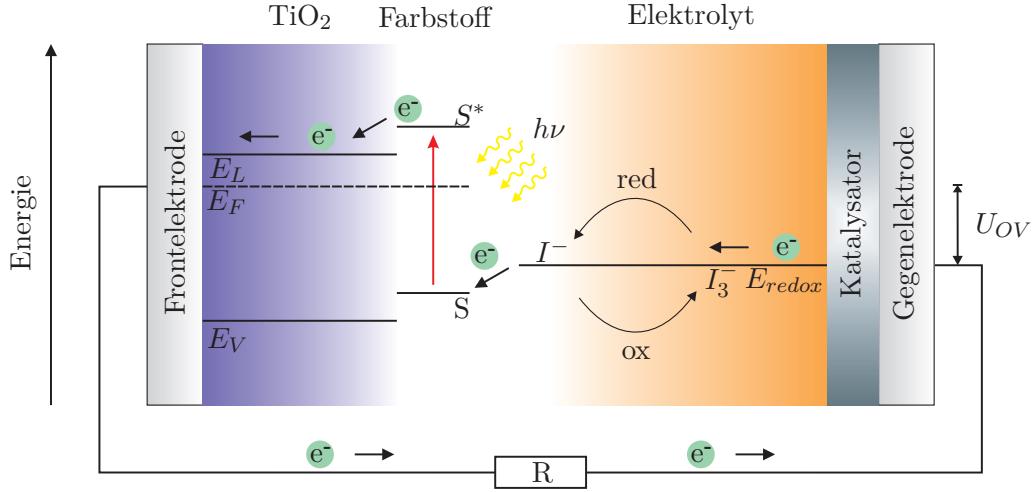


Abbildung 2.9: Energieschema einer Farbstoffsolarzelle



Abbildung 2.9 zeigt zusammenfassend alle beschriebenen produktiven Prozesse innerhalb der Farbstoffsolarzelle. Für weiterführende Informationen sei auf die Literaturquellen [PGI96, DJH68, LHXL98, HSN⁺97, MG69] verwiesen.

Den vorgestellten Reaktionsabläufen stehen in der Farbstoffsolarzelle verschiedene Verlust- und Rekombinationsmechanismen gegenüber. Als erste mögliche Rückreaktion wäre hier die strahlende Rekombination zu nennen [Rob06]. In diesem Fall würde das angeregte Farbstoffmolekül unter Aussendung eines Photons wieder in seinen Grundzustand zurückkehren:



Alternativ könnte der angeregte Farbstoff auch mit der oxidierten Spezies in der Elektrolytlösung reagieren. Dadurch würde die Injektion des Elektrons in das TiO₂-Leitungsband nach Gleichung 2.18 nicht stattfinden und kein äußerer Stromfluss generiert werden. Beide Rekombinationsarten gelten aber als sehr unwahrscheinlich. Untersuchungen haben gezeigt, dass bei dieser Art von kinetisch kontrollierter Ladungstrennung die Injektion ins Leitungsband sehr schnell abläuft ($10^{-12} \dots 10^{-13}$ s) [HS98, CSGZ97, TMG⁺96, BHSW96]. Diese ultraschnelle Injektion verhindert mögliche Rückreaktionen. Die Quantenausbeute der Farbstoffsolarzelle beträgt daher fast 100 %.

Denkbar wahrscheinlicher wäre eine Rückübertragung des bereits injizierten Elektrons auf den Farbstoff:



Aber auch dieser Prozess beansprucht einige Millisekunden, während die Regenerierung des oxidierten Farbstoffs innerhalb von 10 ns erfolgt [HG95]. In der Literatur wird dieser Rekombinationsart lediglich im Zusammenhang mit bestimmten Leerlaufbedingungen größere Bedeutung beigemessen [KTP⁺01].

Bleibt noch die Möglichkeit der Rückübertragung des bereits injizierten Elektrons auf das Redox-System:



Die Wahrscheinlichkeit, dass das Elektron aus dem TiO_2 -Leitungsband herausrekombiniert anstatt aus der Frontelektrode ist, entsprechend dem Oberflächenverhältnis, 1000 mal größer. Aber auch dieser Rekombinationsart wird laut Literatur keine wesentliche Rolle zugeordnet [COMS96, SLR⁺97a]. Im Allgemeinen wird die hohe Quantenausbeute der Farbstoffsolarzelle durch die insgesamt langsamen Reaktionsabläufe der Verlustmechanismen erklärt. Zusätzlich wird das bereits in Kapitel 2.2.1.4 beschriebene Abschirmungsmodell als mögliche Erklärung herangezogen [Sme94].

2.2.3 Kenngrößen

Die charakteristischen Kenngrößen einer Farbstoffsolarzelle werden unter Bestrahlung mit Licht eines definierten Wellenlängenbereichs ermittelt. Der durch den Lichteinfall entstehende Stromfluss I steht in direkter Beziehung zu der angelegten Spannung U und kann durch Gleichung 2.27 beschrieben werden:

$$I = I_0 \cdot (\exp \frac{U}{U_T} - 1) - I_L \quad (2.27)$$

I_0 bezeichnet hier den Sättigungsstrom, U_T beschreibt die thermische Spannung und I_L ist der Strom, der durch das einfallende Licht erzeugt wird. Unter Kurzschlussbedingungen $U = 0\text{ V}$ wird $I = -I_L$. Der Strom I aus Gleichung 2.27 wird dann als Kurzschlussstrom I_{SC} ⁴ bezeichnet.

⁴ I_{SC} =Kurzschlussstrom (engl.: *Short circuit Current*)

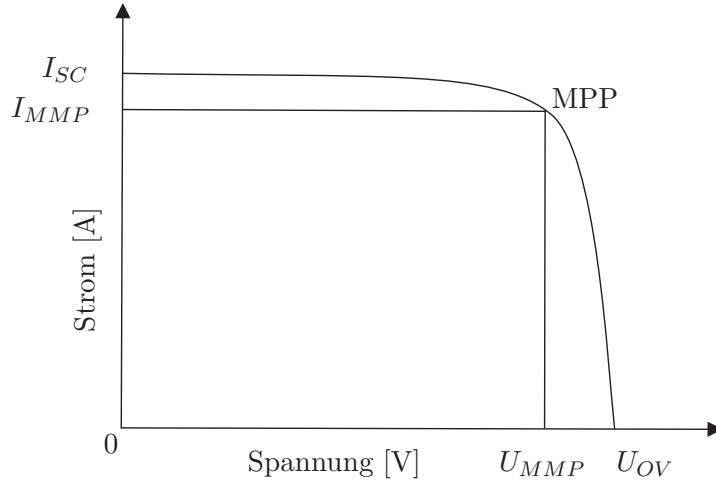


Abbildung 2.10: Strom-Spannungskennlinie einer Farbstoffsolarzelle

Im Leerlauffall lässt sich die Farbstoffsolarzelle über die Leerlaufspannung U_{OV} ⁵ charakterisieren. Die Gleichung für die Leerlaufspannung lautet:

$$U_{OV} = U_T \cdot \ln\left(\frac{I_L}{I_0} + 1\right) \quad (2.28)$$

In der Strom-Spannungskennlinie aus Abbildung 2.10 findet sich I_{SC} im Schnittpunkt der Kennlinie mit der Abszisse und U_{OV} im Schnittpunkt mit der Ordinate.

Der in Abbildung 2.10 angegebene Punkt MPP ⁶ steht für den Punkt, an dem die Zelle unter Last ihre maximale Leistung abgibt. Das Verhältnis dieser maximalen Leistung zum Produkt aus I_{SC} und U_{OV} ergibt den sogenannten Füllfaktor FF :

$$FF = \frac{I_{MMP} \cdot U_{MMP}}{I_{SC} \cdot U_{OV}} \quad (2.29)$$

Der Füllfaktor beschreibt damit die in Form eines Rechtecks maximal ausgefüllte Fläche unter der Strom-Spannungskennlinie. Der verbreitetste Vergleichswert der Farbstoffsolarzelle ist der Wirkungsgrad η . Er berechnet sich aus dem Verhältnis der maximalen Leistung der Zelle im MPP und der eingefallenen Lichtleistung P_{Licht} (auf eine Einheitsfläche normiert):

$$\eta = \frac{P_{MMP}}{P_{Licht}} = \frac{I_{MMP} \cdot U_{MMP}}{P_{Licht}} = \frac{I_{SC} \cdot U_{OV} \cdot FF}{P_{Licht}} \quad (2.30)$$

⁵ U_{OV} =Leerlaufspannung (engl.: *Open circuit Voltage*)

⁶ MPP =**M**aximum **P**ower **P**oint

Des Weiteren lässt sich die Wirkungsweise einer Farbstoffsolarzelle mit Hilfe des *IPCE*⁷-Wertes bestimmen. Für eine definierte Wellenlänge drückt er die Quantenausbeute, sprich das Verhältnis generierter Elektronen zu einfallenden Photonen aus:

$$IPCE = \frac{\eta_{el}}{\eta_{ph}} = \frac{h \cdot c \cdot I_{SC}}{q \cdot \lambda \cdot \Phi} \quad (2.31)$$

Der Kurzschlussstrom I_{SC} wird beim *IPCE*-Wert ebenfalls auf eine Fläche normiert. Φ steht bei der Berechnung für die Lichtintensität, c für die Lichtgeschwindigkeit, λ für die Wellenlänge, q für die Elementarladung und h für das Plancksche Wirkungsquantum.

Über den *IPCE*-Wert lässt sich weiterhin die spektrale Empfindlichkeit SR ⁸ in der Einheit Ampere pro Watt ermitteln:

$$SR = \frac{IPCE \cdot \lambda \cdot q}{h \cdot c} \quad (2.32)$$

2.3 Stand der Technik

Forschungsarbeiten, die sich mit dem Thema Farbstoffsolarzellen beschäftigen, fokussieren sich im Allgemeinen auf die Effizienzsteigerung der Zellen. Zum Vergleich wird hierbei meist der Wirkungsgrad η herangezogen. Führende Forschungseinrichtungen erreichen unter Laborbedingungen einen Wirkungsgrad von ungefähr $\eta = 11\%$ [NRE13].

Um immer höhere Wirkungsgrade zu erreichen, kommen meist sehr kostenintensive Materialien zum Einsatz. Dazu zählen unter anderem aufwendig hergestellte Rutheniumfarbstoffe und das seltene und hochwertige Katalysatormaterial Platin.

Obwohl die Material- und Produktionskosten wichtige Kriterien für die kommerzielle Nutzung der Farbstoffsolarzelle darstellen, finden sie in wissenschaftlichen Arbeiten relativ wenig Berücksichtigung.

1996 haben A. Kay und M. Grätzel im Rahmen ihrer Veröffentlichung mit als erste über die Bedeutung einer Low-Cost Farbstoffsolarzelle geschrieben [KG96]. Die in dieser Arbeit vorgestellte Zelle verfügt statt über eine Platinbeschichtung

⁷IPCE=Incident Photon to Current Efficiency

⁸SR=Spectral Response

über einen Katalysator aus Carbon und Graphit. Die $60 \mu\text{m}$ dicke und poröse Partikelschicht wird im RTA-Verfahren auf die Gegenelektrode aus FTO-Glas gesintert. Die verwendeten TiO_2 -Nanopartikel werden mit dem N3-Farbstoff eingefärbt. Der Wirkungsgrad beträgt, bei einer aktiven Zellenfläche von $0,4 \text{ cm}^2$, $\eta = 6,67 \%$.

Auch in aktuellen Forschungsarbeiten, wie von G. Veerappan et al. aus dem Jahre 2012, wird, mit dem Ziel Materialkosten einzusparen, Platin durch Carbon ersetzt [VBR12]. Die Arbeit beschreibt die Verwendung von in Dispersion gelösten Carbon-Nanopartikeln mit einem Durchmesser von 30 bis 50 nm , die auf eine FTO-Glaselektrode gesprührt werden. Die TiO_2 -Nanopartikel werden mit dem weiterentwickelten, synthetischen Farbstoff N719 gefärbt. Nach Zugabe eines flüssigen Elektrolyt-Systems wird ein Wirkungsgrad von $\eta = 6,2 \%$ bestimmt. Der Wert liegt damit ungefähr im selben Bereich, wie in der zuvor beschriebenen Veröffentlichung. Die aktive Fläche ist mit $0,25 \text{ cm}^2$ kleiner dimensioniert.

Neben Carbon werden auch weitere Techniken und Materialien eingesetzt, um einen kostengünstigen Ersatz für Platin zu finden. Als Beispiele seien hier die Arbeiten von Z. Li et al. [LYH⁺09] und M.H. Yeh. et al. [YSS⁺12] kurz vorgestellt. Z. Li et al. erzeugen eine katalytische Beschichtung der Gegenelektrode, indem sie ein FTO-Glassubstrat in eine Lösung aus Anilin und SO_4^{2-} -Ionen tauchen. Am FTO-Glas wird anschließend ein konstanter Strom angelegt und durch elektrische Polymerisation eine katalytische Schicht (PANI) erzeugt. In dieser Arbeit findet der N719-Farbstoff in Kombination mit einem flüssigen Elektrolyt-System Verwendung. Der Wirkungsgrad wird, bei einer aktiven Fläche von $0,15 \text{ cm}^2$, mit $\eta = 5,6 \%$ angegeben.

Einen höheren Wirkungsgrad von $\eta = 8,19 \%$, bei einer vergleichbaren Zellgröße von $0,16 \text{ cm}^2$, erreicht die Forschungsgruppe um M.H. Yeh mit einer Graphenschicht als Katalysator. Der Graphenschicht wird zusätzlich ein Ionomer mit dem Namen Nafion® hinzugefügt. Der verwendete Farbstoff ist ein in der Gruppe entwickelter Rutheniumkomplex mit der Bezeichnung CYC-B11.

Der Wirkungsgrad oder Füllfaktor einer Farbstoffsolarzelle mit Platin beschichteter Gegenelektrode wird allerdings in keiner Arbeit erreicht.

Einen noch größeren Einfluss auf den Wirkungsgrad hat der in der Farbstoffsolarzelle verwendete Farbstoff. Wird der konventionelle, synthetische Farbstoff aus Rutheniumkomplexen durch einen pflanzlichen und damit kostengünstigen Naturfarbstoff ersetzt, sinkt der Wirkungsgrad der Zellen häufig auf unter $\eta = 1 \%$.

Im Folgenden werden zwei ausgewählte Forschungsarbeiten vorgestellt, die pflanzliche Farbstoffextrakte einsetzen. In der Veröffentlichung von N. Gokilamani et al. wird der pflanzliche Extrakt von rotem Kohl verwendet, um die TiO_2 -Nanopartikel zu sensibilisieren [GMT⁺13]. Zusätzlich wird ein weiterer, sehr an-

Farbstoff	Wirkungsgrad η
Henna	0,12 %
Kirsche	0,18 %
Granatapfel	1,08 %
Himbeere	0.31 %

Tabelle 2.2: Wirkungsgrade pflanzlicher Farbstoffe (Fläche: 3 cm^2) [Jas12].

thocyane reicher Farbstoff aus der blauen Blüte einer tropischen Erbsenart extrahiert, um die Nanopartikel einzufärben. Als Katalysator wird Hexachloridoplatinsäure H_2PtCl_6 bei einer Temperatur von $500 \text{ }^\circ\text{C}$ auf ein ITO-Glassubstrat gesintert. Nach Aktivierung der Zelle durch den Elektrolyten erreicht die Solarzelle mit Kohl gefärbten TiO_2 -Nanopartikeln einen Wirkungsgrad von $\eta = 0,73 \text{ \%}$. Der Wirkungsgrad bei Verwendung der blauen Erbsenblüte liegt mit $\eta = 0,67 \text{ \%}$ leicht darunter. Die aktive Fläche beider Zellen beträgt $0,25 \text{ cm}^2$.

K.E. Jasim untersucht in seiner Arbeit aus 2012 ebenfalls mehrere pflanzliche Farbstoffe [Jas12]. In Tabelle 2.2 werden die extrahierten Farbstoffe mit dem jeweils zugehörigen Wirkungsgrad aufgelistet. Als Katalysatormaterial wurde in dieser Arbeit Graphit ausgewählt. Die Messwerte wurden unter freiem Himmel gemessen.

Die bisher vorgestellten Low-Cost Farbstoffsolarzellen werden alle auf Glassubstraten integriert. Dadurch können die TiO_2 -Nanopartikel bei $450 \text{ }^\circ\text{C}$ auf die Frontelektrode gesintert werden, um damit den elektrischen Kontakt zwischen Nanopartikeln und leitender TCO-Schicht zu verbessern. Bei der Herstellung einer flexiblen Farbstoffsolarzelle auf temperaturempfindlichen Foliensubstraten ist kein Hochtemperaturschritt möglich.

ITO (Indium doped Tin Oxide) beschichtete Foliensubstrate, aus beispielsweise Polyethylennaphthalat (PEN), weisen bereits ab einer Sintertemperatur von $150 \text{ }^\circ\text{C}$ erste strukturelle Schäden auf. Daher wird im Bereich der flexiblen Farbstoffsolarzellen kontinuierlich nach Möglichkeiten gesucht, die thermische Sinterung zu ersetzen.

Als eine häufig angewandte Methode sei in diesem Zusammenhang die Kompressionstechnik erwähnt. Hierbei werden TiO_2 -Nanopartikel in Pressvorrichtungen unter hohem Druck auf ITO beschichtete PEN-Foliensubstrate gepresst, um so eine bessere Verbindung der Partikel untereinander und zum Untergrund zu erzielen.

Zwei ausgewählte Arbeiten, die diese Art von Kompressionstechnik anwenden, stammen von Y. Takeshi et al. und H. Fuzhi et al.. Beide Forschungsgruppen

verwenden für ihre Zellen flexible ITO-Folien, einen N719-Rutheniumkomplex als Farbstoff, ein flüssiges Iodid-Elektrolytsystem und eine mit Platin beschichtete ITO-Folie als Gegenelektrode. In der Arbeit von H. Fuzhi et al. wird eine Paste aus TiO_2 -Nanopartikeln zunächst auf einem Glasträger gesintert und mit einer TiCl_4 -Lösung chemisch aktiviert bevor die Schicht anschließend auf die ITO-Folie gepresst wird. Durch dieses Verfahren wird ein Wirkungsgrad von $\eta^9 = 7,5\%$ erreicht [FDQ⁺12]. Y. Takeshi et al. verzichten auf eine solche Vorbehandlung ihrer auf Wasser basierenden TiO_2 -Paste. Die Partikel werden lediglich aufgepresst und die Frontelektrode außen noch zusätzlich mit einer Anti-Reflexionsschicht beschichtet. Diese Zelle erreicht bei einer Größe von $0,25 \text{ cm}^2$ eine Wirkungsgrad von $\eta = 8,1\%$ [TND⁺10].

Alternativ lassen sich flexible Zellen auch auf dünnen Metallfolien anfertigen. Nach F. Ke et al. können TiO_2 -Nanopartikel unter anderem auf Titan-Substraten aufgebracht und bei hohen Temperaturen gesintert werden. Da Metallfolien lichtundurchlässig sind, können Lichtstrahlen nur über die Gegenelektrode in die Farbstoffsolarzelle gelangen. Die auf der Gegenelektrode aufgebrachte Katalysatorschicht, welche bei F. Ke et al. aus Platin besteht, verhindert allerdings eine effiziente Lichtausbeute. Die hier vorgestellte Zelle erreicht bei einer Größe von $0,25 \text{ cm}^2$ einen Wirkungsgrad von $\eta = 5,45\%$ [KTB⁺10].

Auch H.P. Jong et al. arbeiten mit Metallfolien, um eine sinterfähige und gleichzeitig flexible Farbstoffsolarzelle herzustellen. Statt aus Titan besteht die Frontelektrode dieser Zelle aus einer Edelstahlfolie. Um den Elektronenaustausch zwischen Metall und Elektrolytflüssigkeit zu verhindern, wird zunächst eine isolierende Schicht aus SiO_x auf der Folie aufgebracht. Auf den SiO_x -Isolator wird anschließend die leitende ITO-Schicht abgeschieden. Auch bei dieser flexiblen Farbstoffsolarzelle mit Metallfolienelektrode können die Lichtstrahlen nur durch die Gegenelektrode in die Zelle gelangen. Die Gegenelektrode besteht aus einer mit Platin beschichteten ITO-Folie. Als Farbstoff wird der Rutheniumkomplex N719 verwendet. Bei einer aktiven Fläche von $0,15 \text{ cm}^2$ beträgt der Wirkungsgrad $\eta = 8,6\%$ [JYHG⁺08].

An dieser Stelle sei herausgestellt, dass Farbstoffsolarzellen mit hohem Wirkungsgrad aus sehr kostenintensiven Materialien bestehen. Weiterhin besitzen sie sehr kleine Abmessungen von teilweise nur wenigen Millimetern Kantenlänge. Der Grund für die geringe Größe der Zellen liegt im Flächenwiderstand der Elektroden. Mit der aktiven Fläche der Farbstoffsolarzelle wächst dieser erheblich an und verhindert einen effizienten Ladungsträgerfluss.

In der vorliegenden Arbeit werden Farbstoffsolarzellen betrachtet, die eine aktive Fläche von bis zu 66 cm^2 besitzen. Auf dieser Basis werden verschiedenste

⁹Die Größe der aktiven Zellenfläche ist unbekannt.

Integrations- und Optimierungsansätze sowie neuartige Anwendungsmöglichkeiten untersucht.

Mit der Größe von Farbstoffsolarzellen steigen neben den Flächenwiderständen der Elektroden auch die Materialkosten für die leitende TCO-Schicht erheblich an.

Die TCO-Schicht hocheffizienter farbstoffsensibilisierter Solarzellen besteht häufig aus ITO. ITO verfügt über eine hohe Transparenz bei einem relativ geringen Flächenwiderstand. Aus diesem Grund findet ITO unter anderem auch in organischen Leuchtdioden, Touchscreens und Flüssigkristallbildschirmen Verwendung. Allerdings gehört Indium zu den seltenen Erden und wird dadurch auch zukünftig im Preis steigen. Diverse Forschungsarbeiten verfolgen daher das Ziel, dieses Material durch eine kostenoptimierte und frei verfügbare Alternative zu ersetzen. Einige Veröffentlichungen seien im Folgenden kurz vorgestellt.

A.R. Madaria et al. beschreiben in ihrer Publikation ein Verfahren, mit dem Nanowires aus Silber zu einer transparenten Elektrode verarbeitet werden können [MKIZ10]. Dazu werden die in einer Dispersion vorliegenden Nanowires zunächst im Vakuum durch eine AAO-Membran gefiltert. Bei AAO (**A**nodic **A**luminium **O**xide) handelt es sich um ein elektrolytisch oxidiertes Aluminium. Um die gefilterten Nanowires auf ein PET¹⁰-Substrat übertragen zu können, wird ein Stempelwerkzeug aus PDMS (Polydimethylsiloxan) im Lithografieverfahren hergestellt. Mit dem Stempel können die Silberdrähte direkt von der AAO-Membran entnommen und im Anschluss auf das Foliensubstrat gepresst werden. Das Substrat liegt bei diesem Press-Prozess auf einer Hotplate.

X. Lin et al. verwenden im Gegensatz dazu mit Graphenoxid ein noch kostengünstigeres Elektrodenmaterial [LJY⁺¹²]. Die Graphenoxid-Schicht wird in diesem Fall Schicht für Schicht in vier Ebenen auf ein PET-Substrat aufgebracht. Die Abmessung der abgeschiedenen Fläche beträgt $300 \mu\text{m}^2$. Eingesetzt wird dazu das so genannte Langmuir Blodgett-Verfahren. Bei diesem Prozess wird die Dispersion mit dem enthaltenen Graphenoxid in ein Wasserbecken gegeben. Die Lösung sammelt sich anschließend an der Wasseroberfläche an. Über Barrieren, die aufeinander zu bewegt werden, erreichen die Autoren eine Verdichtung des Graphenoxids an der Wasseroberfläche. Die eigentliche Beschichtung des PET-Substrates erfolgt, indem es langsam vom Inneren des Wasserbeckens heraus gezogen wird. Bei diesem Vorgang verbindet sich das Graphenoxid mit der Oberfläche des Foliensubstrates.

S.I. Na et al. sehen in PEDOT:PSS¹¹ eine geeignete Alternative zu einer teuer und aufwendig hergestellten ITO-Beschichtung [NYK⁺¹⁰]. Um die Leitfähigkeit

¹⁰PET=*Polyethylenterephthalat*

¹¹PEDOT:PSS=*poly(3,4- ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)*

Beschichtung	Flächenwiderstand [Ω/sq]	Transparenz [%]	Referenz
ITO	60	79	[N.N12b]
Ag-Nanowires	10	85	[MKIZ10]
Graphenoxid	1100	91	[LJY ⁺ 12]
PEDOT:PSS	63,3	67,4	[NYK ⁺ 10]

Tabelle 2.3: Auflistung ausgewählter Materialien für transparente Elektroden.

der Schicht zu optimieren, wird 5 % DMSO (Dimethylsulfoxid) als Zusatz hinzugegeben. Die Lösung wird über eine Airbrush-Vorrichtung auf ein Glassubstrat gesprüht. Über die Sprühzeit kann die Dicke der Schicht variabel bestimmt werden. Da mit steigender Schichtdicke die Leitfähigkeit zunimmt, aber die Transparenz reduziert wird, muss bei allen Verfahren und Techniken ein geeigneter Kompromiss gefunden werden. In Tabelle 2.3 werden die in den hier ausgewählten Veröffentlichungen angegeben Werte zusammenfassend dargestellt.

3

Integrationsmöglichkeiten farbstoffsensibilisierter Solarzellen

3.1 Integration als Interdigitalstruktur auf Siliziumsubstrat

Bei der standardisierten Farbstoffsolarzelle werden im Allgemeinen zwei Elektroden mit den nötigen funktionalen Schichten versehen und aufeinander gelegt.

Im Folgenden wird dagegen alternativ ein zweidimensionaler Aufbau, basierend auf einer Interdigitalstruktur, näher untersucht und optimiert. Diese Struktur wird auf einem Siliziumträger in Oberflächentechnologie hergestellt, so dass die Farbstoffsolarzelle später als Energielieferant oder auch als Lichtsensor zusammen mit anderen Halbleiterbauelementen monolithisch auf einem Chip integriert werden kann. Des Weiteren wäre auch nach entsprechender Anpassung der Prozesstemperatur eine Portierung auf ein flexibles Foliensubstrat möglich. Dadurch könnte erstmals eine Solarzelle in einem kostengünstigen Rolle-zu-Rolle-Verfahren aufgedruckt werden.

Abbildung 3.1 zeigt den Aufbau einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle als Interdigitalstruktur. Die Herstellung findet unter Reinraumbedingungen statt und beginnt mit der Reinigung des verwendeten Siliziumwafers. Da im weiteren Verlauf beide Elektroden der Solarzelle auf dem gleichen Substrat platziert werden, bildet eine elektrisch isolierende Schicht aus Siliziumdioxid die Grundlage des zweidimensionalen Aufbaus. Die Siliziumdioxid-Schicht lässt sich in diesem Fall durch eine trockene thermische Oxidation erzeugen, bei der Sauerstoff als Reaktionsgas über die heiße Siliziumoberfläche strömt. Bei Temperaturen von 1000...1200 °C

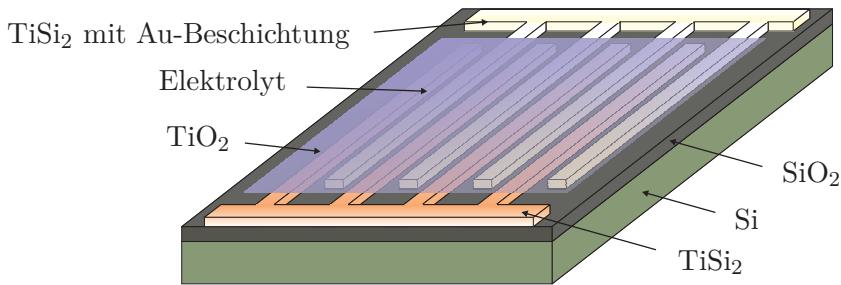


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Interdigitalstruktur auf einem Siliziumsubstrat.

verbinden sich in einem Oxidationsofen Sauerstoffmoleküle mit dem Silizium, so dass ein amorpher und elektrisch gut isolierender Oxidfilm entsteht. Dieses Oxid weist eine hohe Dichte und Durchbruchsspannung auf [Hil04]. Die Schichtdicke beträgt nach ca. 4 Stunden 325 nm und reicht für die zu erwartenden Spannungsgrößen in jedem Fall aus. Alternativ wäre auch eine nasse Oxidation ausreichend, bei der der Sauerstoff zunächst eine Waschflasche („Bubbler“-Gefäß) durchströmt, bevor er in das Oxidationsrohr eingelassen wird. Die Wachstumsrate ist bei der nassen Oxidation im Schnitt um den Faktor 5 größer, wobei die Qualität und Durchbruchsspannung der resultierenden Schicht immer noch hinreichend gegeben wären. Bei einem nichtleitenden Foliensubstrat als Trägermaterial könnte auf diesen Prozessschritt entsprechend ganz verzichtet werden.

Um den hohen Innenwiderstand, der aus diesem Aufbau resultiert, zu reduzieren, wird die Metallstruktur aus einem hochleitfähigen Silizid gefertigt. Silizide werden bereits in vielen Bereichen der Halbleitertechnik eingesetzt. Dazu gehört eine Vielzahl von mikro-, opto- und thermoelektrischen Bauelementen. Da Silizide ebenfalls sehr säureresistent sind und über eine sehr hohe Härte und thermische Stabilität verfügen, können sie weiterhin als Beschichtungsmaterial für korrosionsbeständige und hochbeanspruchte Werkstoffe eingesetzt werden. Häufig sind in diesem Zusammenhang Metalle wie Wolfram, Titan, Kobalt und Nickel in der Literatur zu finden. Zur Verbesserung der Kontaktigenschaften zwischen Silizium und dem Metall können zusätzliche Metalle und Gase während des Silizidierungsprozesses hinzugefügt werden. Dadurch entstehen zum Teil komplexe Mehrlagenmetallisierungen [RvOW⁺92, ZÖ03, Che05, MHAA03].

Da in mehreren Versuchen deutlich wurde, dass TiO₂-Nanopartikel am besten auf Titan haften und sich dieses Metall durch seine Artverwandtschaft zu TiO₂ energetisch günstig in das Energieschema der Farbstoffsolarzelle einfügt (siehe Kapitel 4), fällt auch in diesem Fall die Wahl auf ein Titan-Silizid.

Für die Verwendung des Metalls als hochleitende Interdigitalstruktur sind zwei definierte Phasen des Titandisilizids von größerer Bedeutung. Dazu gehört die C49 und die niederohmige C54-Phase, die sich in einem weiteren Temperatur-

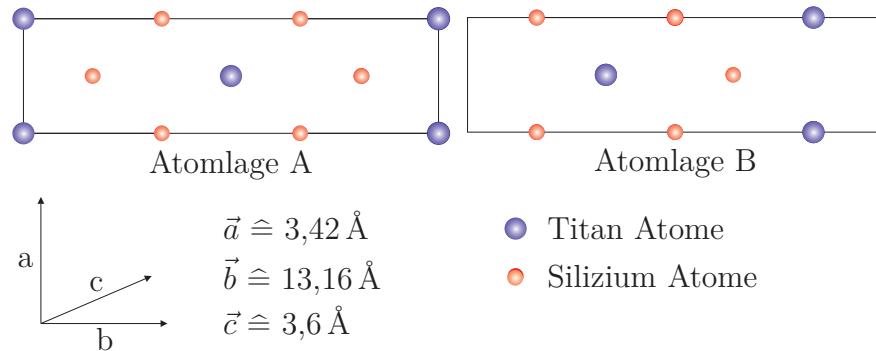


Abbildung 3.2: Gitterstruktur der C49-Phase.

schritt aus der C49-Phase ergibt. Die Kristallstruktur der C49-Phase ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Sie besteht aus zwei unterschiedlich aufgebauten Atomlagen, die in abwechselnder Reihenfolge gegeneinander verschoben (Gleitspiegelung) eine orthorobisch-basiszentrierte Gitterstruktur bilden [Blo07].

Die Festphasenreaktion zwischen Titan und Silizium findet zur Erzeugung der C49-Phase bei einer Temperatur von $650 \text{ }^{\circ}\text{C}$ statt. Der spezifische Widerstand dieser Struktur beträgt je nach Lage der kristallographischen Richtung ca. 77 bis $115 \mu\Omega\text{cm}$ und ist damit noch recht hochohmig. An dieser Stelle sei erwähnt, dass die beim ersten Temperaturschritt entstehende Niedertemperaturphase keine homogene geschlossene Schicht ausbildet. Sie besteht aus Körnern von einigen Mikrometern Durchmesser [Sch00]. Je nach Anordnung dieser Körner bilden sich wie in Abbildung 3.3 dargestellt 3- und 4-Korngrenzen aus.

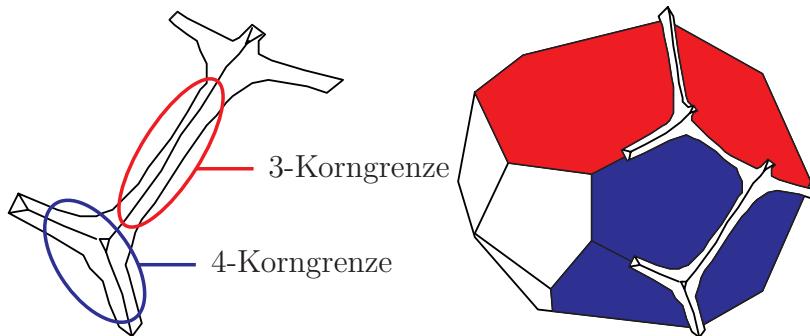


Abbildung 3.3: Korngrenzen in der C49 Phase [Sch00]

An den 3-Korngrenzen wird die Struktur in einem weiteren Temperaturschritt in die C54-Phase überführt. Hierfür ist ein höherer Temperaturschritt von mindestens $725 \text{ }^{\circ}\text{C}$ nötig, der aber erst nach der zuvor durchgeföhrten Niedertemperaturphase erfolgen kann. Abbildung 3.4 zeigt die Kristallstruktur der C54-Phase. Diese Phase besteht aus vier verschiedenen Atomlagen, die in einer wiederkehrenden Reihenfolge unverschoben übereinander liegen. Sie bilden durch

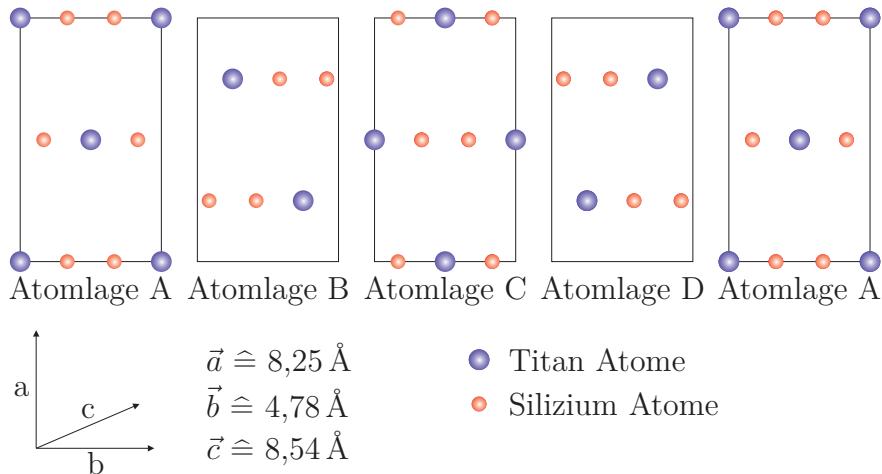


Abbildung 3.4: Gitterstruktur der C54-Phase.

ihre Abfolge ein orthorombisch, flächenzentriertes Kristallgitter, welches sich positiv auf die elektrischen Eigenschaften der C54-Phase auswirkt. So liegt der spezifische Widerstand mit $15 \mu\Omega\text{cm}$ deutlich unter dem Wert des Reinmetalls von $40 \mu\Omega\text{cm}$ [Blo07].

Zur Herstellung der silizidierten Titanschicht wird im Folgenden zunächst Polysilizium auf das isolierende SiO_2 abgeschieden. Die Abscheidung erfolgt im LPCVD¹-Verfahren. Bei einer Temperatur von 625°C wird bei diesem Prozessschritt eine 115 nm dicke Si-Schicht aus der Gasphase erzeugt. Für jeden nm umzuwendelndes Silizium muss im Anschluss $0,44 \text{ nm}$ Titan aufgebracht werden. Da Polysiliziumschichten sehr stark an der Umgebungsluft reagieren, sollte vor der Aufbringung der Titanschicht die an der Oberfläche entstandene Oxidschicht mit Flusssäure entfernt werden. Ohne diesen Zwischenschritt würde das arteigene Oxid des Siliziums die zuvor erläuterte Festphasenreaktion verhindern.

Das Metall wird im Anschluss mittels Elektronenstrahlverdampfung im Hochvakuum auf das Silizium aufgedampft. Inklusive Sicherheitsreserve werden insgesamt 100 nm abgeschieden. Da die Strukturierung des fertigen Silizids aufgrund der hohen Ätzbeständigkeit des Materials sehr aufwendig wäre, erfolgt dieser Schritt direkt nach dem Aufdampfen des Titans. Abbildung 3.5 zeigt die Interdigitalstruktur, die sich in dieser Form mit Hilfe einer Fototechnik und einem nachfolgenden Ätzschritt realisieren lässt. Die Fingerbreite der Interdigitalstruktur beträgt $0,4 \text{ mm}$, die Abstände zwischen den Fingern liegen bei $0,6 \text{ mm}$. Da die Diffusionslänge der Ladungsträger mit ca. $0,8 \mu\text{m}$ weit unter den hier verwendeten Abmessungen liegt, kommt es innerhalb der Zelle zu einer erhöhten Rekombinationsrate und es werden entsprechend weniger Ladungsträger von der jeweiligen Elektrode in den äußeren Stromkreis überführt. Daher kann mit

¹LPCVD: Low Pressure Chemical Vapor Deposition

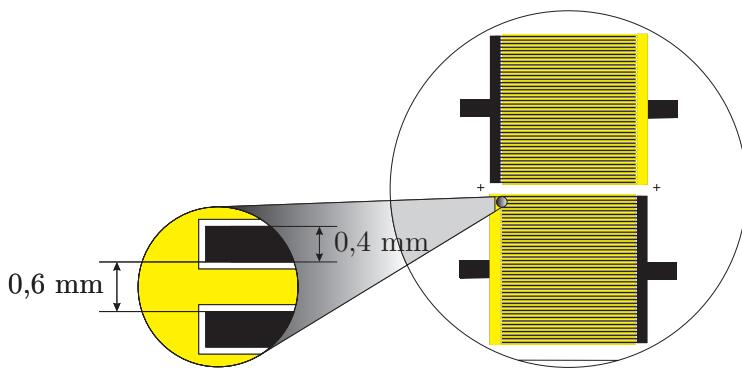


Abbildung 3.5: Strukturlayout der Interdigitalstruktur auf Silizium.
Die aktive Fläche beträgt: $2 \cdot 19 \text{ cm}^2$.

diesem Aufbau keine hohe Stromausbeute erwartet werden. Allerdings ist es bei dieser Strukturabmessung noch möglich, mit einer kostengünstigen Folienmaske eine relativ große Interdigitalstruktur ohne Kurzschlüsse zu erzeugen und somit die grundlegende Funktion der Zelle zu verifizieren.

Nasschemisch geätzt und strukturiert wird die Titanschicht selektiv zum Polysilizium in einer Ammoniumhydroxid-Lösung. Die Strukturierung des darunter liegenden Polysiliziums erfolgt dagegen trocken im reaktiven Ionenätzverfahren (RIE). Als Prozessgase werden zu 30 % Trifluormethan (CHF_3) und 18 % Argon (Ar) verwendet und der Prozess bei einem Druck von 30 mTorr und einer eingespeisten HF-Leistung von 150 Watt für fünfeinhalb Minuten durchgeführt. Da beide Schichten in der gleichen Form nacheinander strukturiert werden, ist eine Fototechnik ausreichend. Beide Ätzschritte sollten relativ zeitnah erfolgen, da das freigelegte Polysilizium sofort mit der Umgebungsluft reagiert und der natürliche Oxidfilm den zweiten Ätzschritt erschwert. Zum Ausgleich muss hier mit einem relativ geringen Prozessdruck von 30 mTorr geätzt werden, der den rein physikalischen Ätzbeitrag des RIE-Verfahrens unterstützt. In diesem Zusammenhang sollte weiterhin darauf geachtet werden, dass der Fotolack zuvor entsprechend ausgiebig gehärtet wurde.

Nach der Strukturierung der Interdigitalstruktur kann der zweistufige Silizidierungsprozess in einer RTA²-Kammer erfolgen. Dabei werden die Schichten innerhalb einer Minute auf 650 °C erhitzt und so die C49-Phase des Titandisilizids erzeugt. Damit keine Fremdstoffe in die Schicht eingebaut werden können, findet der Prozess in einer inerten Argonatmosphäre statt. Die Überführung des Silizids in die C54-Phase erfolgt in einem weiteren einminütigen Hochtemperaturschritt bei 725 °C. Bei dieser Temperatur ist das Metall Titan in der Lage Siliziumdioxid zu reduzieren. Damit diese, für den Prozess störende Reaktion nicht stattfinden

²RTA: Rapid Thermal Annealing

kann, sollte vor dem zweiten Temperaturschritt das überflüssige Titan in einem letzten Ätzschritt entfernt werden.

Nachdem die Interdigitalstruktur für den zweidimensionalen Aufbau der Farbstoffsolarzelle fertiggestellt ist, können die funktionalen Schichten aufgebracht werden. Dazu wird zunächst auf eine der zwei TiSi_2 -Elektroden ein Katalysator abgeschieden. In diesem Fall wird 20 nm Gold aufgesputtert und im Lift-Off-Verfahren auf die Oberseite der auserwählten Elektrode strukturiert. Die TiO_2 -Schicht kann bei dieser Art von Aufbau überlappend auf beide Elektroden aufgebracht werden. Dazu wird zunächst eine Dispersion aus TiO_2 -Nanopartikeln und VE-Wasser hergestellt. Um die chemischen Eigenschaften der Dispersion zu optimieren, werden noch einige Zusatzstoffe hinzugegeben. Als vorteilhafte Zugaben haben sich hier unter anderem Polyethylenglycol und Acetylaceton herausgestellt. Diese Stoffe dienen als Bindemittel und verhindern weiterhin die sogenannte Reaggregation („Verkleben“) der Nanopartikel. Des Weiteren ist es sinnvoll, ein nichtionogenes Tensid wie Triton X-100 hinzuzugeben. Triton reduziert die Oberflächenspannung der Dispersion und stellt so sicher, dass sich die Flüssigkeit gleichmäßig auf der Elektrodenoberfläche verteilen kann. Danach kann die angerührte Lösung in einem Spin-Coater aufgeschleudert werden. Alternativ ist es auch möglich, das Substrat in die TiO_2 -Dispersion einzutauchen und es im Anschluss hochkant zu lagern, damit der überschüssige Anteil ablaufen kann. Um die Haftung der Schicht auf der Elektrode zu verbessern, werden die TiO_2 -Nanopartikel im Anschluss in einem Muffelofen bei etwa 450 °C für 1 Stunde gesintert. Hierbei verbessert sich durch die Energiezufuhr neben der Haftung zum Untergrund auch der Ladungstransport zwischen Partikeln und Elektrode, was eine deutliche Leistungssteigerung der Zelle bewirkt. Abbildung 3.7 zeigt die durch ein Elektronenmikroskop vergrößert dargestellte TiO_2 -Schicht. Wie deutlich zu erkennen ist, bildet die Schicht nach dem Trocknen einzelne Inseln aus, die sich gleichmäßig auf der Oberfläche verteilen. Die Schichtdicke lässt sich relativ gut an einem einzeln aufgestellten Segment in Abbildung 3.6 ermitteln. Demnach ergibt sich bei einer im Abtropfverfahren hergestellten Schicht nach dem Sinterschritt eine Schichtdicke von 7 μm . Um die TiO_2 -Schicht zu strukturieren, können die Partikel vor dem Sintern leicht mit einem Tuch und etwas Isopropanol wegewischt werden. In diesem Fall werden Flächen, die frei bleiben sollen, einfach zuvor mit Klebeband abgeklebt. Das Klebeband kann nach dem Aufbringen der Partikel zusammen mit der TiO_2 -Schicht entfernt werden.

Die erzeugte TiO_2 -Schicht muss im Anschluss noch mit einem Farbstoff sensibilisiert werden. Hierfür wird ein natürlicher Farbstoff aus Hibiskusblütenextrakt verwendet. Die Färbung erfolgt in einem Tauchbad aus gelöstem Extrakt und VE-Wasser. In diesem Zusammenhang wurde kein großer Einfluss zwischen Einwirkzeit der Farbe und Wirkungsgrad der Zelle festgestellt. Nach dem Färben wird darauf geachtet, dass die Nanopartikel wieder trocknen können, bevor in

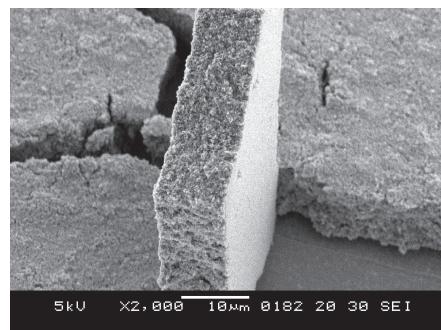


Abbildung 3.6: Aufgestellte Kante der TiO_2 -Schicht.

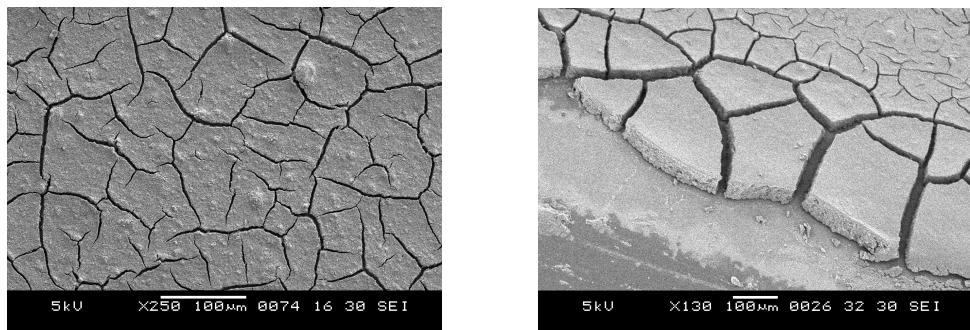


Abbildung 3.7: REM-Aufnahmen der TiO_2 -Oberfläche.

einem letzten Schritt einige μ – Liter Elektrolytflüssigkeit auf die Zelle gegeben werden können. Sollten sich mehrere in Reihe geschaltete Farbstoffsolarzellen auf dem gleichen Substrat befinden, muss, um Kurzschlüsse zu vermeiden, ein zusätzlicher Elektrolytstopf um die einzelnen Zellen aufgebracht werden. Hierfür würde es sich anbieten, mit der Passivierung der Zellen, z.B. durch eine selbstklebende Folie, auch gleichzeitig darauf zu achten, dass die Elektrolytflüssigkeiten benachbarter Zellen keinen Kontakt haben.

Nach diesen Prozessschritten ist eine optimierte, funktionsfähige Farbstoffsolarzelle mit einem erheblich reduzierten Zelleninnenwiderstand entstanden. Die Ergebnisse und Leistungsdaten der Solarzelle werden im Abschnitt 3.3 zusammenfassend erläutert.

3.2 Integration als Reihenschaltungen auf Foliensubstrat

Das folgende Unterkapitel 3.2 beschreibt die Integrationsmöglichkeiten, farbstoffsensibilisierte Solarzellen in Reihe zu schalten. Dies ist prinzipiell sinnvoll, da die

Stromausbeute der Zellen aufgrund des allgemein hohen Innenwiderstandes relativ gering ausfällt.

Die vorgestellten Farbstoffsolarzellen werden alle auf ein gemeinsames flexibles Foliensubstrat integriert. In Hinblick auf die Herstellung einer im Rolle-zu Rolle-Verfahren erzeugbaren Low-Cost Solarzelle ist diese Integrationsmöglichkeit am interessantesten. Auf dem Foliensubstrat befindet sich eine 100 nm dicke, transparente, leitfähige ITO-Schicht, die für die Platzierung von mehreren hintereinander geschalteten Zellen strukturiert werden muss. Für die Strukturierung wird eine Fototechnik angewandt. Um die Handhabung der flexiblen Folie während des Prozesses zu erleichtern, wird das Substrat passend auf einen Siliziumwafer zugeschnitten und mit doppelseitigem Klebeband an einigen Punkten aufgeklebt. Bei der Fototechnik muss darauf geachtet werden, dass die aufgeschleuderte Lackmenge ausreichend dick kalkuliert wird. Da die Folie nicht ganz plan auf der Waferoberfläche aufliegt, entstehen schnell Erhebungen, die bei einer zu gering gewählten Lackmenge ausgespart werden. Nach der Belichtung durch eine Foliemaske, dem Entwickeln und Härteten des Lackes können Teile der ITO-Schicht von der Folie heruntergeätzt werden. Dafür bieten sich verschiedene Trocken- und Nassätzverfahren an.

Nasschemisch lässt sich Indium-Zinn-Oxid in Salzsäure (HCl), Königswasser ($HCl : HNO_3 : H_2O$) im Verhältnis zu 4:1:5 und zu 5:1:5 und in Schwefelsäure ätzen [HSW04, LKC⁺96, SHKS01]. Für Trockenätzverfahren wie das reaktive Ionenätzen (RIE³) oder das induktiv gekoppelte Plasma-Ätzen (ICP⁴) eignen sich Prozessgase wie Argon (Ar) in Kombination mit Methan (CH_4), Argon (Ar) mit Wasserstoff (H_2), Methan (CH_4) mit Wasserstoff (H_2) und Silizium-tetrachlorid ($SiCl_4$) in Kombination mit Methan (CH_4) oder Tetrafluormethan (CF_4) [PKL⁺00, MCL⁺06, ABS⁺91, Kuo98]. Trockenätzverfahren zeichnen sich durch ihr hohes anisotropes Ätzverhalten aus. Da in diesem Fall nur sehr grobe Flächen geätzt werden sollen, fällt die Wahl auf ein einfaches Nassätzverfahren mit 35 %iger Salzsäure. Beim Vermengen von HCL mit VE-Wasser im Verhältnis 3:1 erwärmt sich das Säurebad zunächst leicht und ätzt die ITO-Schicht innerhalb einer Minute vom darunterliegenden Foliensubstrat.

3.2.1 Überlappende Reihenschaltung im Schichtverfahren

Abbildung 3.8 zeigt die erste Struktur einer in Reihe geschalteten farbstoffsensibilisierten Solarzelle auf einem gemeinsamen Foliensubstrat. Nach dem Ätzen des ITOs in Salzsäure sind drei separate Elektroden entstanden, auf denen im Anschluss TiO_2 -Nanopartikel abgeschieden werden. Die Strukturierung und Einfär-

³RIE: Reactive Ion Etching

⁴ICP: Inductive Coupled Plasma

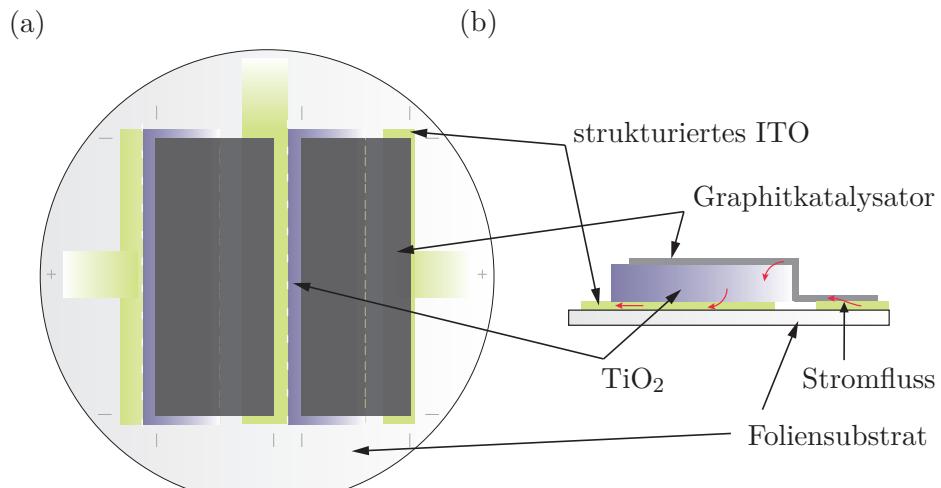


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung der überlappenden Reihenschaltung in der Front- (a) und in der Seitenansicht (b).
Die aktive Fläche beträgt: $2 \cdot 11 \text{ cm}^2$.

bung der Partikel erfolgt nach dem gleichen, bereits in Kapitel 3.1, vorgestellten Prinzip. Da die Folie temperaturempfindlicher als das zuvor verwendete Siliziumsubstrat ist, wird die Sintertemperatur auf 140°C limitiert und die Sinterzeit dafür auf 4 Stunden heraufgesetzt. Als Katalysator wird ein Graphitspray eingesetzt. Dieses Spray enthält neben Graphit noch zahlreiche Lösungsmittel. Die Schicht sollte daher nach dem Aufbringen für eine Stunde bei mindestens 80°C ausgeheizt werden. Dadurch erhöht sich neben der Haftung am Untergrund auch der Leitwert der Schicht. Die Strukturierung des Katalysators erfolgt nach der „Klebeband-Methode“, bei der auszusparende Flächen vor dem Aufsprühvorgang abgeklebt werden. Die Elektrolytflüssigkeit kann im Anschluss auf die freiliegenden TiO_2 -Flächen aufgetropft werden. Aufgrund der schwammartigen Struktur der TiO_2 -Nanopartikel wird der Elektrolyt vollständig aufgesogen und unter die Graphitelektroden transportiert.

In Abbildung 3.8 ist der Stromverlauf durch die Zelle mit Hilfe von Pfeilen dargestellt. Dadurch, dass die auf die TiO_2 -Partikel aufgesprühte Graphitelektrode überlappend auf der Nachbarelektrode liegt, wird der positive Pol der einen Zelle mit dem negativen Pol der Nachbarzelle verbunden. Die dadurch erzeugte Reihenschaltung erlaubt das Summieren von beliebig vielen Spannungen von Farbstoffsolarzellen und erzeugt eine höhere Ausgangsleistung.

3.2.2 Reihenschaltung mit fester Gegenelektrode

Bei einer Reihenschaltung mit fester Gegenelektrode werden zwei separate, mit ITO beschichtete Foliensubstrate benötigt. Die ITO-Beschichtung muss auch in diesem Fall strukturiert werden, um die Unterteilung in Reihe geschalteter Farbstoffsolarzellen zu ermöglichen. Nach der Strukturierung wird eine der Elektroden mit TiO_2 -Nanopartikeln und die andere mit Graphitspray versehen. Die zweite Elektrode bietet bei dieser Reihenschaltung den Vorteil, dass das Graphitspray nicht mehr direkt auf die Nanopartikel gesprüht werden muss. Durch die Gegenelektrode ist ein besserer Abtransport der Ladungsträger möglich und es ist von einer höheren Stromausbeute auszugehen.

Die Nanopartikel werden auch hier für vier Stunden bei $140\text{ }^\circ\text{C}$ gesintert und gefärbt. Der Katalysator wird ausgeheizt. Die Elektroden werden im Anschluss, wie in Abbildung 3.9 gezeigt, aufeinander gelegt. Um Kurzschlüsse zu verhindern und um damit das Ziel einer funktionierenden Reihenschaltung zu realisieren, wird um die einzelnen Zellen doppelseitiges Klebeband aufgebracht. Das Klebeband hat später die Aufgabe, die Elektrolytflüssigkeit zu separieren. Der Elektrolyt kann am besten nach dem Zusammenkleben mit einer Spritze in die einzelnen Hohlräume gespritzt werden. Die entstandenen Löcher werden im Nachhinein wieder versiegelt.

Um den elektrischen Kontakt der Zellen untereinander zu gewährleisten, wird im Vorfeld Silberleitlack in die Zwischenräume der Farbstoffsolarzellen aufgebracht. Wie von den Strompfählen in Abbildung 3.9 aufgezeigt, können die Ladungsträger über diesen Weg von der Frontelektrode zur Gegenelektrode gelangen und die Zellen in Reihe miteinander verknüpfen.

3.2.3 Reihenschaltung mit alternierender Zellenanordnung

Die Verwendung von Silberleitlack zur Kontaktierung der Elektroden durch die Zelle hindurch, wie im vorhergegangenen Unterkapitel vorgestellt, verursacht eine neu hinzugefügte Energiebarriere, die die Ladungsträger von Zelle zu Zelle der Reihenschaltung überwinden müssen. Bei der in diesem Unterkapitel vorgestellten Zellenanordnung können die Ladungsträger direkt von der Anode der ersten Zelle zur Kathode der Nachbarzelle gelangen, ohne die gemeinsame Elektrode verlassen zu müssen. In Abbildung 3.10 ist der Stromverlauf noch mal genauer dargestellt. Der daraus resultierende alternierende Aufbau der Reihenschaltung, bei dem die Zellen immer abwechselnd um 180° gedreht werden, birgt allerdings den Nachteil in sich, dass nur jede zweite Zelle mit der Frontelektrode zur Sonnenseite ausgerichtet sein kann. Die Zellen, die mit der abgedunkelten Graphitseite zur Lichtquelle zeigen, können nur zu einem geringen Teil zur Leistungsabgabe

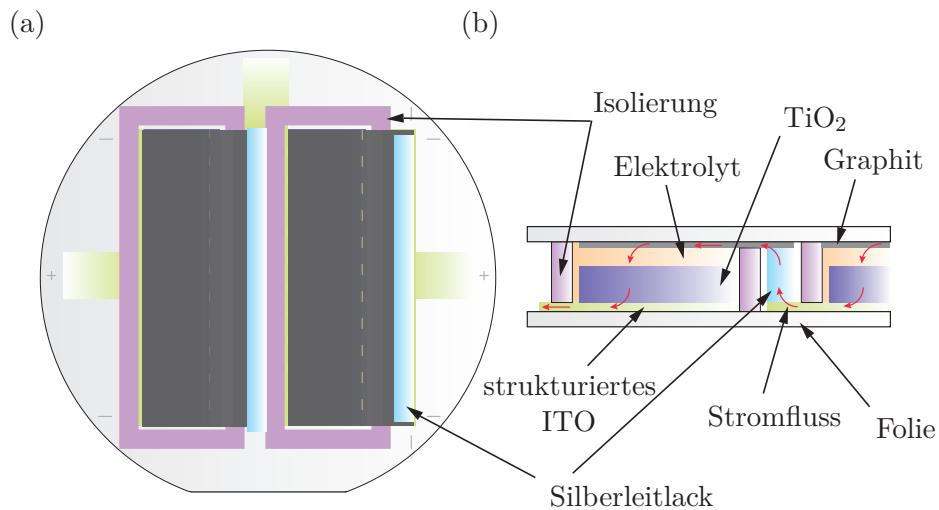


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung der Reihenschaltung mit fester Gegen-elektrode in der Front- (a) und in der Seitenansicht (b). Die aktive Fläche beträgt: $2 \cdot 12 \text{ cm}^2$.

der Solarzelle beitragen. Hier wäre eventuell eine Anwendung in Fensterscheiben denkbar, bei der dieser Zellentyp auch die Innenbeleuchtung des Raumes verwerten kann.

An dieser Stelle sei erwähnt, dass Farbstoffsolarzellen auch bei diffusen Lichtverhältnissen fast ihre volle Leistung abgeben können. Konventionelle Siliziumzellen müssen dagegen im rechten Winkel zur Lichtquelle ausgerichtet werden, damit sie ihren maximalen Wirkungsgrad erreichen.

Bis auf die Tatsache, dass bei diesem Zellentyp Nanopartikel und Graphitkatalysator auf das gleiche Substrat nebeneinander abgeschieden werden, unterscheidet sich der Herstellungsprozess nicht von den bereits beschriebenen Prozessabläufen. Die Nanopartikel sollten allerdings während des Aufsprühvorganges der Graphitelektrode nur leicht, zum Beispiel mit Papier, abgedeckt werden. Die Verwendung von Klebestreifen erzeugt beim Abziehen der Streifen leicht ein Ablösen der Partikel.

3.3 Zusammenfassung und Ergebnisse

Die in diesem Kapitel vorgestellten Farbstoffsolarzellen konnten dank der freundlichen Unterstützung der Fernuniversität Hagen unter einem Sonnensimulator ($AM1.5; 1000 \text{ W/m}^2$) vermessen werden. Bei dieser Messung stellte sich heraus, dass die Zellen funktionieren und eine deutliche Lichtsensitivität zeigen. Gemes-

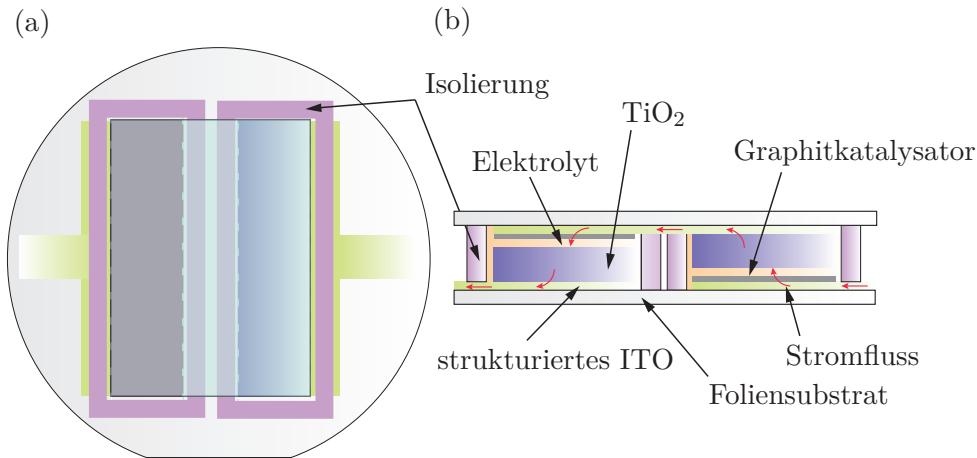


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung der Reihenschaltung mit alternierender Gegenelektrode in der Front- (a) u. in der Seitenansicht (b). Die aktive Fläche beträgt: $2 \cdot 12 \text{ cm}^2$.

sen werden konnte die Leerlaufspannung der Zellen, die sich stets in einem Bereich von 300 bis 400 mV einpendelte.

Allerdings zeigte sich auch, dass der Innenwiderstand der integrierten Farbstoff-solarzellen sehr hoch ist. Insbesondere bei den Zellen, die auf eine Gegenelektrode aus ITO verzichten, siehe Kapitel 3.2.1 und bei der Interdigitalstruktur lagen die Innenwiderstände im Kilo-Ohm-Bereich. Das hat zur Folge, dass die Ströme teilweise kaum messbar sind und höchstens im zweistelligen μA -Bereich liegen. Dadurch können auch keine aussagekräftigen Wirkungsgrade aufgezeichnet werden. Die Zellen können ohne weitere Optimierung nur eingeschränkt als alternativer, flexibler und kostengünstiger Lichtsensor verwendet werden, aber niemals als ernstzunehmende Energiequelle.

Die Gründe liegen bei den flexiblen Zellen vor allem in der Tatsache begründet, dass keine ausreichende Sinterung der temperaturempfindlichen Foliensubstrate durchgeführt werden kann. Des Weiteren wird auf die Verwendung von sämtlichen kostenintensiven Materialien, wie Platin-Katalysatoren und synthetischen Farbstoffen, verzichtet. Bei der Interdigitalstruktur sind dagegen die Fingerabstände zu groß gewählt, um einen günstigen Ladungstransport zu gewährleisten. Insgesamt sind alle Zellen zu groß dimensioniert, so dass der Flächenwiderstand der Elektrodenmaterialien einen zu starken Einfluss hat.

An dieser Stelle der Arbeit stellt sich nun die Frage nach dem weiteren Vorgehen. Eine Möglichkeit besteht in der Reduzierung der aktiven Fläche, um den Flächenwiderstand der Elektroden zu reduzieren und so kurzfristig einen möglichst hohen Wirkungsgrad zu erzielen. Das würde aber, genau wie der Einsatz teurer

Materialen, die der Farbstoffsolarzelle einen wichtigen Vorteil nehmen würden, keine sinnvolle Optimierung der Zelle darstellen.

Aus diesem Grund wird im nächsten Kapitel der vorliegenden Dissertation viel mehr auf Prozesse verwiesen, die eine deutliche Verbesserung der Zellen bewirken, indem sie auch ohne Sinterung den Ladungstranport zwischen TiO₂-Nanopartikeln und Elektrode, ohne hohen Kostenaufwand, optimieren. Des Weiteren wird die Strukturierung von Titan weiterverfolgt, um dadurch das relative kostenintensive ITO zu substituieren.

4

Optimierungsansätze für Low-Cost Farbstoffsolarzellen

Im folgenden Kapitel werden ausgewählte Optimierungsmaßnahmen für Farbstoffsolarzellen vorgestellt. Ein wichtiges Kriterium dieser Maßnahmen ist, dass die Herstellungskosten der Zellen durch die Optimierungen nicht ansteigen. Dies würde den Farbstoffsolarzellen einen wichtigen Vorteil nehmen, den sie im Vergleich zu herkömmlichen Siliziumzellen besitzen. Daher wird im weiteren Verlauf der Arbeit auf teure Farbstoffe und Katalysatoren wie Platin oder Gold verzichtet. Die Erkenntnis, dass der Einsatz dieser Materialien den Wirkungsgrad verbessert, ist auf wissenschaftlicher Ebene durchaus wichtig, da nur so die maximale Ausbeute der Zellen bestimmt werden kann. Dennoch steht der Einsatz dieser Materialien dem rein kommerziellen Einsatz der Farbstoffsolarzelle im Weg.

Der Einsatz kostengünstiger Materialien und die Verwendung von großflächigen Foliensubstraten reduzieren zwangsläufig die energetische Ausbeute dieses Solarzellentyps. Dieser Nachteil muss durch die simultane Anwendung von mehreren Optimierungsschritten wieder aufgefangen werden.

Die erste ausgewählte Optimierungsmaßnahme, die auch den Kostenaspekt berücksichtigt, wird in Kapitel 4.1 beschrieben. Es handelt sich dabei um die Bestrahlung mit wahlweise gepulsten oder ungepulsten UV-Strahlen. Diese Behandlung zielt darauf ab, gänzlich auf die Sinterung der Nanopartikel verzichten zu können. Der Sintereffekt ist der kostengünstigste und gleichzeitig wirkungsvollste Optimierungsschritt bei der Herstellung einer Farbstoffsolarzelle. Da er sich aber erst bei Temperaturen ab 450°C einstellt, ist er für temperaturempfindliche Foliensubstrate nicht anwendbar. Hier bietet die Bestrahlung mit UV-Licht den Vorteil, dass die Folien für Strahlen dieser Wellenlänge transparent sind. Die Energie, die sonst bei einer thermischen Sinterung auf die gesamte Elektrode

wirkt, wird nahezu vollständig von den Nanopartikeln absorbiert und greift nicht die Struktur des Substrates an.

Als zweite Optimierung wird eine Zwischenschicht aus Titan vorgestellt. Die Schicht wird wenige Nanometer dünn auf das ITO des Foliensubstrates abgeschieden und erleichtert den energetischen Übergang der Ladungsträger aus den TiO₂-Nanopartikeln in die Elektrode. Auch wenn durch diese Zwischenschicht ein Teil des Sonnenlichtes absorbiert oder reflektiert wird, findet eine energetisch günstige Modulation der Grenzfläche statt, ähnlich wie sie bei einer thermischen Sinterung erreicht werden würde. Eine detaillierte Beschreibung der Titan-Zwischenschicht findet sich in Kapitel 4.2.

Um die Farbstoffsolarzellen weiter zu optimieren, setzt sich diese Arbeit kritisch mit der getroffenen Materialauswahl auseinander. Ausgehend vom Foliensubstrat macht bereits die ITO-Beschichtung einen erheblichen Kostenfaktor aus. In Kapitel 4.4 wird alternativ hierzu eine Elektrode aus einem feinen, semitransparenten Metallgitter vorgestellt.

Als Farbstoff wird weiterhin ein kostengünstiger, natürlicher Farbstoff verwendet. Ein synthetischer Farbstoff wird lediglich zu Vergleichszwecken herangezogen. Wie im vorigen Kapitel fällt auch in diesem Fall die Wahl auf ein Extrakt aus der Hibiskusblüte. An dieser Stelle sei erwähnt, dass andere natürliche Teeextrakte aus Holunder-, Roibusch-, grünem und schwarzem Tee eine schwächere Performance liefern. Wie auch die unterschiedlichen Farbbegebungen der Extrakte vermuten lässt, decken sie auch jeweils unterschiedliche Wellenlängen ab, die dann in der Farbstoffsolarzelle absorbiert werden können. Die Idee, verschiedene Extrakte zu kombinieren, um so ein noch größeres Lichtspektrum abzudecken, stellte sich als nicht verwirklichbar heraus.

Beim Katalysator fällt die Wahl auf Carbon-Nanotubes. Sie reduzieren im Vergleich zum zuvor verwendeten Graphitspray den Innenwiderstand der Zellen und verbessern den Übertritt der Ladungsträger aus dem Elektrolyt in die Elektrode. Carbon-Nanotubes sind aktuell Thema zahlreicher Forschungsarbeiten, so dass die elektrischen Eigenschaften sich voraussichtlich weiter verbessern und die Herstellungskosten weiter sinken werden.

Um die einzelnen Optimierungsschritte besser beurteilen zu können, wird zunächst eine Referenzzelle aufgebaut. Auf Grundlage dieser Zelle werden alle weiteren Optimierungsschritte vorgenommen und anschließend mit der unbehandelten Zelle verglichen. Damit für einzelne Prozessschritte die Reinraumanlagen des Fachgebiets Sensorik der Universität Paderborn eingesetzt werden können, werden die ITO-Folien für die Farbstoffsolarzellen auf die Größe von 4-Zoll-Wafern zurechtgeschnitten. Nach der Passivierung ergibt sich für die spätere Zelle eine aktive Fläche von ca. 66 cm². Aufgrund der in Kapitel 3.2.2 gemachten Erfahrungen werden die Zellen mit einer festen Gegenelektrode aufgebaut. Dieser Aufbau

verspricht, immer noch den besten Ladungsträgerfluss und den besten Wirkungsgrad zu erreichen.

Nachdem die Frontelektrode der Referenzzelle kreisrund zugeschnitten ist, erfolgt die Beschichtung mit den in Dispersion gelösten TiO₂-Nanopartikeln. Hierbei wird das Tauchverfahren angewandt und die Folien nach dem Bad in der Dispersionslösung hochkant zum Trocknen gelagert. Die getrocknete Schicht lässt sich im Anschluss leicht mit einem feuchten Tuch von der Rückseite der Elektrode abwischen. Um die Referenzzelle später luftdicht versiegeln zu können, wird weiterhin ein etwa 5 mm breiter Rand von der Elektrodenvorderseite entfernt. Danach erfolgt in Anlehnung an die Sinterung eine vierstündige Temperaturbehandlung des Foliensubstrates. Bei einer Prozesstemperatur von 140 °C wird die ITO-Folie nicht beeinträchtigt.

Zum Einfärben der Partikel wird die ITO-Folie für einige Minuten in VE-Wasser gelösten Hibiskusextrakt getaucht. Zum Trocknen wird das Substrat im Anschluss bei 80 °C für eine Stunde in einen Ofen gegeben. Die Gegenelektrode wird, nachdem sie zugeschnitten und mit Graphitspray besprüht wurde, ebenfalls hinzugelegt. Auch bei der Gegenelektrode wird für die spätere Versiegelung außen ein freier Rand gelassen. Außerdem werden noch zwei Löcher in die ITO-Folie der Gegenelektrode gestochen, um hinterher das Befüllen der Zellen mit Elektrolytflüssigkeit zu erleichtern.

Für die Passivierung der Zelle wird Silikon verwendet. Dazu muss der zuvor freigelegte Randbereich vollständig mit der Masse bedeckt werden. Danach werden Front- und Gegenelektrode aufeinander gelegt, wobei ein ca. 1 mm hoher Hohrraum entsteht. Nachdem das Silikon vollständig ausgetrocknet ist, kann die Zelle mit 1 ml Elektrolytflüssigkeit gefüllt werden. Dazu eignet sich am besten eine Spritze, die durch eines der zuvor in die Folie gestochenen Löchern geführt wird. Durch das zweite Loch kann die Luft entweichen, so dass keine Blasen oder Lufteinschlüsse entstehen. Die Löcher werden zum Schluss wieder mit etwas Silikon verschlossen und die Messwerte der Zelle am Rand der jeweiligen Elektrode abgegriffen. Um den Widerstand an den Kontaktflächen zu reduzieren, werden diese mit etwas Silberleitlack versehen. Abbildung 4.1 zeigt den hier beschriebenen Schichtaufbau.

Für die Messungen steht eine Xenon Arc Lampe mit einer Abstrahlungsleistung von 1000 W/m² und zusätzlichem AM 1,5 Filter zur Verfügung. In diesem Kapitel werden auch Ergebnisse aus ersten Voruntersuchungen der einzelnen Optimierungsschritte vorgestellt. Um Zellen ohne großen Aufwand miteinander vergleichen zu können, wurde während der Voruntersuchungen ein einfacher 250 W Halogenstrahler verwendet. Die Lichtintensität des Halogenstrahlers beträgt 21400 lux. Die Tabelle 4.1 vergleicht die Leistung der beiden Lampentypen

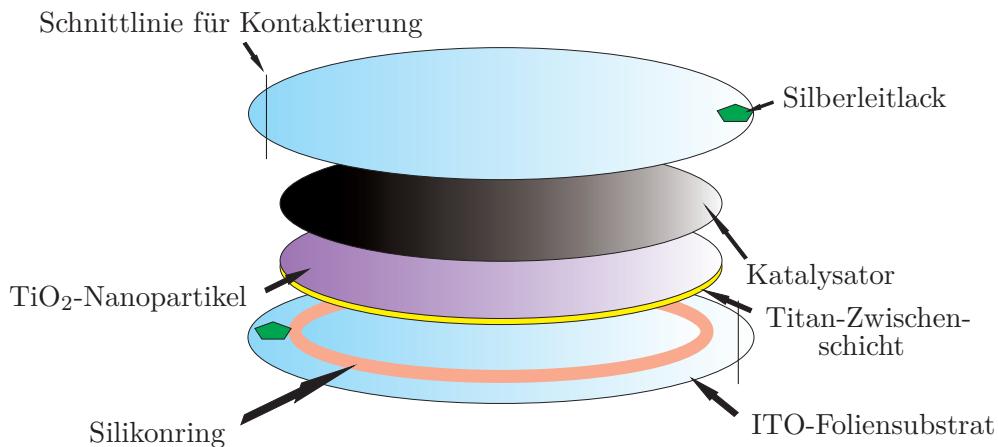


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der optimierten Farbstoffsolarzelle auf Foliensubstrat.

Wellenlänge [nm]	Xenon Arc [mW/cm ²]	Halogen [mW/cm ²]
635	96	46
670	86	42
780	62	32
830	53	30
980	43	28

Tabelle 4.1: Lichtleistungen der beiden Lichtquellen für verschiedene Wellenlängen.

in Hinblick auf ausgewählte Wellenlängen. Die Werte wurden mit einem Lichtsensor aufgenommen und auf die Fläche von 1 cm² normiert.

Weiterhin wurde, um Material zu sparen, die aktive Fläche der Vorversuchszellen auf 22,5 cm² begrenzt. Im Text ist jeweils gekennzeichnet, welche Zellengröße und welche Lichtquelle bei der Messung eingesetzt wurde.

4.1 Einfluss gepulster und ungepulster ultravioletter Strahlen

Die Behandlung der Farbstoffsolarzelle mit UV-Strahlung ist eine wirkungsvolle Methode, um den Wirkungsgrad zu steigern. Dies gilt insbesondere für flexible Farbstoffsolarzellen, die auf einem temperaturempfindlichen Foliensubstrat basieren. Die Energie der UV-Strahlen wird fast vollständig von den Nanopartikeln

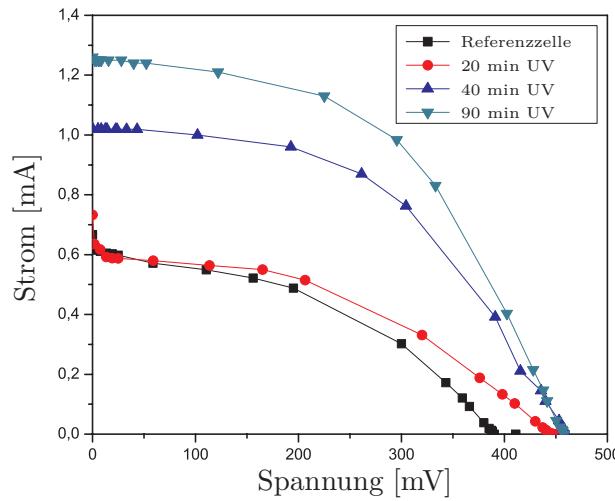


Abbildung 4.2: U-I-Kennlinien nach erfolgter UV-Behandlung (Zellenfläche: 66 cm^2).

absorbiert, während die Folie für diesen Wellenlängenbereich transparent ist und daher kaum beeinträchtigt wird.

Um die Temperaturbelastung für die Foliensubstrate weiter zu reduzieren, erfolgt die Strahlenbehandlung gepulst. Verwendet wird eine 3000 W starke, filterlose Xe Arc UV-Lampe. Die Bestrahlungsintervalle betragen 20...30 s. Die Pausen zwischen den Bestrahlungsintervallen werden genauso lang gewählt, damit die Substrate wieder abkühlen können. Inklusive der Pausen ergibt sich im Rahmen der Vorversuche eine Bestrahlungszeit von 20, 40 und 90 min. Die Färbung der Nanopartikel und der weitere Zusammenbau der Zelle erfolgt erst nach der Bestrahlung.

Die Abbildungen 4.2 und 4.3 zeigen die U-I- und Leistungskennlinien einer flexiblen Farbstoffsolarzelle nach der gepulsten Behandlung mit UV-Strahlen. Da für diese Messung ein einfacher Halogenstrahler verwendet wurde, sollen diese Werte eher die relative Steigerung aufzeigen, die bereits nach jeweils 20 minütiger Behandlung einer 66 cm^2 großen Zelle erreicht werden kann. Nach den ersten 20 Minuten ist der Effekt noch eher klein und nur die Leerlaufspannung ist um ca. 50 mV angestiegen. Nach 40 und 90 Minuten ist dagegen schon eine deutliche Leistungssteigerung erkennbar. Im Vergleich zur Referenzzelle ist die Leistungsabgabe im Maximum Power Point nach 90 min um das Dreifache angestiegen. Die Leerlaufspannung beträgt nach der Behandlung 470 mV.

Die Behandlung mit energiereichen UV-Strahlen kann auch über einen konstanten Zeitraum ohne Pausen erfolgen. Um hierbei den temperaturbedingten Stress für die ITO-Folie möglichst gering zu halten, kann der Abstand zur Lichtquelle vergrößert oder die Abwärme der Lampe durch ein externes Belüftungssystem

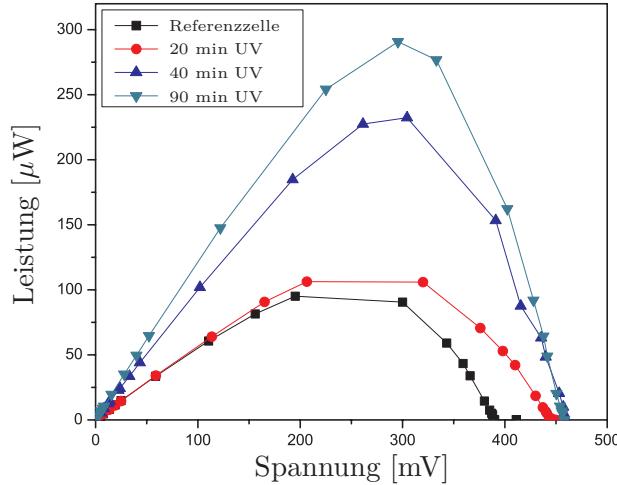


Abbildung 4.3: Leistungskennlinien nach erfolgter UV-Behandlung (Zellenfläche: 66 cm²).

UV [min]	U _{OV} [mV]	I _{SC} [mA]	P _{max} [μW]	P _{MMP} [μW]	Füllfaktor
10	450	0,73	329,85	106,3	0,32
20	467	1,02	476,34	232,4	0,49
45	466	1,26	587,16	290,9	0,5
240	450	1,85	832,50	367,8	0,44
360	463	1,16	543,77	269	0,5
480	459	1,33	612,15	231	0,38

Tabelle 4.2: Messwerte der Farbstoffsolarzelle nach verschiedenen Belichtungszeiten mit UV-Strahlung.

abgeführt werden. Nach dieser Methode wurden weitere Zellen behandelt und unter einer Lampe mit AM 1,5 Filter vermessen. In Tabelle 4.2 sind die Messwerte für Bestrahlungszeiten von 10 min bis 8 Stunden aufgelistet. Wie aus den Vorversuchen zu erwarten war, verbessert sich die Performance der Farbstoffsolarzelle kontinuierlich mit der Bestrahlungsdauer. Bei 4 Stunden wird allerdings das Maximum der Ausbeute erreicht. Nach dieser Zeit scheint sich die UV-Bestrahlung der Nanopartikel eher negativ auszuwirken und die maximale Leistungsabgabe der Zelle nimmt wieder ab.

Es ist schwierig zu erfassen, was genau die Behandlung mit UV-Licht innerhalb der TiO₂-Nanopartikel-Schicht auslöst. Zumindest optisch ist in der Draufsicht eine leichte Farbänderung ins hellblaue erkennbar. Werden die bestrahlten Proben 2000-fach vergrößert unter einem Rasterelektronenmikroskop betrachtet, stellt sich heraus, dass nach der Bestrahlung die Oberfläche der behandelten Probe stark aufgeraut ist. Das bedeutet, dass sich durch die Bestrahlung mit UV-Licht

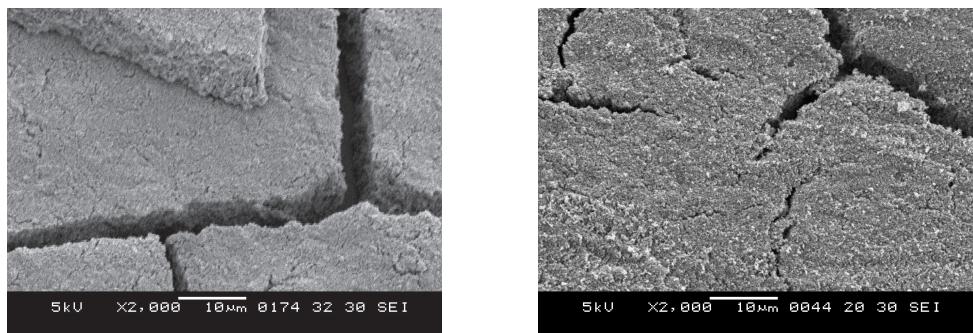


Abbildung 4.4: REM-Aufnahmen der Titandioxidschicht: links) vor der UV-Behandlung, rechts) nach der UV-Behandlung

die Oberfläche der Nanopartikel-Schicht vergrößert. Dadurch können mehr Farbstoffmoleküle an der Oberfläche der Nanopartikel andocken und es werden mehr Ladungsträger generiert als bei einer glatteren, unbehandelten Oberfläche. In Abbildung 4.4 werden die REM-Aufnahmen der behandelten und unbehandelten Schicht nebeneinander dargestellt.

Damit ist bereits ein wichtiges Indiz für die deutliche Leistungssteigerung der Zellen gefunden worden. Weiterhin ist es vorstellbar, dass die Energiezufuhr der UV-Bestrahlung die elektrische Verbindung der Nanopartikel untereinander verbessert. Dadurch könnten die generierten Ladungsträger schneller abgeführt werden, bevor sie vorzeitig rekombinieren. Außerdem könnte das Energieniveau des Leitungsbandes in der Partikelschicht an die Bandkante des Farbstoffes angeglichen worden sein. Dies würde ebenfalls zu einer erhöhten Absorptionsrate von Ladungsträgern führen, die in den Messreihen der vorliegenden Arbeit festgestellt werden konnte. Da die energiereichen UV-Strahlen bis zur ITO-Elektrode gelangen, kann eine positive Beeinflussung der dortigen Grenzschicht ebenfalls nicht ausgeschlossen werden. Durch eine günstige Modulation der lokalen Energiebarriere wird den Ladungsträgern der Übergang in die ITO-Schicht unter Umständen erleichtert.

4.2 Optimierung durch Titan als Zwischenschicht

Weiterführend wird die Grenzschicht zwischen Nanopartikeln und ITO-Beschichtung näher betrachtet. Die verschiedenen Materialien, die in einer Farbstoffsolarzelle eingesetzt werden, erzeugen an den Übergängen immer wieder Energiebarrieren, die von den Ladungsträgern zunächst überwunden werden müssen. Die Grenzschichten erhöhen den Innenwiderstand der Zelle und reduzieren dadurch den Wirkungsgrad.

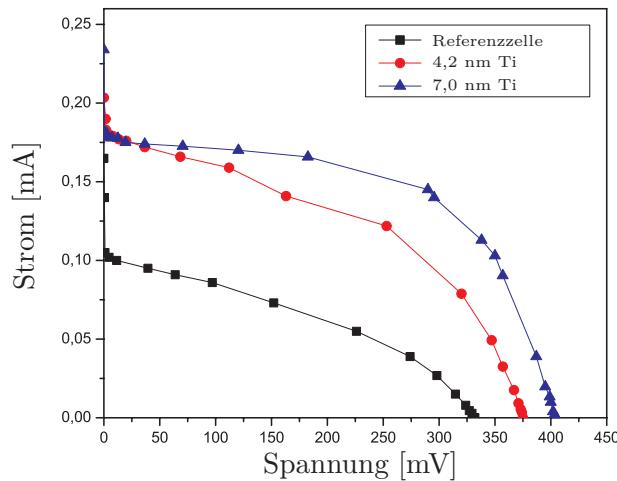


Abbildung 4.5: U-I-Kennlinien nach Verwendung der Titan-Zwischenschicht (Zellenfläche: $22,5 \text{ cm}^2$).

Da bei flexiblen Farbstoffsolarzellen auf die Sinterung der TiO_2 -Nanopartikel verzichtet werden muss, bleibt die Grenzschicht zwischen den Nanopartikeln und der ITO-Beschichtung unbehandelt. Der Übergang der Ladungsträger in die Elektrode wird dadurch erschwert. Aus diesem Grund ist eine Zwischenschicht von Vorteil, die sich in das herrschende Energiegefälle der Farbstoffsolarzelle einfügen lässt und damit als Transportmedium für die generierten Ladungsträger an der ITO-Grenzschicht verwendet werden kann.

Die Wahl fällt hierbei auf Titan, auf das sich die TiO_2 -Nanopartikel sehr gut aufbringen lassen. Die Metallschicht wurde im Nanobereich auf das Substrat gesputtert. Zum Vergleich wurden an dieser Stelle auch andere Materialien wie Aluminium, Chrom, Nickel oder Gold als Zwischenschicht eingesetzt. Diese Materialien verschlechtern jedoch den Wirkungsgrad der Zelle, da sie zum Teil weitere Energiebarrieren erzeugen und ein Teil des einfallenden Lichtes absorbieren oder reflektieren.

Bei Titan ist dagegen ein deutlich verbesserter Ladungsträgerfluss feststellbar, wobei Messungen ergeben haben, dass bei einer Schichtdicke ab $9,2 \text{ nm}$ nicht mehr genügend Licht zum Farbstoff gelangt. Ab dieser Schichtdicke kehrt sich der positive Effekt wieder um. In Abbildung 4.5 ist die U-I-Kennlinie einer $22,5 \text{ cm}^2$ großen Farbstoffsolarzelle mit Titan-Zwischenschicht dargestellt. Auch wenn es sich hierbei zunächst wieder um einen Vorversuch handelt, ist bereits durch die Bestrahlung mit einem Halogenstrahler erkennbar, dass im Vergleich zu der Referenzzelle schon eine ca. 4 nm dicke Schicht die Ausgangsleistung der Zelle erhöht. Eine 7 nm dicke Zwischenschicht aus Titan hat sich während der Vorversuche als optimal herausgestellt.

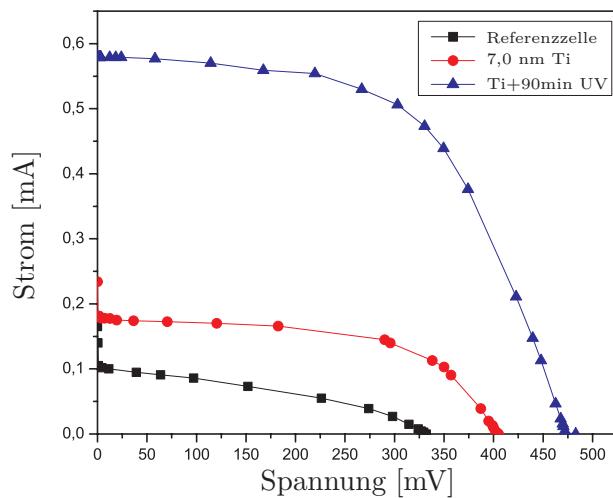


Abbildung 4.6: Vergleich der U-I-Kennlinien nach angewandten Optimierungsschritten (Zellenfläche: 22,5 cm²).

Die gemessene Leistungssteigerung deutet darauf hin, dass die Ladungsträger vorzugsweise in die Titan-Schicht diffundieren. Der direkte Übergang in die ITO-Beschichtung ist dagegen mit einem höheren Energieaufwand verbunden. Bei Versuchen mit verschiedenen Metallen wie Aluminium, Gold, Nickel oder Chrom konnte bereits im Vorfeld festgestellt werden, dass TiO₂-Nanopartikel mechanisch auffallend gut auf einer Titanoberfläche haften. Die durchgeföhrten Messreihen mit Titan als Zwischenschicht zeigen, dass auch ein guter elektrischer Kontakt zwischen den artverwandten Materialien besteht.

In einem weiteren Versuch wird nun eine 22,5 cm² große Referenzzelle mit einer Zwischenschicht aus Titan versehen und im Anschluss, wie in Abschnitt 4.1 beschrieben, mit gepulstem UV-Licht behandelt. Die reine Bestrahlungszeit ohne Pausen liegt bei 45 Minuten. Die Messung wird unter einer 250 W Halogenlampe ohne Filter durchgeführt. Die Kennlinien in Abbildung 4.6 zeigen, dass der Kurschlussstrom nach jedem Optimierungsschritt deutlich ansteigt, während die Leerlaufspannung ungefähr im gleichen Bereich um 400 mV liegt. Das bedeutet, dass durch die Behandlung mit UV-Licht, wie auch durch den Einsatz einer Zwischenschicht aus Titan, der Innenwiderstand der Zelle gesenkt werden kann. Damit ist es auch im Low-Cost Bereich möglich den Wirkungsgrad einer Fabstoffsolarzelle zu optimieren.

4.3 Carbon-Nanotubes als Katalysatorschicht

Bisher wurde lediglich die Frontelektrode betrachtet und optimiert. Da die Gegenelektrode ebenfalls zum Innenwiderstand der Zelle beiträgt, muss auch die

Katalysatorschicht sorgfältig ausgewählt werden. Die besten Ergebnisse liefern Materialien wie Platin, Palladium oder Gold. Im Rahmen der Entwicklung einer Low-Cost Farbstoffsolarzelle wurde bisher ein Graphitspray als Katalysatormaterial eingesetzt. Die darin enthaltenen Lösungsmittel wirken sich jedoch störend auf die chemischen Abläufe innerhalb der Zelle aus. Eine bessere Performance liefern Carbon-Nanotubes. Es handelt sich dabei um eine nicht-ionisch stabilisierte Dispersion mit Multi Wall Carbon-Nanotubes auf Wasserbasis. Diese Dispersion kann wahlweise im Tauchverfahren oder mit Hilfe eines Spin-Coaters aufgebracht werden. Im Anschluss wird die Schicht bei 80 °C für eine Stunde getrocknet.

Die unter einer Halogenlampe durchgeföhrten Messungen einer 66 cm² großen Farbstoffsolarzelle zeigen, dass sich die Leerlaufspannung und der Kurzschlussstrom nicht deutlich von den Werten der zuvor verwendeten Graphitschicht unterscheiden. Durch die Darstellung der Leistungskennlinie wird jedoch deutlich, dass die Farbstoffsolarzelle durch Carbon-Nanotubes eine höhere Ausgangsleistung im Maximum Power Point erreicht. Das bedeutet, dass die verwendete Dispersion die chemischen Abläufe an der Gegenelektrode der Solarzelle wesentlich effizienter unterstützt und den Ladungsträgerfluss optimiert. In Abbildung 4.7 werden die Leistungskennlinien der Zellen mit und ohne Optimierungen zusammenfassend gegenübergestellt. Die Kennlinien zeigen, dass die Ausgangsleistung einer mit Hibiskusextrakt gefärbten Farbstoffsolarzelle durch die beschriebenen Low-Cost Optimierungen um den Faktor 10 gesteigert werden kann.

Für die Berechnung des Wirkungsgrades kann aus der Leistungskennlinie der optimierten Farbstoffsolarzelle ein Wert von ca. 260 µW abgelesen werden. Unter Verwendung der in Tabelle 4.1 angegebenen Lichtleistung der Halogenlampe bei 635 nm und unter Berücksichtigung der Fläche von 66 cm² ergibt sich nach Formel 2.30 ein Wirkungsgrad von ca. $\eta = 0,008\%$.

Dieser Wert liegt weit hinter dem in Abschnitt 2.3 beschriebenen Stand der Technik. Begründet werden kann der niedrige Wirkungsgrad der optimierten Farbstoffsolarzelle durch die Verwendung von Low-Cost Materialien. Weiterhin unterscheiden sich die in dieser Arbeit vorgestellten Farbstoffsolarzellen durch ihre größeren Abmessungen. Aufgrund der im Vergleich zu herkömmlichen Zellen relativ groß gewählten aktiven Fläche von bis zu 66 cm², besitzen die hier integrierten Elektroden einen größeren Flächenwiderstand. Des Weiteren kommt es durch die größeren Abmessungen zu deutlich mehr Kurzschlüssen zwischen der ITO-Schicht und der Elektrolytflüssigkeit. Wie in Abbildung 3.7 zu sehen ist, neigt die TiO₂-Schicht zu stark ausgeprägter Inselbildung. Die Kurzschlüsse nehmen damit direkt proportional zur Zellenfläche zu.

Dennoch wurden diese Voraussetzungen für die vorliegende Dissertation bewusst gewählt, um auf deren Grundlage neue Integrations- und Optimierungsansätze sowie neuartige Anwendungsmöglichkeiten zu entwickeln.

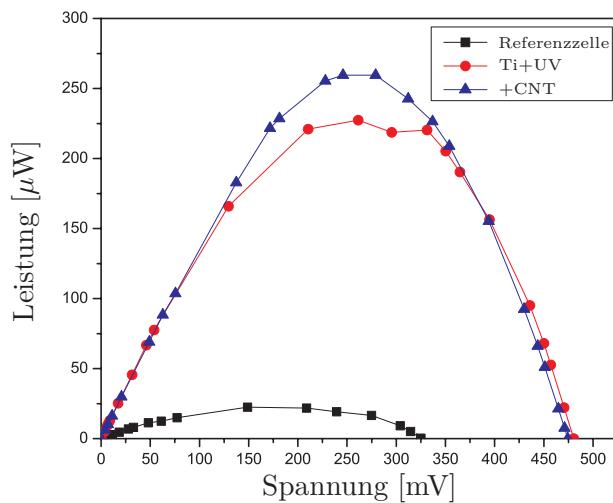


Abbildung 4.7: Vergleich der Leistungskennlinien nach angewandten Optimierungsschritten (Zellenfläche: 66 cm^2).

Um einen besseren Überblick über die bisher vorgestellten Optimierungsschritte zu bekommen, wird in Abbildung 4.8 erneut die U-I-Kennlinie einer 66 cm^2 großen Referenzzelle aufgenommen und mit den Kennlinien optimierter Zellen verglichen. Nur diesmal unter einer Xenon Arc Lampe mit AM 1,5 Filter. Es ist auch unter diesem Lichtspektrum deutlich zu erkennen, dass die Zwischenschicht aus Titan den Wirkungsgrad einer Farbstoffsolarzelle verbessert. Die so verbesserte Zelle erreicht eine noch höhere Ausgangsleistung, wenn sie zusätzlich für vier Stunden mit UV-Licht behandelt wurde. Der Kurzschlussstrom ist durch beide Optimierungen, im Vergleich zur Referenzzelle, um das 2,5-fache angestiegen.

Da die Verwendung von kostengünstigem Hibiskusextrakt kaum eine Anwendung in Farbstoffsolarzellen findet, wird zum Vergleich ein aufwendig herstellter N3-Rutheniumfarbstoff cis- Dithiocyanato- bis(2,2'- bipyridin- 4,4'- dicarbonsäure) Ru(II) eingesetzt. Wie erwartet, generiert dieser Farbstoff mehr Ladungsträger und bietet eine bessere Performance, was sich in den aufgenommenen U-I-Kennlinien wiederspiegelt. Eine zusätzliche Optimierung stellt sich, wie schon in Abbildung 4.7 beobachtet, durch die Verwendung von Carbon Nanotubes als Katalysatormaterial ein. Am Ende kann der Kurzschlussstrom um mehr als das 3,5-fache gesteigert werden. Die Leerlaufspannung ist von anfänglichen 325 mV auf ca. 475 mV gestiegen. Bei der hier verwendeten Zellengröße stellt dies einen deutlich optimierten Ladungsträgerfluss und eine erhebliche Reduzierung des Innenwiderstandes dar.

Weiterhin lässt der Verlauf der Kennlinien genauere Rückschlüsse auf den Parallelwiderstand R_P und den Serienwiderstand R_S der betrachteten Farbstoffsolarzellen zu. Der Parallelwiderstand R_P liefert eine Aussage über Kurzschlüsse

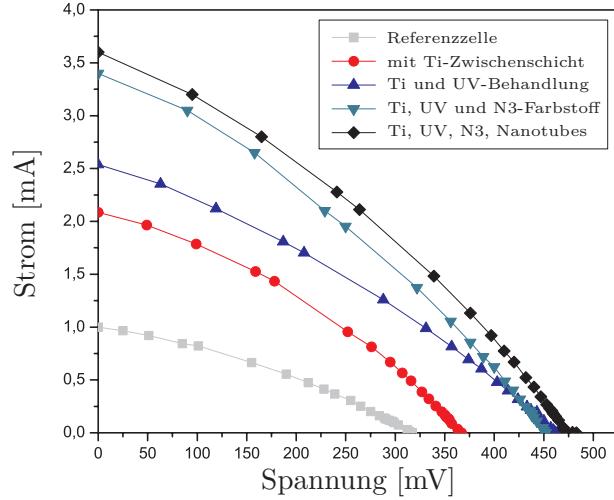


Abbildung 4.8: U-I-Kennlinien der optimierten Farbstoffsolarzellen (Zellenfläche: 66 cm^2).

und die daraus resultierenden Verlustströme innerhalb der Zelle. Er sollte relativ groß sein und liegt bei leistungsstarken Siliziumzellen im Bereich von $1 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$. Graphisch lässt sich R_P aus der Kurvensteigung im Punkt des Kurzschlussstroms bestimmen, da in diesem Bereich der Einfluss des Serienwiderstandes auf die Steigung am geringsten ist. Dazu wird ein Laststrom $I_L = 0,99 I_{SC}$ festgelegt und die zugehörige Spannung U_L in diesem Arbeitspunkt ermittelt. Nach Gleichung 4.1 wird anschließend R_P bestimmt:

$$R_P = \frac{U_L}{I_{SC} - I_L} \quad (4.1)$$

Wird die Spannung, wie in Abbildung 4.8, auf der x-Achse aufgetragen, gilt im Umkehrschluss, dass für einen unendlich großen Parallelwiderstand die Steigung der Kennlinie im Bereich von $U = 0 \text{ V}$ gegen Null geht.

Der Serienwiderstand R_S umfasst dagegen den gesamten Widerstand der Solarzelle inklusive der Materialien, Kontakte und Zuleitungen. Je kleiner dieser Widerstand ist, desto mehr Leistung kann die Solarzelle bereitstellen. R_S beeinflusst in erster Linie die Höhe des Kurzschlussstroms und kann des Weiteren näherungsweise aus der Kurvensteigung im Punkt der Leerlaufspannung bestimmt werden.

Ein Vergleich der Kennlinien aus den Abbildungen 4.2, 4.5 und 4.6 mit den Kennlinien aus Abbildung 4.8 zeigt, dass die Kennlinien, die unter einer Xenon Arc Lampe mit AM 1,5 Filter aufgenommen wurden, im Bereich kleiner Spannungen stärker abfallen. Demnach hat der parasitäre Widerstand R_P einen relativ großen

Optimierungsschritt	$R_P [\Omega]$
Referenzzelle	539
mit Ti-Zwischenschicht	327
Ti und UV-Behandlung	284
Ti, UV und N3-Farbstoff	257
Ti, UV, N3, Nanotubes	238

Tabelle 4.3: Parallelwiderstände der jeweiligen Optimierungsschritte.

Einfluss auf die Leistungsfähigkeit der optimierten Farbstoffsolarzellen. Unter Betrachtung des gesamten Lichtspektrums wird dies dann besonders deutlich. In der Tabelle 4.3 wird der aus Abbildung 4.8 näherungsweise ermittelte Parallelwiderstand R_P für die jeweiligen Optimierungsschritte aufgeführt. Es zeigt sich hierbei, dass der Parallelwiderstand der Farbstoffsolarzelle mit jedem Optimierungsschritt etwas abnimmt und Verlustmechanismen, wie sie bereits in Kapitel 2.2.2 beschrieben wurden, zunehmen.

Trotz dieser Nebeneffekte, die den angewandten Optimierungsschritten entgegenwirken, konnte eine deutliche Leistungssteigerung der Farbstoffsolarzellen erzielt werden.

Die Optimierungen lassen sich nicht nur auf Foliensubstraten anwenden. Im folgenden Beispiel wird ein FTO-Glas als Elektrodenmaterial ausgewählt und mit den funktionalen Schichten versehen. Das bedeutet, dass eine Elektrode zunächst mit 7 nm Titan versehen und im Anschluss mit TiO_2 -Nanopartikeln beschichtet wird. Nach einer vierstündigen Behandlung mit UV-Licht werden die Zellen mit N3-Farbstoff gefärbt. Auch in diesem Fall soll die maximale Ausbeute der vorgestellten Optimierungen mit einem Standardfarbstoff vorgestellt werden. Die Gegenelektrode wird mit einer Schicht aus Carbon-Nanotubes versehen. Abbildung 4.9 zeigt eine Fotoaufnahme der beschichteten Front- und Gegenelektrode.

Im Anschluss wird ein Tropfen Elektrolytflüssigkeit auf eine der Elektroden gegeben und die beiden Glassubstrate übereinandergelegt. Auf die Passivierung wird in diesem Fall verzichtet.

Bei der Betrachtung der U-I-Kennlinien ist eine deutliche Leistungssteigerung der Farbstoffsolarzelle auf FTO-Glassubstrat durch die vorgestellten Optimierungsschritte erkennbar. Die optimierte Solarzelle erreicht, unter einer Xenon Arc Lampe mit AM 1,5 Filter, einen Kurzschlussstrom von über 4 mA . Er hat sich damit, im Vergleich zum Kurzschlussstrom der Referenzzelle, mehr als vervierfacht. Die Leerlaufspannung liegt nun bei etwa 500 mV . Diese Werte wurden mit ITO-Folien als Substratmaterial nicht erreicht. Die Ursache liegt hier neben der wirkungsvollen Kombination von kostengünstigen Optimierungsschritten auch in

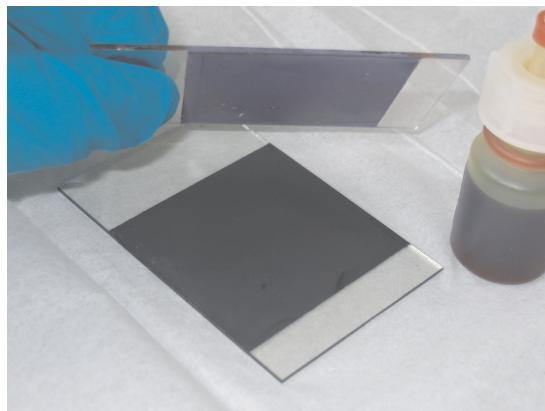


Abbildung 4.9: Farbstoffsolarzelle auf FTO-Glassubstrat.

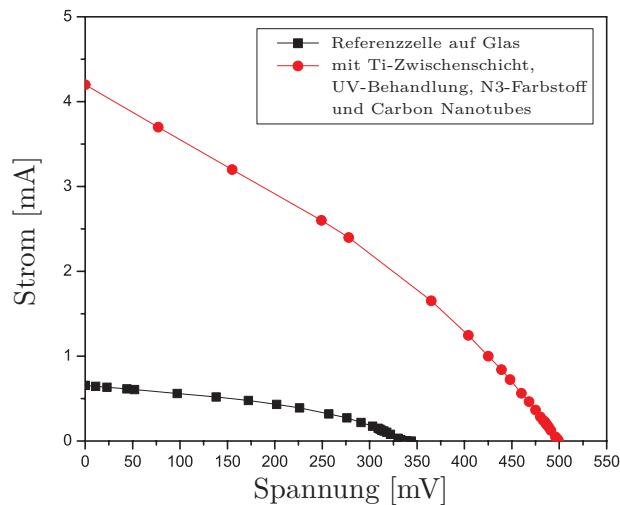


Abbildung 4.10: U-I-Kennlinien der optimierten Farbstoffsolarzelle auf Glassubstrat (Zellenfläche: 25 cm^2).

der Tatsache begründet, dass die betrachtete Farbstoffsolarzelle auf Glassubstrat mit nur 25 cm^2 eine kleinere aktive Fläche besitzt. Dadurch fällt der Flächenwiderstand der Elektrode ab und der Kurzschlussstrom steigt entsprechend an.

Die Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass der Flächenwiderstand des Substratmaterials sich stark auf den erreichbaren Wirkungsgrad auswirkt. Da ITO-Substrate einen immer noch zu hohen Flächenwiderstand besitzen und die Herstellungskosten der Zellen deutlich erhöhen, werden im folgenden Unterkapitel Gitterelektroden aus Titan als mögliche Alternative näher betrachtet.

4.4 Die Gitterelektrode als ITO-Ersatz

Bei der Entwicklung von ITO-Beschichtungen wird versucht, einen optimalen Kompromiss zwischen Leitfähigkeit und Lichtdurchlässigkeit zu erreichen. Der Flächenwiderstand der ITO-Substrate ist für die flächendeckende Anwendung von Farbstoffsolarzellen aber immer noch zu hoch, und das verwendete Indium gehört zu der Klasse der schwindenden Rohstoffe. Daher werden die Produktionskosten dieser Substrate immer weiter ansteigen.

Im Verlauf der vorliegenden Arbeit wurde immer wieder bestätigt, dass Titan eine sehr gute mechanische und elektrische Verbindung zu der halbleitenden TiO_2 -Schicht aufbaut. Als Zwischenschicht hat sich Titan bereits bewährt und zu einer deutlichen Leistungssteigerung geführt. Als nächstes wird versucht, ganz auf eine ITO-Beschichtung zu verzichten, indem nur noch Titan als Elektrodenmaterial verwendet wird.

Eine Schichtdicke von wenigen Nanometern, wie sie in Kapitel 4.2 beschrieben wurde, würde nicht ausreichen, da die Leitfähigkeit stark reduziert wäre. Alternativ wird daher $300 \mu\text{m}$ Titan auf ein Trägersubstrat aufgebracht und im Anschluss als Gitter strukturiert.

Die Gitterabstände dürfen nicht zu groß oder zu klein sein. Sind sie zu groß, können die meisten der Ladungsträger nicht abgeführt werden und rekombinieren, bevor sie die Elektrode erreichen. Die Gitterabstände stimmen im Idealfall ungefähr mit der doppelten Diffusionslänge der Ladungsträger im Titandioxid überein. Auf der anderen Seite muss aber auch eine ausreichend gute Lichtdurchgängigkeit gegeben sein. Bestimmte Wellenlängen können aufgrund des Gitterabstandes reflektiert werden.

Um die Funktion einer als Gitter geformten Elektrode zu verifizieren, wird in Kapitel 4.4.1 zunächst ein noch sehr grobes Gitter aus Titan verwendet, das sich schnell und effizient mit einer Folienmaske im Lithografieverfahren realisieren lässt. Der Aufbau der Farbstoffsolarzelle erfolgt im Schichtverfahren wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben.

In Kapitel 4.4.2 wird im Anschluss auf eine sehr feine Titan-Gitterstruktur eingegangen, die als Frontelektrode einen Kompromiss aus Lichtdurchlässigkeit und Leitfähigkeit darstellen muss.

4.4.1 Umsetzung beim Schichtverfahren auf Glassubstrat

Das Substrat für die Gitter-Elektrode aus Titan besteht aus Borsilikatglas. Das Glassubstrat hat die Form eines 4-Zoll-Siliziumwafers. Dadurch können die not-

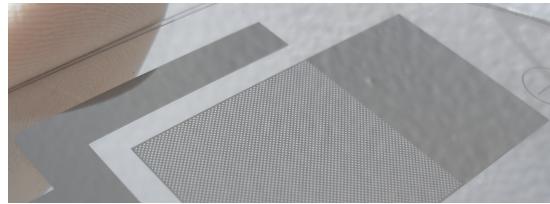


Abbildung 4.11: Elektrode als Gitterstruktur.

wendigen Prozessschritte mit Hilfe der Technologielinie des Fachgebiets Sensorik der Universität Paderborn durchgeführt werden. Als erstes wird nach der gründlichen Reinigung des Substrates eine $300 \mu\text{m}$ dicke Titanschicht auf die Glasoberfläche aufgesputtert. Die Strukturierung erfolgt im Litografie- und Nassätzverfahren. Für die Verifizierung, dass die Funktion einer Gitterelektrode gewährleistet ist, wird eine einfache Folienmaske verwendet. Dadurch ist die Auflösung bei der Belichtung begrenzt und der Gitterabstand beschränkt sich auf 1 mm .

Um die Gitterelektrode besser kontaktieren zu können, befindet sich neben der gelöcherten Struktur eine durchgängige Fläche der abgeschiedenen Titanschicht. Die Gegenelektrode wird auf demselben Glassubstrat angeordnet und schmiegt sich in einer C-förmigen Struktur an das Titan-Gitter an. Zur Reduzierung des Innenwiderstandes der Zelle und um den katalytischen Prozess zu unterstützen, wird die Gegenelektrode zusätzlich mit etwas Gold beschichtet. Die etwa $50 \mu\text{m}$ dicke, aufgesputterte Goldschicht wird anschließend im Lift-off-Verfahren strukturiert. Verbunden werden die beiden Elektroden, indem die funktionalen Schichten im späteren Verlauf überlappend auf beide Elektroden aufgebracht werden. Abbildung 4.11 zeigt eine Fotoaufnahme der im Lithografieverfahren erzeugten Elektroden der Farbstoffsolarzelle.

Danach wird die Gitterstruktur mit TiO_2 -Nanopartikeln beschichtet. Die aktive Fläche der Farbstoffsolarzelle beträgt etwa 6 cm^2 und ist im Vergleich zu den bisher hergestellten Zellen relativ klein.

In Abbildung 4.12 wird die vergrößerte Darstellung der abgeschiedenen TiO_2 -Nanopartikel gezeigt. Unter der TiO_2 -Schicht schimmert die Gitterstruktur aus Titan hindurch.

Die TiO_2 -Schicht wird im Anschluss mit dem Farbstoff aus der Hibiskusblüte gefärbt. Als Haupt-Katalysator kommt bei dieser Zelle wieder Graphit zum Einsatz, welches aus geringer Entfernung aufgesprüht wird. Flächen, die nicht mit dem Katalysator beschichtet werden sollen, werden im Vorfeld abgeklebt. So wird auch ein schmaler Streifen der TiO_2 -Schicht ausgespart, um an dieser Stelle die Elektrolytflüssigkeit aufbringen zu können. Durch die schwammartige Struktur der Nanopartikel wird der Elektrolyt vollständig unter die Katalysatorschicht gezogen.

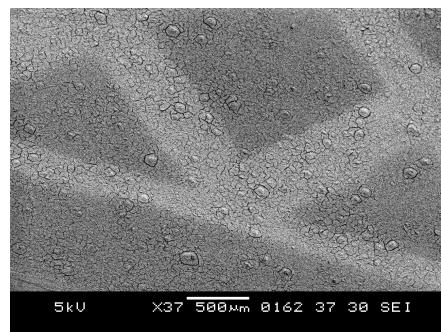


Abbildung 4.12: REM-Aufnahme der Gitterstruktur.

Die Farbstoffsolarzelle ist nun aktiv und kann gegebenenfalls noch passiviert werden. An dieser Stelle hat sich heißsiegelfähige, transparente Folie bewährt. Die Folie wird über die gesamte Solarzelle gespannt und mit Hilfe eines Bügeleisens im Randbereich bei einer Temperatur von $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ versiegelt.

Die Messwerte, die unter einem Solarsimulator aufgenommen werden konnten, zeigen ein lichtsensitives Verhalten der Zelle. Das lässt die Schlussfolgerung zu, dass grundsätzlich auch ein engmaschiges Metallgitter aus Titan als Elektrode eingesetzt werden kann. Die Leerlaufspannung liegt auch bei dieser Zelle, wie gewohnt, bei $300\ldots 400\text{ mV}$. Der Kurzschlussstrom ist jedoch sehr gering und erreicht nicht den mA-Bereich. Das liegt an den noch zu weiten Maschen des Metallgitters, dem Schichtaufbau und an den fehlenden Optimierungsschritten, die bisher in Kapitel 4 beschrieben wurden.

Nach der Verifizierung der Funktion erfolgt nun im zweiten Schritt der Aufbau mit einem sehr engmaschigen Gitter. Für die Strukturierung des Titans wird zunächst eine Maske für die Lithographie erstellt.

4.4.2 Optimierung der Gitterstruktur

Nachdem in Kapitel 4.4.1 nachgewiesen werden konnte, dass sich ein Titangitter als Elektrode für die Farbstoffsolarzelle eignet, wird im Folgenden versucht den Wirkungsgrad zu optimieren. Der Fokus liegt dabei auf der eigentlichen Gitterstrukturierung, die neben transparenten Eigenschaften auch über eine gute Leitfähigkeit verfügen muss.

Damit möglichst viele Ladungsträger weitergeleitet werden können, sollten die Gitterabstände im Bereich der in Tabelle 2.1 angegebenen Diffusionslängen für Titandioxid liegen. Da Folienmasken im μm -Bereich nicht mehr mit hinreichend guter Auflösung gedruckt werden können, wird zunächst eine Fotomaske für das Lithografieverfahren erstellt. In Abbildung 4.13 ist der Ausschnitt eines Screen-

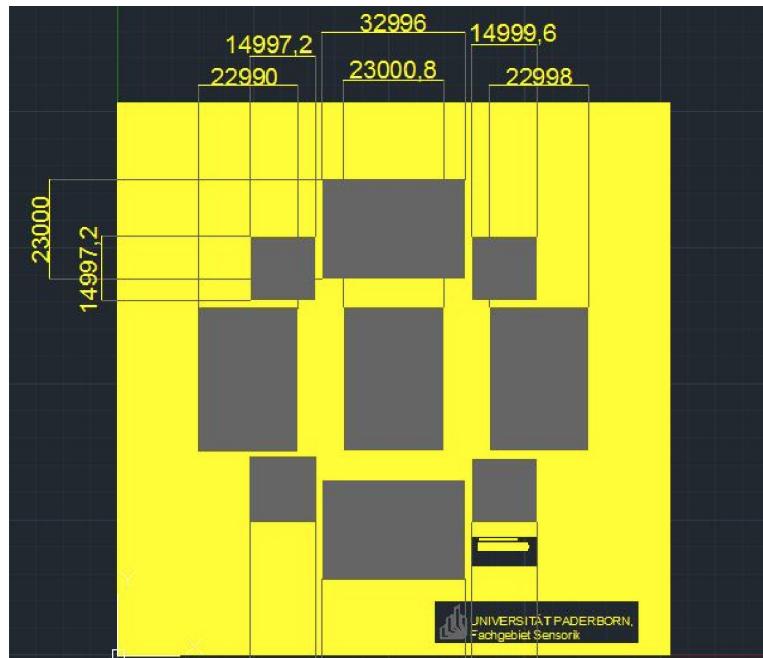


Abbildung 4.13: Maske für die Titanstrukturierung.

shots des verwendeten CAD-Programms dargestellt. Wie in der Abbildung zu erkennen ist, werden auf einer Maske gleich mehrere Gitterstrukturen in verschiedenen Abmessungen abgebildet. Die Einheit der im CAD-Programm dargestellten Werte ist μm .

Um die optimale Kombination aus Gitterstärke und Gitterabstand ermitteln zu können, werden die in Tabelle 4.4 aufgeführten Varianten getestet.

Die verschiedenen Gitterstrukturen werden auf separate Substrate aus PET-Folie aufgebracht. Dazu werden die Folien zunächst ganzflächig mit $300 \mu m$ Titan besputtert und im Anschluss mit Hilfe der zuvor beschriebenen Maske im Lithografie- und Nassätzverfahren strukturiert. Auf diese Weise wird die Frontelektrode hergestellt. Um die Ladungsträgerausbeute weiter zu erhöhen, kann die Elektrode noch zusätzlich mit einer weiteren Titanschicht von $7 nm$ Dicke beschichtet werden. Da der Lichteintritt nur durch die Frontelektrode erfolgt, muss die Titanschicht der Gegenelektrode nicht strukturiert werden.

Sind beide Elektroden fertiggestellt, kann die Frontelektrode mit gefärbten Nanopartikeln und die Gegenelektrode mit Carbon-Nanotubes versehen werden. Auch hier kann die Leitfähigkeit der Frontelektrode durch eine vierstündige Behandlung mit UV-Licht nachhaltig verbessert werden.

Nachdem alle optimierenden Prozessschritte durchgeführt worden sind, kann die Zelle passiviert und mit dem notwendigen Elektrolyten befüllt werden. Die Kon-

Gitterstärke [μm]	Gitterabstand [μm]
0,8	0,8
1,2	1,2
1,2	2
2	1,2
2	2
2	5
2	10
5	2
5	5

Tabelle 4.4: Varianten zur Ermittlung des optimalen Layouts für die Strukturierung einer Titanelektrode.

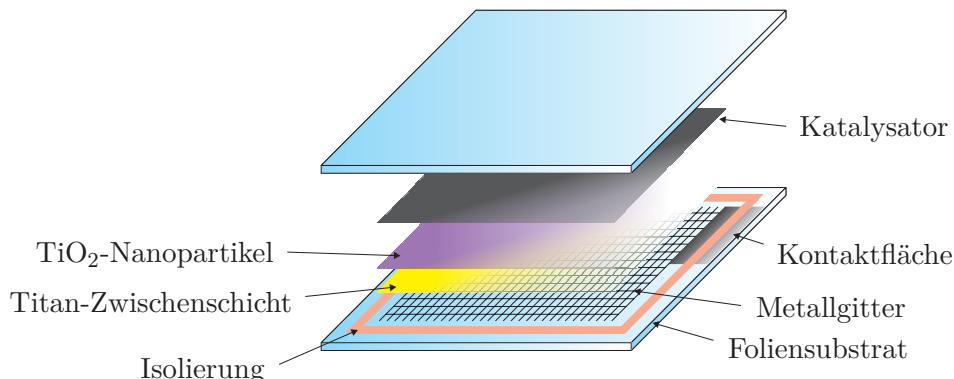


Abbildung 4.14: Schematische Darstellung der optimierten Farbstoffsolarzelle mit Gitterelektrode.

taktierungspunkte an den Elektroden werden vor der Messung mit einer dünnen Schicht Silberleitlack versehen. In Abbildung 4.14 ist die fertige Farbstoffsolarzelle mit Elektroden aus einem feinen Titangitter schematisch dargestellt.

Bis zur Fertigstellung dieser Arbeit konnten die Versuchszellen nicht mehr vermessen werden und es können keine weiteren Angaben zu der Wirksamkeit der hier beschriebenen Maßnahmen gemacht werden.

4.5 Kostenanalyse

Nach dem heutigen Stand der Technik hergestellte Farbstoffsolarzellen enthalten überwiegend aufwendig entwickelte Rutheniumfarbstoffe und Katalysatoren aus

Platin. Durch den Einsatz hochwertiger Materialien erreichen diese Zellen bei relativ kleinen Elektrodenabmessungen im Millimeterbereich einen Wirkungsgrad von bis zu $\eta = 11\%$ [NRE13].

Langfristig sollten Farbstoffsolarzellen kommerziell einsetzbar werden, um eine wirtschaftlich interessante Alternative zur herkömmlichen Siliziumzelle darstellen können.

Zu diesem Zweck werden die in dieser Arbeit vorgestellten optimierten Farbstoffsolarzellen nicht nur flexibel und in größeren Abmessungen hergestellt. Sondern es wird auch zusätzlich auf eine einfache und kostenorientierte Bauart und Materialauswahl geachtet.

Der damit verbundene Leistungsverlust durch den beispielsweise erhöhten Flächenwiderstand der Elektroden muss bei dieser Entwicklung stärker betrachtet werden. Die vorliegende Arbeit liefert bereits erste Ansätze, die auftretenden Verluste durch die Kombination verschiedener Low-Cost Optimierungsansätze zu reduzieren.

Im Folgenden werden die Materialkosten ausgewählter High- und Low-Cost Materialien für flexible Farbstoffsolarzellen gegenübergestellt.

Der größte Kostenfaktor der in Abbildung 4.7 betrachteten optimierten Low-Cost Solarzelle stellt das flexible ITO-Substrat dar. Umgerechnet auf die verwendete Zellengröße von 66 cm^2 ergibt sich für die Front-Elektrode insgesamt ein Preis von ungefähr $2,80\text{ €}$ pro Zelle [Ald13]. Hier würde, aus Kostensicht, die in Abschnitt 4.4 beschriebene Gitterelektrode aus aufgesputtertem Titan eine sinnvolle Alternative darstellen. Titanfolie gehört mit kalkulierten Substrat-Kosten von ca. 34 € pro Frontelektrode zur Gruppe der High-Cost Materialien [Ald13].

Als zweitgrößter Kostenfaktor wäre das Titandioxid zu nennen. In der Verwendung von TiO_2 -Partikeln liegt die einzige Gemeinsamkeit von High- und Low-Cost Zellen. Für die Beschichtung einer Frontelektrode von 66 cm^2 werden in dieser Arbeit Nanopartikel im Wert von $0,71\text{ €}$ eingesetzt [Ald13].

Der in der Low-Cost Zelle verwendete Hibiskus-Farbstoff und die verwendete Elektrolytflüssigkeit fallen dagegen kaum ins Gewicht und liegen im Materialeinsatz weit unter einem Cent pro Zelle. Der Einsatz von Rutheniumfarbstoffen ist im Vergleich sehr viel kostenintensiver. Hier kostet der verwendete Standardfarbstoff N3 bereits $309,50\text{ €}$ pro Gramm [Ald13]. Der positive Effekt des leistungstärkeren Farbstoffes ist im Bezug zu den Kosten nicht adäquat. Hier dominieren eindeutig die durch den erhöhten Flächenwiderstand der Elektroden hervorgerufenen Verlusteffekte.

Zum Vergleich der beiden Farbstoffsysteme werden in Tabelle 4.5 die Leistungsdaten und die abgeschätzten Herstellungskosten gegenübergestellt. Die aktive

Zellentyp	$U_{OV} [mV]$	$I_{SC} [mA]$	Kosten [in €]
optimierte Low-Cost Farbstoffsolarzelle	464	2,58	3,50
optimierte Zelle mit N3-Farbstoff	452	3,6	313

Tabelle 4.5: Kostenabschätzung der Farbstoffsysteme [Ald13].

Material	Kosten	pro Low-Cost Zelle (aktive Fläche: 66 cm ²)
ITO-Folie	69,10 € (5 Sheets: 1ft x 1ft)	2,76 €
Ti-Folie	101,50 € (150 mm x 150 mm)	-
TiO ₂	0,71 €/g	0,71 €
Ruthenium (N3)	309,50 €/g	-
Platin (Nanopartikel)	816 €/g	-
Carbon- Nanotubes	4,40 €/g	« 1 Cent

Tabelle 4.6: Kostenabschätzung ausgewählter Materialien [Ald13].

Zellenfläche beträgt 66 cm². Vermessen werden die Zellen unter einer Xenon Arc Lampe mit AM 1,5 Filter.

Der Vergleich mit dem häufig verwendeten Standardfarbstoff N3 zeigt, dass der Low-Cost Farbstoff bei dieser Zellengröße über einen höheren Kosten-Nutzen-Faktor verfügt.

Als Katalysatormaterial werden in dieser Arbeit Nanotubes aus Carbon verwendet. Sie kosten 4,40 € pro Gramm. Da die eingesetzte wasserbasierende Dispersion nur 2 % dieser Partikel enthält, liegen die Kosten pro Zelle weit unter einem Cent. Zum Vergleich kosten Platin-Nanopartikel bereits 816 € pro Gramm [Ald13].

Insgesamt treten bei der Herstellung einer einzelnen, 66 cm² großen, optimierten Low-Cost Farbstoffsolarzelle Materialkosten von ungefähr 3,50 € auf. In Tabelle 4.6 werden die wichtigsten Kostenfaktoren noch einmal nachstehend aufgelistet.

Abschließend erfolgt der technologieübergreifende Kostenvergleich einer optimierten Low-Cost Farbstoffsolarzelle mit einer Siliziumzelle. Die hier betrach-

Zellentyp	$U_{OV} [mV]$	$I_{SC} [mA]$	Kosten [in €]
optimierte Farbstoffsolarzelle	525	4	3,50
monokristalline Siliziumzelle	530	430	7

Tabelle 4.7: Kostenabschätzung einer Farbstoffsolarzelle und einer monokristallinen Siliziumzelle [Hup14].

tete monokristalline Zelle besitzt mit 66 cm^2 die gleichen Abmessungen wie die Farbstoffsolarzelle und ist derzeit für 7€ im Handel erhältlich [Hup14].

Vermessen werden die Zellen unter realen Bedingungen an einem sonnigen Tag bei einer gemessenen Lichtstärke von 132.000 lux .

Im Vergleich mit der optimierten Farbstoffsolarzelle erreicht die Siliziumzelle bei fast gleicher Leerlaufspannung einen um den Faktor 100 höheren Kurzschlussstrom. Dieser Vergleich verdeutlicht den technologischen Vorsprung der Siliziumzelle. Die Low-Cost Bezeichnung der Farbstoffsolarzelle verliert in diesem Zusammenhang an Gültigkeit. Tabelle 4.7 stellt beide Zellentypen noch mal abschließend gegenüber.

4.6 Zusammenfassung und Ergebnisse

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass es durch verschiedene Optimierungsschritte im Herstellungsprozess möglich ist, den Wirkungsgrad der Farbstoffsolarzelle zu erhöhen. Der Fokus wurde hierbei auf die entstehenden Kosten gelegt, die im Hinblick auf eine Low-Cost Farbstoffsolarzelle nicht zu stark ansteigen durften. Aus diesem Grund wurde auf teure Farbstoffe und Katalysatoren wie Platin oder Gold verzichtet. Die Ergebnisse zeigen, dass die Leistung der Zelle durch einige wenige kostengünstige Optimierungsmaßnahmen auf das 10-fache gesteigert werden konnte. Dazu zählen eine einfache Behandlung der TiO_2 -Nanopartikel mit gepulstem oder ungepulstem UV-Licht, eine dünne Schicht aus Titan zwischen Elektrode und Nanopartikelschicht und die Verwendung von preiswerten, leistungsfähigen Carbon-Nanotubes als Katalysatormaterial.

Des Weiteren wurde im Rahmen dieser Arbeit die kostenintensive ITO-Beschichtung herkömmlicher Substrate durch eine Gitterstruktur aus Titan substituiert. Es konnte gezeigt werden, dass ein Titangitter durchaus als Elektrode für eine Farbstoffsolarzelle geeignet ist. Daher kann als Ausblick angenommen werden,

dass nach der Erprobung verschiedener Varianten von Gitterabständen und -stärken eine weitere Leistungssteigerung bei geringeren Kosten möglich ist. Durch diese und weitere Bemühungen könnte es in Zukunft möglich sein, die Farbstoff-solarzelle auch kommerziell interessanter werden zu lassen.

5

Anwendungen für farbstoffsensibilisierte Solarzellen

Im folgenden Kapitel wird auf verschiedene Anwendungsmöglichkeiten farbstoffsensibilisierter Solarzellen eingegangen.

Die in Kapitel 4 vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass es durch ausgewählte Optimierungsmaßnahmen möglich ist, auch ohne den Einsatz von kostenintensiven Materialien die Leistungsabgabe dieses Solarzellentyps zu erhöhen. Jedoch erreicht die Farbstoffsolarzelle noch nicht wirklich den Wirkungsgrad einer Standardsolarzelle aus Silizium.

Theoretisch kann nicht ausgeschlossen werden, dass farbstoffsensibilisierte Solarzellen in Zukunft anderen Solarzellentypen überlegen sind. Aber auch im derzeitigen Entwicklungsstadium kann die Farbstoffsolarzelle für verschiedene Anwendungen nutzbar gemacht werden.

Es besteht zum Beispiel die Möglichkeit, die Farbstoffsolarzelle, wie in Unterkapitel 5.1.1 beschrieben, mit einer Solarzelle aus Silizium zu kombinieren. Dadurch lassen sich die Vorteile beider Techniken vereinen und der Wirkungsgrad beider Zellen addiert sich. Die Farbstoffsolarzelle wird in diesem Fall auf die Rückseite einer Siliziumzelle integriert. Entsprechend können so auch die an der Erdoberfläche reflektierten Sonnenstrahlen eingefangen und nutzbar gemacht werden. In Wüstenregionen wurden in der Vergangenheit bereits zahlreiche Solarparks auf sandigem Untergrund installiert. Die reflektierte Lichtleistung ist bei diesem Untergrund besonders hoch anzunehmen, aber kann bisher noch nicht genutzt werden. Dazu kommt noch der reflektierte Lichtanteil, der von den einzelnen Solarzellenpanels selber stammt und anschließend wie bei einem Spiegel zu der Rückseite anderer Panels weitergeleitet wird. Mit weiteren Siliziumzellen auf der Rückseite der Panels lässt sich diese Energie nicht sinnvoll nutzen, da Silizium-

zellen nur wirtschaftlich arbeiten, wenn das Licht direkt von der Sonne in einem 90°-Winkel auf die Zelloberfläche trifft.

Da farbstoffsensibilisierte Solarzellen aber auch bei schattigen und diffusen Lichtverhältnissen eine, im Vergleich zu herkömmlichen Solarzellen, gute Performance liefern, ist diese Anwendung für den hier vorgestellten Low-Cost Solarzellentyp durchaus geeignet. Des Weiteren wäre die Elektrolytflüssigkeit durch die rückseitige Installation vor der direkten Sonneneinstrahlung geschützt, wodurch sich die Leistungsabgabe und die Lebensdauer der Zelle erhöhen.

Die Verbindung der Zellen kann hybrid oder monolithisch erfolgen. Bei der hybriden Verbindung wird eine flexible Farbstoffsolarzelle auf Foliensubstrat einfach auf der Rückseite der Siliziumzelle befestigt und beide Zellen elektrisch miteinander verbunden. Dieses Verfahren wäre für das Nachrüsten von Solarzellenpanels am besten geeignet.

Bei der monolithischen Verbindung werden die einzelnen Funktionsschichten der farbstoffsensibilisierten Zelle nacheinander auf der Rückseite der Siliziumzelle abgeschieden. Diese Variante könnte bei Neuentwicklungen eingesetzt werden und verspricht eine optimale elektrische und mechanische Anpassung beider Zellentypen.

Ein weiterer Anwendungsbereich der Farbstoffsolarzelle wird in Kapitel 5.2 thematisiert. Es geht dabei um den Einsatz der Zelle als Sensorelement. Diese Anwendung ergibt sich aus der Tatsache, dass farbstoffsensibilisierte Solarzellen unabhängig von ihrer Größe und Bauart verlässlich eine lichtsensitive Leerlaufspannung von 300...500 mV bereitstellen.

Das Fraunhofer Institut IPM hat bereits in Zusammenarbeit mit der EADS Deutschland GmbH an der Entwicklung von Lichtsensoren, basierend auf Farbstoffsolarzellen, geforscht [SBWB08]. In dieser Arbeit wird die Solarzelle als Kippsensor weiterentwickelt. Da die Zelle nur durch die Zufuhr von Elektrolytflüssigkeit funktioniert, kann dies in einem entsprechenden Aufbau genutzt werden. Hierbei versorgt ein Flüssigkeitsreservoir die Zelle in Schräglage mit dem nötigen Elektrolyten, so dass der chemische Ablauf innerhalb der Zelle startet. Der jeweilige Zustand des Sensorelements kann über ein RFID-Funketikett abgefragt werden.

5.1 Die Kombination aus Farbstoff- und Siliziumsolarzellen

Die Kombination von Silizium- und Farbstoffsolarzellen stellt eine gute Möglichkeit dar, die Energieausbeute herkömmlicher Solarzellenpanels zu erhöhen. Dabei stehen grundsätzlich zwei verschiedene Herangehensweisen für die Integration beider Zellentypen bereit. Die monolithische und hybride Integration. Beide Varianten werden im Folgenden genauer erläutert.

5.1.1 Aufbau- und Kombinationsmöglichkeiten beider Zellentypen

Bei der monolithischen Integration werden die einzelnen Funktionschichten der Farbstoffsolarzelle nacheinander auf die Rückseite einer herkömmlichen Siliziumzelle aufgebracht. Für die bessere Prozessierbarkeit wurden Zellen in Form und Größe von 4-Zoll Siliziumwafern verwendet. Abzüglich der Fläche, die für die Passivierung im Randbereich benötigt wird, besitzen auch diese Farbstoffsolarzellen eine aktive Fläche von ca. 66 cm^2 .

In mehreren Versuchen wurde deutlich, dass der verwendete Elektrolyt der Farbstoffsolarzelle stark mit der Aluminiumelektrode der Siliziumzelle reagiert. Die Elektrolytflüssigkeit wirkt auf das Aluminium ätzend und reduziert die Energieausbeute und die Lebensdauer beider Zellen deutlich. Daher wird zunächst eine Titanschicht von 280 nm Dicke auf die Unterseite der Siliziumzelle abgeschieden. Die Verwendung von Titan hat sich auch hier, im Vergleich zu anderen Materialien wie Chrom oder Nickel, bewährt.

Da die Kombination der Zellen in erster Linie die Stromausbeute verbessern soll, werden die beiden Zellentypen parallel geschaltet. Aus diesem Grund wird im zweiten Schritt mit der Abscheidung des Katalysators Graphit begonnen. Dadurch entsteht in der Mitte des Zellenverbundes ein gemeinsamer Pluspol, an dem durch eine einzige Kontaktierung die Ladungsträger beider Zellen abgriffen werden können.

Für die Frontelektrode der Farbstoffsolarzelle wird zu Vergleichszwecken ein ITO-Folien- und FTO-Glas-Substrat eingesetzt. Beide Substrat-Typen werden gleichmäßig mit einer Schicht TiO_2 -Nanopartikeln versehen. Während das FTO-Glas-Substrat durch seine Temperaturbeständigkeit den Vorteil bietet, für eine Stunde bei 450°C gesintert werden zu können, wird bei den Folien eine Behandlung mit UV-Licht angewandt. Die reine Bestrahlungszeit der gepulsten Behandlung beträgt 45 min . Um auch hier die Wirksamkeit der Behandlung mit ultravioletter

Strahlung überprüfen zu können, bleibt eine weitere Folienelektrode vollkommen unbehandelt.

Die TiO_2 -Nanopartikel werden im nächsten Schritt jeweils mit natürlichem Hibiskusextrakt gefärbt. Die Verbindung der Frontelektroden mit der bereits vorbehandelten Rückseite der Siliziumzelle erfolgt über eine dünne Silikonschicht, die zuvor im Randbereich aufgebracht wird. Der zwischen beiden Zellen entstandene Hohlraum wird als letztes noch mit Elektrolytflüssigkeit aufgefüllt. Nach dem Befüllen ist an der Frontelektrode der Farbstoffsolarzelle ein zweiter negativer Pol entstanden, der über einen dünnen Kupferdraht ($H07V - K 0,25\ mm^2$) mit dem negativen Pol der Siliziumzelle verbunden werden kann. Damit sind beide Zellentypen parallel geschaltet und tragen gemeinsam zur Leistungserzeugung bei.

Vermessen werden die Zellen in diesem Fall unter realen Bedingungen an einem sonnigen Tag bei einer gemessenen Lichtstärke von $132.000\ lux$. Die Ergebnisse werden in Kapitel 5.1.2 dargestellt.

Bei der rückseitigen Integration der Farbstoffsolarzelle muss darauf geachtet werden, dass die erzeugten Spannungen beider Zellentypen angepasst sind. Im Falle einer Fehlanpassung wirkt die schwächere Zelle wie ein Verbraucher auf das Gesamtsystem und reduziert die Leistungsabgabe der vorgestellten Tandemzelle. Da die Farbstoffsolarzelle nicht dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt wird, ist bei ihr mit einer im Vergleich zur Siliziumzelle kleineren Ausgangsspannung zu rechnen.

Aus diesem Grund wird nachfolgend die rückseitige, monolithische Integration von zwei in Reihe geschalteten Farbstoffsolarzellen beschrieben. Durch die Reihenschaltung ist es möglich, die erzeugte Spannung der auf Farbstoff basierenden Solarzellen beliebig zu erhöhen. Dazu ist es nötig, die verschiedenen Funktionschichten in der richtigen Reihenfolge auf die Rückseite der Siliziumzelle aufzu bringen.

Um die Aluminiumelektrode vor der ätzenden Wirkung der Elektrolytflüssigkeit zu schützen, wird zunächst wieder eine $280\ nm$ dicke Titanschicht aufgesputtert. Diese Schicht wird im Anschluss zur Hälfte mit Graphit besprührt. Die andere Hälfte, wie in Abbildung 5.1 dargestellt, wird mit einer Isolationsschicht versehen. Die Isolationsschicht besteht bei diesem Prototypen aus einem Kleber mit der Bezeichnung UHU Endfest 300. Der Kleber lässt sich für diese Zwecke gut strukturieren und bildet ausgehärtet eine dünne, elektrisch gut isolierende Schicht aus.

Auf die isolierende Schicht wird im Anschluss eine weitere $280\ nm$ dicke Titan schicht abgeschieden. Darauf folgt eine zweite Katalysatorschicht aus Graphit. Dadurch sind auf der Unterseite der Siliziumzelle bereits zwei separate Berei-

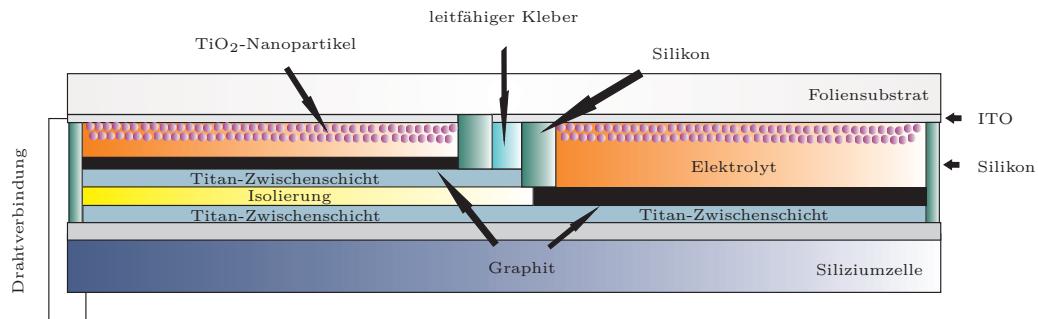


Abbildung 5.1: Reihenschaltung von Farbstoffsolarzellen auf der Rückseite einer Siliziumzelle.

che entstanden, auf die Farbstoffsolarzellen integriert werden können. Angepasst auf diesen Bereich, muss auch die ITO-Schicht für die Frontelektroden strukturiert werden. Dazu wird in der Mitte des Foliensubstrates ein schmaler Streifen der ITO-Beschichtung nasschemisch entfernt. Dieser Vorgang wurde bereits in Kapitel 3.2 detailliert beschrieben.

Damit zwei in Reihe geschaltete Farbstoffsolarzellen entstehen können, müssen beide Bereiche sehr gut passiviert werden, da es sonst zu Kurzschlüssen zwischen den Zellen kommen kann. Die Verbindung, die die eigentliche Reihenschaltung der farbstoffsensibilisierten Zellen ermöglicht, wird über einen leitfähigen Kleber in der Mitte des Aufbaus hergestellt. Die strukturierten ITO-Substrate müssen nun noch mit gefärbten Nanopartikeln versehen werden. Vor dem Färben erfolgt zu Verbesserung der Schichtqualität eine gepulst Behandlung mit UV-Strahlen. Die Dauer beträgt ohne Pausen 45 min. Durch das Anpressen der beschichteten Folie auf die vorbereitete Passivierungsschicht aus dünnem Silikon entstehen auf der Rückseite der Siliziumzelle gleichzeitig zwei gekapselte Farbstoffsolarzellen. Nachdem die Passivierung getrocknet ist, können die entstandenen Kammern mit Elektrolytflüssigkeit geflutet werden.

Abbildung 5.1 zeigt einen Querschnitt des hergestellten Schichtaufbaus. An ihm lässt sich der gewünschte Ladungsträgerfluss wie folgt beschreiben: In der Abbildung sind beide Farbstoffsolarzellen oberhalb der Siliziumzelle dargestellt. Die Farbstoffsolarzelle auf der linken Seite der Abbildung generiert Ladungsträger. Der positive Anteil sammelt sich an der Gegenelektrode der linken Zelle. Von dort aus gelangen sie aufgrund der Isolationsschicht nicht zur Siliziumzelle sondern werden über den leitfähigen Kleber zum negativen Pol der rechten Farbstoffsolarzelle weitergeleitet. Dort werden weitere Ladungsträger durch den Farbstoff generiert und der positive Anteil über das Elektrolyt-Katalysatorsystem an die Rückseite der Siliziumzelle weitergegeben. Dadurch, dass die Ladungsträger zunächst den Umweg durch die zweite Zelle nehmen, entsteht eine Reihenschaltung, durch die die abgegebene Spannung verdoppelt wird.

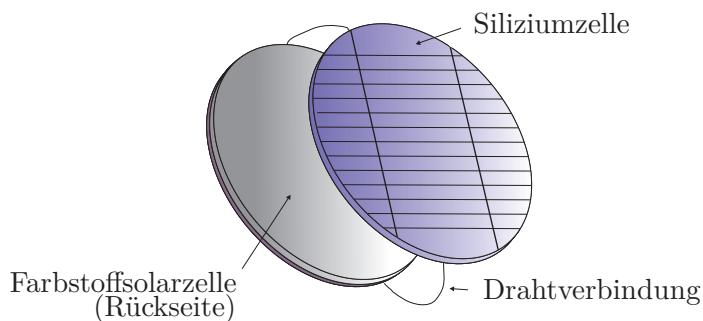


Abbildung 5.2: Hybride Verbindung einer Farbstoff- und Siliziumsolarzelle.

Analog zum Aufbau mit einer einzigen Farbstoffsolarzelle entsteht auch hier in der Mitte der Tandemzelle ein gemeinsamer Pluspol der beiden Zellentypen. Die negativen Pole werden wieder über eine separate Drahtverbindung miteinander verbunden. Auch für diesen Aufbau werden die Messergebnisse in Kapitel 5.1.2 dargestellt und diskutiert.

Der hybride Aufbau ist im Vergleich einfacher zu realisieren, da hierbei, wie in Abbildung 5.2 gezeigt, beide Zellentypen separat gefertigt und erst im Anschluss elektrisch miteinander verbunden werden. Des Weiteren ist es möglich, schon bestehende und aufgestellte Solarpanels aus Siliziumzellen rückseitig mit Farbstoffsolarzellen nachzurüsten. Für das strukturelle Design der Farbstoffsolarzellen stehen hierfür grundsätzlich die Aufbau- und Integrationsmöglichkeiten zur Verfügung, die bereits in Kapitel 3 beschrieben wurden. Durch kostensparende Optimierungsschritte im Herstellungsprozess, wie in Kapitel 4 dargestellt, ist es grundsätzlich möglich, auch den reflektierten Strahlungsanteil des Sonnenlichtes wirtschaftlich nutzbar zu machen, der auf die Rückseite aufgestellter Panels trifft. Für die Nachrüstung mit Farbstoffsolarzellen ist es von Vorteil, dass die Herstellung der Zellen auf flexiblen Foliensubstraten erfolgen kann, was eine passgenaue Integration möglich macht.

5.1.2 Messwerte

In Tabelle 5.1 werden noch mal abschließend die Leerlaufspannungen und die Kurzschlussströme der in diesem Kapitel vorgestellten Solarzellen zusammengefasst. Die Werte wurden in diesem Fall nicht unter einem Solarsimulator mit AM 1,5 Filter aufgenommen sondern unter realen Bedingungen im Freien. Da die Messungen am einem wolkenlosen Tag um die Mittagszeit aufgenommen wurden, konnte während der Messungen eine Lichtstärke von 132.000 lux verzeichnet werden.

Zuerst wurde die Farbstoffsolarzelle untersucht, die auf einem FTO-Glassubstrat direkt auf die Unterseite der Siliziumzelle integriert wurde. Dabei wurde die So-

	U_{OV} [mV]	I_{SC} [mA]
Farbstoffsolarzelle auf Glas-Substrat	489	5,5
Farbstoffsolarzelle auf Folien-Substrat	480	1,1
Farbstoffsolarzelle auf Folien-Substrat nach 45 min UV-Behandlung	525	4
Reihenschaltung von Farbstoffsolarzellen auf Folie	1180	1,5
Siliziumzelle	530	430

Tabelle 5.1: Messwerte der verschiedenen Zellen unter normaler Sonneneinstrahlung (132.000 lux), Probengröße: 66 cm².

larzelle direktem Sonnenlicht ausgesetzt. Die Werte wurden nicht im Schattenbereich der Siliziumzelle aufgenommen. Die Leerlaufspannung beträgt bei dieser Zelle, wie auch bei der Zelle auf Foliensubstrat, um die 480 mV. Der Kurzschlussstrom ist mit 5,5 mA allerdings 5 mal so groß, da die Glassubstrate bei 450 °C gesintert wurden, was die Schichtqualität der TiO₂-Nanopartikel stark verbessert hat. Durch die Behandlung mit UV-Licht konnte aber auch mit der Zelle auf Foliensubstrat ein höherer Kurzschlussstrom von 4 mA erreicht werden, so dass auch hier gezeigt werden konnte, dass die Behandlung mit UV-Licht eine effiziente Alternative zur klassischen Hochtemperatur-Sinterung darstellt. Die Leerlaufspannung wurde durch die Bestrahlung der Nanopartikel ebenfalls auf 525 mV erhöht.

Die Messergebnisse der in Reihe geschalteten Farbstoffsolarzellen werden ebenso in Tabelle 5.1 aufgelistet. Es ist erkennbar, dass die Leerlaufspannung der in Reihe geschalteten Zellen sich mit 1180 mV unter realen Bedingungen fast verdoppelt und es damit möglich ist, die Leerlaufspannung der farbstoffsensibilisierten Solarzellen an die Leerlaufspannung von Siliziumzellen beliebig anzulegen. Der Kurzschlussstrom liegt bei diesen Zellen im Bereich von 1...2 mA.

Zu Vergleichszwecken wurde auch die verwendete Siliziumzelle vermessen. Hier kann festgehalten werden, dass die Leerlaufspannung der Siliziumzelle fast genau der Leerlaufspannung der optimierten Farbstoffsolarzelle auf Foliensubstrat entspricht. Allerdings zeigt sich bei der Messung des Kurzschlussstroms, dass die Siliziumzelle weiterhin einen großen technischen Vorsprung besitzt. Der Wert liegt hier bei 430 mA.

5.2 Die Farbstoffsolarzelle als Kippsensor

Ein weiterer Anwendungsbereich für farbstoffsensibilisierte Solarzellen stellt die Sensorik dar. In diesem Bereich kann auf jede Art von Leistungsoptimierung verzichtet werden, da die Farbstoffsolarzelle in fast jeder Bauart und Größe eine lichtsensitive Leerlaufspannung von bis zu 400 mV bereitstellt. Selbst bei diffusen Lichtverhältnissen kann die Solarzelle verlässlich als Lichtsensor eingesetzt werden. Darüber hinaus bietet sie alle Vorteile, die auch bei ihrer eigentlichen Funktion als Energielieferant zum Tragen kommen. Dazu gehören die einfache und kostengünstige Herstellung und die Möglichkeit, die Zelle flexibel auf Foliensubstrate zu integrieren. Des Weiteren besteht die Option, die Zelle als Designelement einzusetzen, da durch verschiedenfarbige Zusätze im Farbstoff und durch die freiwillbare Formgebung der Zelle ein großer kreativer Freiraum geboten wird.

In der Vergangenheit wurde bereits im Rahmen mehrerer Forschungsprojekte des Fraunhofer Instituts IPM in Kooperation mit der EADS Deutschland GmbH an der Entwicklung von Lichtsensoren, basierend auf Farbstoffsolarzellen, geforscht [SBWB08]. Die Bemühungen, die Zellen als Sensorelement einzusetzen, konzentrieren sich hierbei auf den Transport- und Logistikbereich.

Um am Markt wirtschaftlich und konkurrenzfähig agieren zu können, müssen Unternehmen stets die Einhaltung ihrer eigenen Qualitätsanforderungen überprüfen. Da dies auf den Transportwegen zum Kunden besonders schwierig ist, kommt immer mehr Sensorik zum Einsatz, die die Ware während des Transportes überwacht.

Das Konzept, das am Fraunhofer Institut erprobt wird, ist genau diesem Bereich zugeordnet. Hierbei wird die Farbstoffsolarzelle als Lichtsensor zusammen mit einem Kondensator integriert. Trifft Licht auf das lichtsensitive Bauelement, wird die erzeugte Energie als Information in der Kapazität gespeichert. So kann durch den Aufbau nachgewiesen werden, dass ein Paket oder Container geöffnet wurde. Diese Information ist insbesondere bei Gütern von Bedeutung, die vertraulich behandelt werden sollen oder sehr empfindlich auf Temperaturschwankungen oder Licht reagieren.

In dieser Arbeit wird die Anwendung der Farbstoffsolarzelle als Sensorelement weitergeführt. Dazu wird der Funktionsumfang der Sensorzelle um die Fähigkeit erweitert, Kippvorgänge während des Transportes zu erkennen und zu speichern. Auch diese Funktion ist im Bereich der Transportüberwachung gefragt, da einige Waren ab einem bestimmten Neigungswinkel beschädigt werden können.

Bisher kann im Low-Cost Bereich eine Art Aufkleber verwendet werden, der zu Transportbeginn auf den Karton angebracht wird. Auf diesem Aufkleber befindet

sich eine Kunststoffstruktur mit Hohlräumen. In die Hohlräume dieser Struktur werden unmagnetische Kugeln gegeben, die bei einem Kippvorgang unwiderruflich in bestimmte Bereiche dieser Struktur gelangen. Die Bereiche sind zusätzlich mit einem Anzeigefeld hinterlegt. Um Manipulationen entgegenzuwirken, können die Kugeln nicht durch ein Rückwärtshandling oder durch einen Magneten wieder in den Ursprungszustand zurückgebracht werden. Des Weiteren werden die Aufkleber mit einer einmaligen Seriennummer versehen. Die Kosten für so ein Element liegen zwischen 23 und 25 Euro.

Neben den hohen Kosten besitzen diese Systeme den Nachteil, dass sie beim Wareneingang einzeln von einem Mitarbeiter optisch kontrolliert werden müssen. Unter Berücksichtigung des stetig wachsenden Warenaufkommens wäre es wünschenswert, dass die Information über eine mögliche Beschädigung der Ware automatisch und drahtlos übermittelt wird. Hierfür würden sich sogenannte RFID¹-TAGs (Funketiketten) eignen. Diese TAGs lassen sich ebenfalls kostengünstig als Aufkleber auf Transportgüter anbringen. Hier entsteht wiederum der Nachteil, dass eine hohe Anzahl von TAGs ein aufwendiges Multiplex-Verfahren benötigt, das in der Lage ist, eine Vielzahl von Funketiketten zu verwalten. Raum-, Zeit- und Frequenz-Multiplex-Verfahren sind allerdings aufwendig und die Datenblätter nicht in allen Einzelheiten zugänglich.

An dieser Stelle bietet die Farbstoffsolarzelle gleich mehrere Anknüpfungspunkte. Da die Zelle nur mit Elektrolytflüssigkeit funktioniert, lässt sich durch die dosierte Zugabe des Elektrolyten in Neigungs- bzw. Kipp-Situationen ein solcher Vorgang erkennen. Des Weiteren wird von der Zelle auch bei diffusem Licht ein elektrisches Spannungssignal verlässlich erzeugt, das wiederum von einem Mikrocontroller ausgewertet werden kann. Aufgrund der Auswertung dieses Signals kann im Anschluss ein RFID-Transponder-Element angesteuert werden. Über eine Antenne ist es möglich, die Seriennummer des Transponders an ein Lesegerät zu übertragen. Damit ist die einzelne Sichtkontrolle aller Waren hinfällig.

Aufwendige Multiplex-Verfahren werden bei der Verwendung einer Farbstoffsolarzelle als Sensorelement ebenfalls nicht benötigt. Dadurch, dass die Zelle nur in Verbindung mit Licht die Information über eine aktuelle oder vergangene Kipp-Situation weitergibt, kann jedes Sensorelement durch Dunkelheit deaktiviert werden.

Im Folgenden wird der Aufbau eines Prototyps beschrieben, der die grundlegenden Funktionen der Farbstoffsolarzelle als Sensorelement wiederspiegelt. Für die Front- und Gegenelektrode werden nur kleine ITO-Glassubstrate verwendet. Die aktive Fläche der Solarzelle liegt bei diesen Gläsern bei etwa 2 cm^2 . Diese Fläche reicht bereits aus, um eine Farbstoffsolarzelle als Sensor zu betreiben. Ohne weitere Optimierungsschritte wird die Frontelektrode mit gefärbten Titandioxid-

¹Radio Frequency IDentification

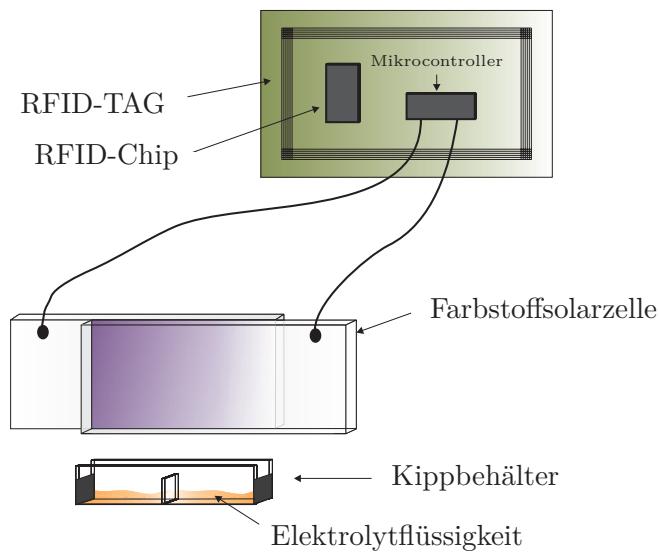


Abbildung 5.3: Aufbau des Kippsensors mit Farbstoffsolarzelle.

Nanopartikeln versehen. Die Gegenelektrode wird mit dem Katalysator Graphit besprüht.

Das Messprinzip, durch das die Solarzelle erst ein Kippsensor wird, beruht auf der dosierten Zugabe von Elektrolytflüssigkeit. Dazu wird der Aufbau aus Abbildung 5.3 verwendet. Wie in der Darstellung gezeigt, werden die beiden präparierten Elektroden zusammengelegt und an einer Seite mit zwei getrennten Kammern versehen. Der Kippbehälter besteht bei diesem Prototypen aus Plexiglas. Die Kammern werden mit dem Elektrolyten gefüllt und zur Solarzelle hin abgedichtet.

In diesem Zustand kann die Farbstoffsolarzelle bei Lichteinfall noch keine Spannung erzeugen, da die Elektrolytflüssigkeit keinen Kontakt zu den Nanopartikeln hat. Wird die Zelle dagegen gekippt, benetzt die Flüssigkeit die Unterseite des Sensorelements. Aufgrund der wirkenden Kapillarkräfte zwischen den Elektroden wird die Elektrolytflüssigkeit im Anschluss, innerhalb von Sekunden, vollständig bis zur Sättigung der Nanopartikel-Schicht aufgesogen. Dadurch ist in der Farbstoffsolarzelle die Information gespeichert, dass der gesamte Aufbau einen bestimmten Kippwinkel überschritten hat. Um diese Information auslesen zu können, muss die Zelle als zweites Kriterium noch einer Lichtquelle ausgesetzt werden. Erst nach der Erfüllung dieses zweiten Kriteriums wird die Wirkkette weitergeführt und die Information liegt als Gleichspannung an der Zelle an.

Das elektrische Signal kann nun in einem Spannungskomparator eines Mikrocontrollers weiterverarbeitet werden. Hat die Spannung einen vorab eingestellten Wert erreicht, wird ein Signal an einen RFID-Transponderchip gesendet. Die Seriennummer des Transponderchips kann danach von einem Lesegerät ausgelesen

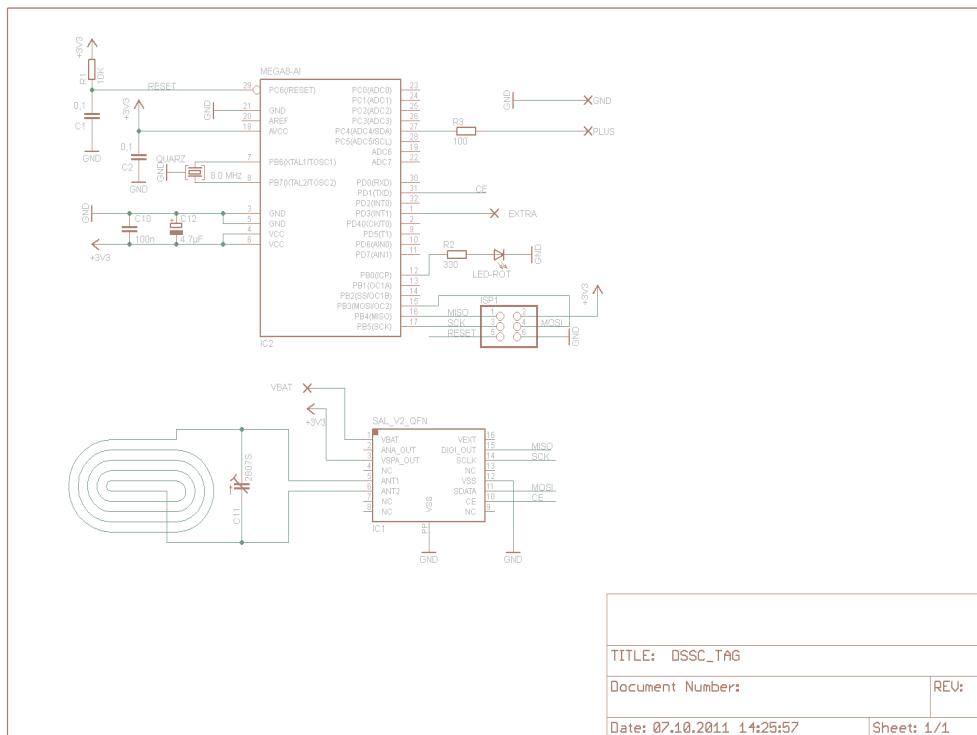


Abbildung 5.4: Schaltplan des RFID-TAGs für den Kippsensor.

werden, immer unter der Voraussetzung, dass Licht auf das Sensorelement fällt. Damit ist eine natürliche Selektionsmöglichkeit mehrerer Transponder gegeben.

Abbildung 5.4 zeigt den Schaltplan für die Auswerte-Elektronik des Sensorsignals. Nach der Erstellung des zugehörigen Platinenlayouts, wie es in Abbildung 5.5 zu sehen ist, werden sämtliche Bauteile auf eine Platine gelötet und der Mikrokontroller mit den gewünschten Funktionen programmiert.

Um die Systemfunktionen zu verifizieren, werden mit einem Oszilloskop die Signalverläufe der Kommunikation zwischen Mikrokontroller und RFID-Transponder aufgezeichnet. In Abbildung 5.6 ist das Aktivierungs-Kommando des Mikrokontrollers dargestellt.

Die folgenden Abbildungen 5.7 bis 5.9 zeigen Fotoaufnahmen des Sensorsystems. In Abbildung 5.7 sind die Kammern des Kippsensors noch ungefüllt und die Zelle ist deaktiviert. Abbildung 5.8 zeigt den Sensor nachdem er in einem kleinen Winkel gekippt wurde. Es ist erkennbar, dass hier nur ein begrenzter Teil der Nanopartikel-Schicht mit dem Elektrolyten durchtränkt ist. Da in diesem Fall auch die Stromausbeute geringer ausfällt, lässt sich evtl. in zukünftigen Prototypen über die Stromstärke eine Aussage zum genauen Kippwinkel ableiten.

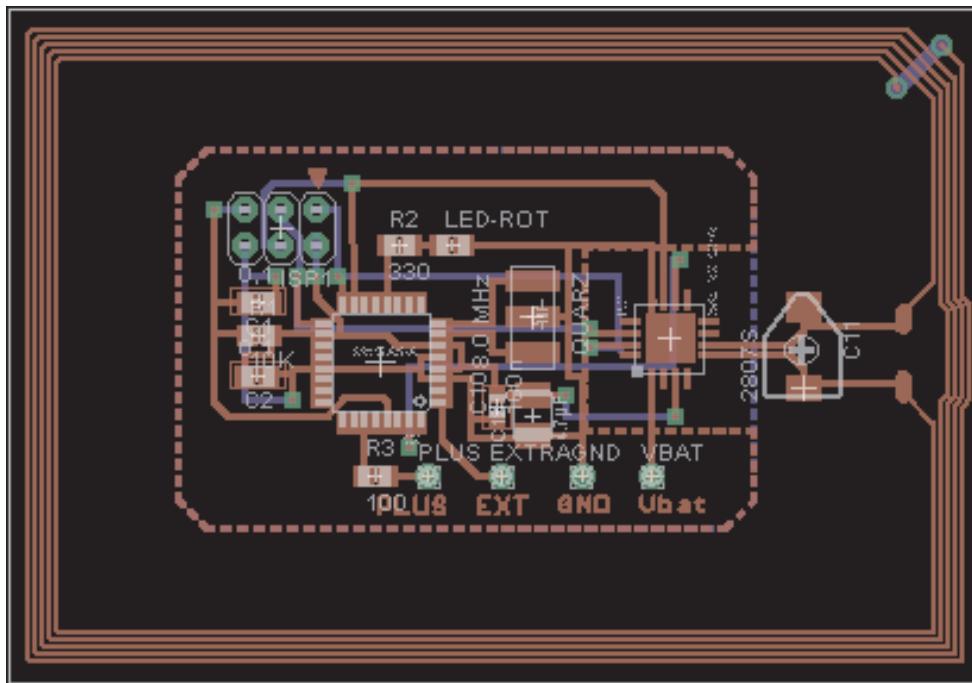


Abbildung 5.5: Platinenlayout des RFID-TAGs für den Kippsensor.

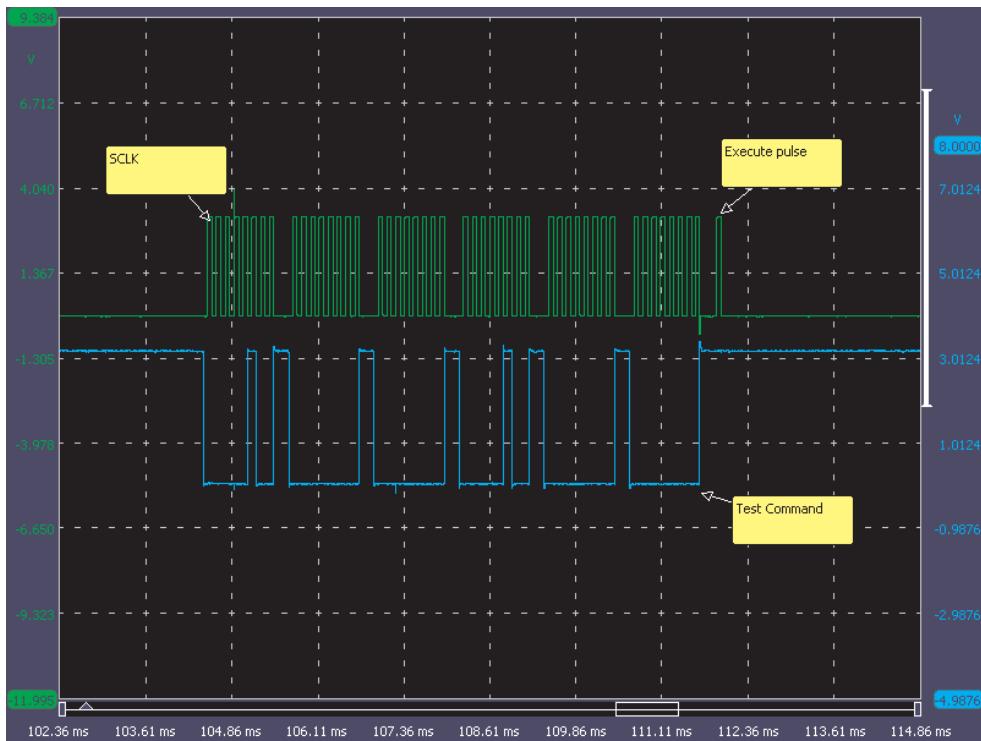


Abbildung 5.6: Signalverläufe der Tag-Kommunikation.



Abbildung 5.7: Bild des Sensorsystems mit RFID-Platine.

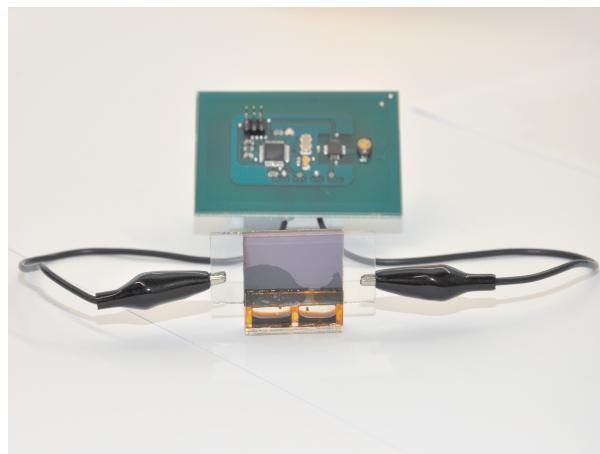


Abbildung 5.8: Farbstoffsolarzelle nach Kippversuch bei kleinem Winkel.

In Abbildung 5.9 ist die Farbstoff-Sensorzelle in einem großen Kippwinkel zu sehen. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass sich die Farbstoffsolarzelle als Sensorelement, wie auch das RFID-TAG auf Foliensubstraten herstellen lassen. Damit ergibt sich für die Farbstoffsolarzelle ein ganz neues Anwendungsfeld: Der Bereich der kostengünstigen Wegwerf-Elektronik. Unabhängig davon, ob die Zelle als Lichtsensor oder in einer erweiterten Funktion als Kipp- oder Neigungssensor eingesetzt wird, bietet sie aufgrund ihrer kostengünstigen und einfachen Herstellung im Vergleich zu silizium-basierenden Systemen viele Vorteile. Insbesondere ihre Sensitivität bei geringem Lichteinfall ist hierbei hervorzuheben. Die geringe Leistungsabgabe und kurze Haltbarkeit der Zellen rücken dagegen beim Einsatz als Wegwerf-Sensorelement in den Hintergrund.

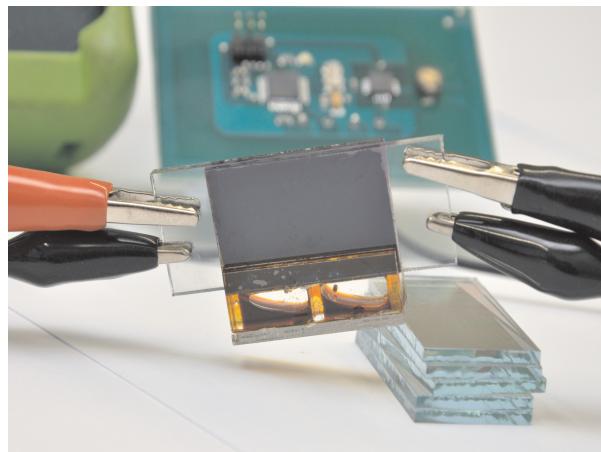


Abbildung 5.9: Vollständig geflutete Farbstoffsolarzelle.

5.3 Zusammenfassung und Ergebnisse

Im vorangegangenen Kapitel wurden verschiedene Anwendungsmöglichkeiten aufgezeigt, die für die Farbstoffsolarzelle bereits im jetzigen Entwicklungsstadium in Frage kommen würden.

Die Kombination der Farbstoffsolarzelle mit herkömmlichen Siliziumzellen stellt so eine Anwendungsmöglichkeit dar. Die Erstellung einer Tandemzelle hat zum Ziel, die Vorteile beider Technologien nutzen zu können. Versuche haben gezeigt, dass es möglich ist, beide Zellen monolithisch Schicht für Schicht oder separat in hybrider Bauweise zu verbinden. Die hybride Verbindung eignet sich besonders, um bereits bestehende Solarpanels nachträglich mit Farbstoffsolarzellen auszurüsten.

In beiden Fällen werden die Farbstoffsolarzellen rückseitig an die Siliziumzellen angebracht, um vor allem den reflektierten Strahlungsanteil der Sonne wirtschaftlich nutzen zu können. Beide Zellentypen wurden hierfür parallel geschaltet und tragen somit gemeinsam zur Stromerzeugung bei. Die Spannungs-Anpassung bei der Systeme wird über die Reihenverschaltung von farbstoffsensibilisierten Solarzellen realisiert.

Ein neues Anwendungsfeld für die Farbstoffsolarzelle stellt der Bereich der Wegwerf-Elektronik dar. In diesem Zusammenhang wird die Zelle als Sensorelement verwendet. Der in diesem Kapitel vorgestellte Aufbau kann als Kippsensor eingesetzt werden, indem die Elektrolytflüssigkeit zunächst in einem Kammersystem unterhalb der Zelle untergebracht wird. Der Elektrolyt gelangt erst dann durch Kapillarkräfte in die Zelle, wenn der Sensor geneigt wird.

Da auf Foliensubstrat hergestellte Farbstoffsolarzellen flexibel, kostengünstig und einfach hergestellt werden können und bereits bei diffusen Lichtverhältnissen eine genügend große Spannung bereitstellen, sind sie als Sensorelemente besonders geeignet. Nachteile, wie der geringe Wirkungsgrad und die im Vergleich zur Siliziumzelle kurze Lebensdauer, fallen bei der Herstellung von Wegwerf-Elektronik weniger ins Gewicht. Des Weiteren können in Verbindung mit anderen Technologien, wie RFID-Funketiketten, neue Funktionalitäten für farbstoffsensibilisierte Sensorzellen gefunden werden. Der in diesem Kapitel vorgestellte Kippsensor soll einen Denkanstoß in diese Richtung liefern.

6

Zusammenfassung und Ausblick

6.1 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden anfangs diverse Integrationsmöglichkeiten farbstoffsensibilisierter Solarzellen diskutiert. Es konnte gezeigt werden, dass sich die Zellen, nach entsprechender Prozessanpassung, in Oberflächentechnologie auf einen Siliziumträger aufbringen lassen. Damit können sie als Energielieferant oder Lichtsensor monolithisch zusammen mit anderen Bauelementen auf nur einem Chip integriert werden. Zu diesem Zweck wurden Elektroden aus Titan als Interdigitalstrukturen aufgebaut. Durch die Silizidierung der Elektrodenstrukturen in einem RTA-Verfahren konnte der Innenwiderstand der Farbstoffsolarzelle reduziert werden.

Des Weiteren wurden die Zellen auf ITO-Foliensubstrate aufgebracht. Dadurch erhalten sie eine hohe Flexibilität und Integrationsvielfalt. Um die Ausgangsspannung zu erhöhen, wurden die Solarzellen in Reihe geschaltet. Die einzelnen Funktionsschichten sind zu diesem Zweck in der beschriebenen Anordnung überlappend auf die jeweilige Nachbarzelle aufgebracht worden. In einer weiteren Variante erfolgte die Integration der Reihenschaltungen auf zwei separaten ITO-Folien. Bei der Zusammensetzung der Folien wurden die Front- und Gegenelektroden entweder nebeneinander oder alternierend zueinander angeordnet.

Die Versuchsreihen ließen den Schluss zu, dass sich Farbstoffsolarzellen beliebig integrieren lassen und dabei durch unterschiedliche Form- und Farbgebungen sehr viel Freiheit im Design geben. Dabei erzeugen sie jeweils eine lichtsensitive Leerlaufspannung im Bereich von 300 bis 400 mV. Allerdings ist die Stromausbeute sehr gering. Messungen konnten lediglich Ströme im μA -Bereich feststellen. Der Grund für den geringen Kurzschlussstrom und Wirkungsgrad liegt in dem sehr hohen Innenwiderstand der Zelle. Durch die verschiedenen Materialien müssen Ladungsträger eine Vielzahl von Grenzschichten überwinden, ohne vorher zu re-

kombinieren. Des Weiteren nimmt der Wirkungsgrad schon ab einer Zellengröße von 1 cm^2 rapide ab, da der Flächenwiderstand der Elektroden deutlich ansteigt.

Dennoch wurde im Rahmen dieser Arbeit an der bisher verwendeten Zellengröße festgehalten sowie der kostengünstige Farbstoff aus natürlichem Hibiskusextrakt weiterverwendet, um den Zellen nicht einen wichtigen Vorteil zu nehmen. Denn im Vergleich zu herkömmlichen Siliziumzellen bieten Farbstoffsolarzellen ein sehr gutes Verhältnis zwischen Aufwand, Kosten und Energieausbeute.

Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit vielmehr versucht, kostenreduzierende Lösungen zu finden, die den Ladungsträgerfluss innerhalb der Zelle verbessern. So konnte durch die Anwendung von gepulsten und ungepulsten UV-Strahlen die Schichtqualität der TiO_2 -Nanopartikel deutlich gesteigert werden. Damit wurde eine effiziente Alternative zur Hochtemperatur-Sinterung gefunden, die bei temperaturempfindlichen Foliensubstraten nicht angewendet werden kann. Da die Folien für UV-Strahlen transparent sind, wird ihre Struktur bei diesem Prozess nicht angegriffen. Eine Behandlungsdauer von 4 Stunden hat sich hierbei als optimal erwiesen.

Eine weitere Optimierung stellte die Zwischenschicht aus Titan dar. Sie wurde in einer Dicke von 7 nm auf die ITO-Frontelektrode gesputtert und hat den Ladungsträgerübergang, in ähnlicher Form wie die UV-Belichtung, deutlich verbessert. Weiterhin konnte nachgewiesen werden, dass Carbon-Nanotubes als Katalysatormaterial ebenfalls einen positiven Effekt auf die Zellenperformance ausüben.

Insgesamt konnte die Ausgangsleistung der Zelle auf das 10-fache gesteigert werden, ohne der Farbstoffsolarzelle ihren Low-Cost Charakter zu nehmen.

Abschließend wurden noch einige mögliche Anwendungsfelder vorgestellt, die für die Farbstoffsolarzelle zukünftig in Frage kommen könnten. In diesem Zusammenhang wäre es denkbar, herkömmliche Solarpanels aus Siliziumzellen rückseitig mit Farbstoffsolarzellen auszustatten. Dadurch könnte der vom Untergrund reflektierte Strahlungsanteil der Sonnenstrahlen wirtschaftlich nutzbar gemacht werden.

Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass sich die Farbstoffsolarzelle als Sensor-element eignet. In diesem Fall wurde die Zelle als Kippsensor realisiert, indem unter der Zelle zwei separate Kammern mit Elektrolytflüssigkeit installiert wurden. Ab einem bestimmten Kippwinkel gelangte der Elektrolyt in die Zelle und es wurde ein Spannungssignal erzeugt, das von einem Mikrokontroller ausgewertet werden konnte. Über einen RFID-Transponder wurde diese Information drahtlos ausgewertet. Da die Zelle nur bei Lichteinfall reagiert, bietet sie auf diese Weise gleich eine passende Selektionsmöglichkeit für mehrere Transponder im Feld. Auf aufwendige Multiplex-Verfahren kann somit verzichtet werden.

6.2 Ausblick

Damit die Farbstoffsolarzelle als eine ernstzunehmende Alternative oder Ergänzung zur herkömmlichen Siliziumzelle angesehen werden kann, müssten noch weitere Optimierungsschritte entwickelt werden, die den Wirkungsgrad deutlich anheben. Dabei sollte allerdings der kostengünstige, einfache und umweltverträgliche Charakter der Farbstoffsolarzelle nicht außer Acht gelassen werden.

Im Prinzip wäre es denkbar, dass farbstoffsensibilisierte Solarzellen in ihrer nächsten Entwicklungsstufe im Rolle-zu-Rolle-Verfahren auf Folie hergestellt werden und als bunte Designelemente einen Platz in Innenräumen finden.

In einem übernächsten Entwicklungsschritt wäre es ebenfalls vorstellbar, dass die Funktionsschichten der Farbstoffsolarzelle direkt aus der Sprühdose auf jede Art von Oberfläche aufgebracht werden können. Damit wäre die Zeit der großflächigen Dachkonstruktionen aus Siliziumzellen vorbei.

Ob als Solarzelle oder als Sensorelement im Bereich der Weg-Werf-Elektronik, die Farbstoffsolarzelle bleibt sicher auch in Zukunft ein interessantes Forschungsthema.

Literaturverzeichnis

- [ABS⁺91] ADESIDA, I., D.G. BALLEGEER, J.W. SEO, A. KETTERSON, H. CHANG und K.Y. CHENG: *Etching of indium tin oxide in methane/hydrogen plasmas.* J. Vac. Sci. Technol. B, 9, 6, 1991.
- [AFM⁺11] ANGELIS, F. DE, S. FANTACCI, E. MOSCONI, M.K. NAZERUD-DIN und M. GRÄTZEL: *Absorption Spectra and Excited State Energy Levels of the N719 Dye on TiO₂ in Dye-Sensitized Solar Cell Models.* J. Phys. Chem. C, 115, 8825-8831, 2011.
- [Ald13] ALDRICH: <http://www.sigmaaldrich.com>, Dezember 2013.
- [APW⁺11] ARMEL, V., J.M. PRINGLE, P. WAGNER, M. FORSYTH, D. OF-FICER und D.R. MACFARLANEA: *Porphyrin dye-sensitised solar cells utilising a solid-state electrolyte.* Chem. Commun., 47, 9327-9329, 2011.
- [Bar47] BARDEEN, J. *Phys. Rev.* 71 (10), 717, 1947.
- [BBK03] BYRANVAND, M.M., M.H. BAZARGAN und A.N. KHARAT: *Performance Variation of Nanostructure Dye Sensitized Solar Cells With Sputtered Gold And Sprayed Graphite Counter Electrodes.* Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 5, 3, 587-592, 2003.
- [BFG12] BAO, N., X. FENG und C.A. GRIMES: *Self-Organized One-Dimensional TiO₂ Nanotube/Nanowire Array Films for Use in Excitonic Solar Cells: A Review.* Journal of Nanotechnology, 2012.
- [BGH11] BOSCHLOO, G., E.A. GIBSON und A. HAGFELDT: *Photomodulated Voltammetry of Iodide/Triiodide Redox Electrolytes and Its Relevance to Dye-Sensitized Solar Cells.* J. Phys. Chem. Lett., 2,

- 3016-3020, 2011.
- [BH09] BOSCHLOO, G. und A. HAGFELDT: *Characteristics of the Iodide/Triiodide Redox Mediator in Dye-Sensitized Solar Cells.* Accounts of Chemical Research, 42, 11, 1819-1826, 2009.
- [BHSW96] BURFEINDT, B., T. HANNAPPEL, W. STORCK und F. WILLIG: *Measurement of Temperature-Independent Femtosecond Interfacial Electron Transfer from an Anchored Molecular Electron Donor to a Semiconductor as Acceptor.* J. Phys. Chem., 100, 16463-16465, 1996.
- [BKKK97] BAE, J.H., D. KIM, Y.I. KIM und K. KIM: *Photoinduced Electron Transfer from Excited Ruthenium Complexes at Nanocrystalline TiO₂ Electrodes.* Bull. Korean Chem. Soc., 18, 6, 567-572, 1997.
- [Blo07] BLOCK, T.: *UHV-Lithographiemethoden zur Herstellung und Charakterisierung von metallischen Nanosystemen.* Doktorarbeit, Universität Hannover, 2007.
- [Cha13] CHAPMANN, D.L. *Phil. Mag.* 25 (6), 457, 1913.
- [Che05] CHEN, L.J.: *Metal Silicides: An Integral Part of Microelectronics.* JOM, 2005.
- [CLC⁺10] CHEN, J., K. LIU, C. CHEN, C. LIN, K. HUANG, Y. LAI, C. WU, K. LIN und K. HO: *Efficient Gel-Type Electrolyte with Bismaleimide via In Situ Low Temperature Polymerization in Dye-Sensitized Solar Cells.* Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 48, 4950-4957, 2010.
- [COMS96] CAO, F., G. OSKAM, G.J. MEYER und P.C. SEARSON: *Electron Transport in Porous Nanocrystalline TiO₂ Photoelectrochemical Cells.* J. Phys. Chem., 100, 17021-17027, 1996.
- [CSGZ97] CHEREPY, N.J., G.P. SMESTAD, M. GRÄTZEL und J.Z. ZHANG: *Ultrafast Electron Injection: Implications for a Photoelectrochemical Cell Utilizing an Anthocyanin Dye-Sensitized TiO₂ Nanocrystalline Electrode.* J. Phys. Chem. B, 101, 9342-9351, 1997.
- [DCPT10] DUANGKAEW, P., A. CHINDADUANG, S. PORNTHEERAPHAT und G. TUMCHARERN: *Role of Gold on Catalytic Platinum Layer of Dye-Sensitized Solar Cell.* 10th IEEE International Conference on Nanotechnology, Korea, 2010.
- [Die03] DIEBOLD, U.: *The surface science of titanium dioxide.* Surface Science Reports, 48, 53, 2003.

- [DIP⁺97] DLOCZIK, L., O. ILEPEAMA, L.M. PETER, E.A. PONOMAREV, G. REDMOND, N.J. SHAW und I. UHLENDORF: *Dynamic Response of Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells: Characterization by Intensity-Modulated Photocurrent Spectroscopy*. J. Phys. Chem. B, 101, 10281-10289, 1997.
- [DJH68] DANÉ, L.M., L.J.J. JANSEN und J.G. HOOGLAND: *The Iodine/Iodide Redox Couple at a Platinium Electrode*. Electrochimica Acta., 13, 507-518, 1968.
- [EAF⁺98] ELLINGSON, R.J., J.B. ASBURY, S. FERRERE, H.N. GHOSH, J.R. SPRAGUE, T. LIAN und A.J. NOZIK: *Dynamics of Electron Injection in Nanocrystalline Titanium Dioxide Films Sensitized with [Ru(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine)₂(NCS)₂] by Infrared Transient Absorption*. J. Phys. Chem. B, 102, 6455-6458, 1998.
- [FDQ⁺12] FUZHI, H., C. DEHONG, L. QI, C.A. RACHEL und C. YI-BING: *Construction of nanostructured electrodes on flexible substrates using pre-treated building blocks*. Applied Physics Letters, 100, 123102, 2012.
- [FGP⁺99] FRANCO, G., J. GEHRING, L.M. PETER, E.A. PONOMAREV und I. UHLENDORF: *Frequency-Resolved Optical Detection of Photo-injected Electrons in Dye-Sensitized Nanocrystalline Photovoltaic Cells*. J. Phys. Chem. B, 103, 692-698, 1999.
- [FKvdL04] FRANK, A.J., N. KOPIDAKIS und J. VAN DE LAGEMAAT: *Electrons in nanostructured TiO₂ solar cells: transport, recombination and photovoltaic properties*. Coordination Chemistry Reviews 248, 1165-1179, 2004.
- [FZF⁺12] FENG, X., K. ZHU, A.J. FRANK, C.A. GRIMES und T.E. MALLOUK: *Rapid Charge Transport in Dye-Sensitized Solar Cells Made from Vertically Aligned Single-Crystal Rutile TiO₂ Nanowires*. Angew. Chem., 124, 2781-2784, 2012.
- [Ger60] GERISCHER, H. *Z. Phys. Chem. N. F.* 26, 223, 1960.
- [Ger61] GERISCHER, H. *Z. Phys. Chem. N. F.* 27, 48, 1961.
- [Ger70] GERISCHER, H. *Physical Chemistry - An Advanced Treatise (Academic Press, New York)*, 9, 1970.
- [GMBRT68] GERISCHER, H., M.E. MICHEL-BEYERLE, F. REBENTROST und H. TRIBUTSCH: *Sensitization of Charge Injection Into Semiconductors With Large Band Gap*. Electrochimica Acta., 13, 1509-1515, 1968.

- [GMT⁺13] GOKILAMANI, N., N. MUTHUKUMARASAMY, M. THAMBIDURAI, A. RANJITHA und D. VELAUTHAPILLAI: *Utilization of natural anthocyanin pigments as photosensitizers for dye-sensitized solar cells.* J Sol-Gel Sci Technol, 2013.
- [Gou10] GOUY, A. *J. phys.* 9 (4), 457, 1910.
- [Grä94] GRÄTZEL, M.: *Nanocrystalline Ceramic Films for Efficient Conversion of Light into Electricity.* Journal of Sol Gel Science and Technology, 2, 673-677, 1994.
- [Grä03] GRÄTZEL, M.: *Dye-sensitized solar cells.* Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 4, 145-153, 2003.
- [Grä04] GRÄTZEL, M.: *Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells.* Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 164, 3-14, 2004.
- [HAN12] HIRAHARA, N., B. ONWONA AGYEMAN und M. NAKAO: *Preparation of Al-doped ZnO thin films as transparent conductive substrate in dye-sensitized solar cell.* Thin Solid Films 520, 2123-2127, 2012.
- [Hei57] HEINISCH, H.K.: *Rectifying Semiconductor Contacts.* (Clarendon, Oxford), 1957.
- [Hel79] HELMHOLTZ, H.: *Studien über elektrische Grenzschichten.* Annalen der Physik und Chemie, 7, 337, 1879.
- [HG95] HAGFELDT, A. und M. GRÄTZEL: *Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems.* Chem. Rev., 95, 49-68, 1995.
- [Hil04] HILLERINGMANN, U.: *Silizium-Halbleitertechnologie.* Teubner Verlag, 4 Auflage, 2004.
- [HMK⁺07] HAGBERG, D.P., T. MARINADO, K.M. KARLSSON, K. NONOMURA, P. QIN, G. BOSCHLOO, T. BRINCK, A. HAGFELDT und L. SUN: *Tuning the HOMO and LUMO Energy Levels of Organic Chromophores for Dye Sensitized Solar Cells.* J. Org. Chem., 72, 9550-9556, 2007.
- [HS98] HILGENDORFF, M. und V. SUNDSTRÖM: *Dynamics of Electron Injection and Recombination of Dye-Sensitized TiO₂ Particles.* J. Phys. Chem. B, 102, 10505-10514, 1998.
- [HSN⁺97] HUANG, S.Y., G. SCHLICHTHÖRL, A.J. NOZIK, M. GRÄTZEL und A.J. FRANK: *Charge Recombination in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells.* J. Phys. Chem. B, 101, 2576-2582,

- 1997.
- [HSW04] HUANG, C.J., Y.K. SU und S.L. WU: *The effect of solvent on etching of ITO electrode.* Materials Chemistry and Physics, 84, 146-150, 2004.
- [HTKD98] HAQUE, S.A., Y. TACHIBANA, D.R. KLUG und J.R. DURRANT: *Charge Recombination Kinetics in Dye-Sensitized Nanocrystalline Titanium Dioxide Films under Externally Applied Bias.* J. Phys. Chem. B, 102, 1745-1749, 1998.
- [Hup14] HUPRA: <http://www.hupra.com>, Februar 2014.
- [HV05] HAMANN, C.H. und W. VIELSTICH: *Elektrochemie.* Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 4 Auflage, 2005.
- [HWHL06] HAO, S., J. WU, Y. HUANG und J. LIN: *Natural dyes as photo-sensitizers for dye-sensitized solar cell.* Solar Energy, 80, 209-214, 2006.
- [IL02] IBACH, H. und H. LÜTH: *Festkörperphysik: Einführung in die Grundlagen.* Springer-Verlag, Berlin, 6 Auflage, 2002.
- [Jas12] JASIM, K.E.: *Natural Dye-Sensitized Solar Cell Based on Nanocrystalline TiO₂.* Sains Malaysiana, 41, 8, 1011-1016, 2012.
- [JYHG⁺08] JONG, P.H., J. YONGSEOK, Y. HO-GYEONG, L. SEUNG-YUP und K.G. MAN: *Fabrication of an Efficient Dye-Sensitized Solar Cell with Stainless Steel Substrate.* Journal of The Electrochemical Society, 155, 145-149, 2008.
- [KG96] KAY, A. und M. GRÄTZEL: *Low cost photovoltaic modules based on dye sensitized nanocrystalline titanium dioxide and carbon powder.* Solar Energy Materials and Solar Cells, 44, 99-117, 1996.
- [Kor70] KORTÜM, G.: *Lehrbuch der Elektrochemie.* Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 4 Auflage, 1970.
- [KPS08] KUZMANY, H., R. PFEIFFER und F. SIMON: *Von der Erbsenschote zum Nanoreaktor.* Phys. Unserer Zeit, 39, 2008.
- [Kro03] KRON, G.: *Ladungsträgertransport in farbstoffsensibilisierten Solarzellen auf Basis von nanoporösem TiO₂.* Doktorarbeit, Universität Stuttgart, 2003.
- [KTB⁺10] KE, F., P. TIANYOU, C. BO, C. JUNNIAN und D. KE: *Fabrication and photoelectrochemical properties of TiO₂ films on Ti substrate for flexible dye-sensitized solar cells.* Electrochimica Acta, 55, 5239-

- 5244, 2010.
- [KTP⁺01] KUMARA, G R R A, K. TENNAKONE, V P S PERERA, A. KONNO, S. KANEKO und M. OKUYA: *Suppression of recombinations in a dye-sensitized photoelectrochemical cell made from a film of tin IV oxide crystallites coated with a thin layer of aluminium oxide.* J. Phys. D: Appl. Phys., 34, 868-873, 2001.
- [Kuo98] KUO, Y.: *Reactive ion etching of indium tin oxide by SiCl₄-based plasmas-substrate temperature effect.* Elsevier Science Ltd, 51, 4 777-779, 1998.
- [KW05] KAWANO, R. und M. WATANABE: *Anomaly of charge transport of an iodide/tri-iodide redox couple in an ionic liquid and its importance in dye-sensitized solar cells.* Chem. Commun., 2107-2109, 2005.
- [LCH10] LEE, S.U., W.S. CHOI und B. HONG: *A comparative study of dye-sensitized solar cells added carbon nanotubes to electrolyte and counter electrodes.* Solar Energy Materials & Solar Cells, 94, 680-685, 2010.
- [LHXL98] LIU, Y., A. HAGFELDT, X. XIAO und S. LINDQUIST: *Investigation of influence of redox species on the interfacial energetics of a dye-sensitized nanoporous TiO₂ solar cell.* Solar Energy Materials and Solar Cells 55, 267-281, 1998.
- [LJY⁺12] LIN, X., J. JIA, N. YOUSEFI, X. SHEN und J.K. KIM: *Highly Transparent Conducting Graphene Films Produced by Langmuir Blodgett Assembly as Flexible Electrodes.* IEEE, 2012.
- [LKC⁺96] LAN, J.H., J. KANICKI, A. CATALANO, J. KEANE, W. DEN BOER und T. GU: *Patterning of Transparent Conducting Oxide Thin Films by Wet Etching for a-Si:H TFT-LCDs.* 1996.
- [LLC⁺12] LIAO, J., B. LEI, H. CHEN, D. KUANG und C. SU: *Oriented hierarchical single crystalline anatase TiO₂ nanowire arrays on Ti-foil substrate for efficient flexible dye-sensitized solar cells.* Energy Environ. Sci., 5, 5750, 2012.
- [LLZ⁺10] LEI, B., J. LIAO, R. ZHANG, J. WANG, C. SU und D. KUANG: *Ordered Crystalline TiO₂ Nanotube Arrays on Transparent FTO Glass for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells.* J. Phys. Chem., 114, 15228-15233, 2010.
- [LRC12] LEE, C.H., S.W. RHEE und H.W. CHOI: *Preparation of TiO₂ nanotube/nanoparticle composite particles and their applications in*

- dye-sensitized solar cells.* Nanoscale Research Letters, 2012.
- [LSS⁺97] LINDSTRÖM, H., S. SÖDERGREN, A. SOLBRAND, H. RENSMO, J. HJELM, A. HAGFELDT und S. LINDQUIST: *Li^+ Ion Insertion in TiO_2 (Anatase). 2. Voltammetry on Nanoporous Films.* J. Phys. Chem. B, 101, 7717-7722, 1997.
- [LYH⁺09] LI, Z., B. YE, X. HU, X. MA, X. ZHANG und Y. DENG: *Facile electropolymerized-PANI as counter electrode for low cost dye-sensitized solar cell.* Electrochemistry Communications, 11, 1768-1771, 2009.
- [Mac02] MACHT, B.: *Degradationsprozesse in $Ru(bpca)_2(NCS)_2$ -sensibilisierten Farbstoffsolarzellen auf Titandioxidbasis.* Doktorarbeit, Freie Universität Berlin, 2002.
- [MCL⁺06] MEZIANI, T., P. COLPO, V. LAMBERTINI, G. CECCONE und F. ROSSI: *Dry etching of ITO by magnetic pole enhanced inductively coupled plasma for display and biosensing devices.* Applied Surface Science, 252, 3861-3870, 2006.
- [Mei65] MEIER, H.: *Sensitization of Electrical Effects in Solids.* The Journal of Physical Chemistry, 69, 3, 1965.
- [MG69] MACAGNO, V.A. und M.C. GIORDANO: *Kinetics And Mechanisms of Electrochemical Reactions on Platinum With Solutions of Iodine-Sodium Iodide in Acetonitrile.* Electrochimica Acta., 14, 335-357, 1969.
- [MHAA03] MOSHFEGH, A.Z., S.J. HASHEMIFAR, O. AKHAVAN und R. AZIMIRAD: *Study of cobalt silicides formation in Co/Ta-W/Si(100) multilayer systems.* Thin Solid Films, 433, 298-304, 2003.
- [MKIZ10] MADARIA, A.R., A. KUMAR, F.N. ISHIKAWA und C. ZHOU: *Uniform, Highly Conductive, and Patterned Transparent Films of a Percolating Silver Nanowire Network on Rigid and Flexible Substrates Using a Dry Transfer Technique.* Nano Res, 3, 564-573, 2010.
- [Mot38] MOTT, F.N.: *Note on the contact between a metal and an insulator or semiconductor.* Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 34 (04), 1938.
- [MRM11] MATHEW, A., G.M. RAO und N. MUNICHANDRAIAH: *Dye sensitized solar cell based on platinum decorated multiwall carbon nanotubes as catalytic layer on the counter electrode.* Materials Research Bulletin, 46, 2045-2049, 2011.

- [Neu07] NEUMANN, B.: *Entwicklung und Untersuchung einer photoelektrochemischen Membran für eine direkte Wasserstoffgewinnung aus wässrigen Elektrolyten.* Doktorarbeit, Freie Universität Berlin, 2007.
- [NKK⁺05] NAKADE, S., T. KANZAKI, W. KUBO, T. KITAMURA, Y. WADA und S. YANAGIDA: *Role of Electrolytes on Charge Recombination in Dye-Sensitized TiO_2 Solar Cell (1): The Case of Solar Cells Using the I^-/I_3^- Redox Couple.* J. Phys. Chem. B, 109, 3480-3487, 2005.
- [NKR⁺93] NAZEEERUDDIN, M.K., A. KAY, I. RODICIO, R. HUMPBRY-BAKER, E. MÜLLER, P. LISKA, N. VLACHOPOULOS und M. GRÄTZEL: *Conversion of Light to Electricity by *cis*- X_2 Bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) Charge-Transfer Sensitizers ($X = Cl^-, Br^-, I^-, CN^-,$ and SCN^-) on Nanocrystalline TiO_2 Electrodes.* J. Am. Chem. SOC., 115, 6382-6390, 1993.
- [NMNB⁺06] NOUR-MOHHAMADI, F., S.D. NGUYEN, G. BOSCHLOO, A. HAGFELDT und T. LUND: *Determination of the Light-Induced Degradation Rate of the Solar Cell Sensitizer N719 on TiO_2 Nanocrystalline Particles.* J. Phys. Chem. B, 109, 22413-22419, 2006.
- [N.N12a] N.N.: *Eigenschaften P25.* <http://www.aerosil.com>, gesehen am 16.04.2012.
- [N.N12b] N.N.: *Eigenschaften ITO.* <http://www.sigmaaldrich.com>, gesehen am 21.05.2012.
- [NPG97] NAZEEERUDDIN, MD.K., P. PÉCHY und M. GRÄTZEL: *Efficient panchromatic sensitization of nanocrystalline TiO_2 films by a black dye based on a trithiocyanato-ruthenium complex.* Chem. Commun., 1705-1706, 1997.
- [NRE13] NREL: <http://www.nrel.gov/ncpv>, March 2013.
- [NSW69] NICKELE, B., H. STAERK und A. WELLER: *Energy Transfer From Adsorbed Dye Molecules to Anthracene Single Crystals.* Chemical Physics Letters, 4, 1, 1969.
- [NYK⁺10] NA, S.I., B.K. YU, S.S. KIM, D. VAK, T.S. KIM, J.S. YEO und D.Y KIM: *Fully spray-coated ITO-free organic solar cells for low-cost power generation.* Solar Energy Materials and Solar Cells, 94, 1333-1337, 2010.
- [OG91] O'REGAN, B. und M. GRÄTZEL: *A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films.* Letters To Nature, 353, 737, 1991.

- [OOA97] OZAWA, H., Y. OKUYAMA und H. ARAKAWA: *Effective enhancement of the performance of black dye based dye-sensitized solar cells by metal oxide surface modification of the TiO₂ photoelectrode.* Chem. Commun., 1705-1706, 1997.
- [PCM78] PASCUAL, J., J. CAMASSEL und H. MATHIEU: *Fine structure in the intrinsic absorption edge of TiO₂.* Phys. Rev. B, 18, 5606, 1978.
- [PG86] PLESKOV, Y.V. und Y.Y. GUREVICH: *Semiconductor Photoelectrochemistry.* Consultants Bureau, New York, 1986.
- [PGI96] PAPAGEORGIOU, N., M. GRÄTZEL und P.P. INFELTA: *On the relevance of mass transport in thin layer nanocrystalline photoelectrochemical solar cells.* Solar Energy Materials and Solar Cells, 44, 405-438, 1996.
- [PKL⁺⁰⁰] PARKA, J.Y., H.S. KIMA, D.H. LEEA, K.H. KWONB und G.Y. YEOMA: *A study on the etch characteristics of ITO thin film using inductively coupled plasmas.* Surface and Coatings Technology, 131, 247-251, 2000.
- [RFG94] REDMOND, G., D. FITZMAURICE und M. GRÄTZEL: *Visible Light Sensitization by cis-Bis(thiocyanato)bis(2,2“-bipyridyl-4,4“-dicarboxylato)ruthenium(II) of a Transparent Nanocrystalline ZnO Film Prepared by Sol-Gel Techniques.* Chem. Mater., 6, 686-691, 1994.
- [RLLS08] RAMASAMY, E., W.J. LEE, D.Y. LEE und J.S. SONG: *Spray coated multi-wall carbon nanotube counter electrode for tri-iodide I₃⁻ reduction in dye-sensitized solar cells.* Electrochemistry Communications, 10, 1087-1089, 2008.
- [RMN⁺⁹⁶] REHM, J.M., G.L. MCLENDON, Y. NAGASAWA, K. YOSHIHARA, J. MOSER und M. GRÄTZEL: *Femtosecond Electron-Transfer Dynamics at a Sensitizing Dye-Semiconductor (TiO₂) Interface.* J. Phys. Chem., 100, 9577-9578, 1996.
- [Rob06] ROBERTSON, N.: *Optimierung farbstoffsensibilisierter Solarzellen.* Angew. Chem., 118, 2398-2405, 2006.
- [RvOW⁺⁹²] READER, A.H., A.H. VAN OMMEN, P.J.W. WEIJS, R.A.M. WOLTERS und D.J. OOSTRA: *Transition metal silicides in silicon technology.* Rep. Prog. Phys. 56, 1397-1467, 1992.
- [SBN⁺¹⁰] SINGH, P.K., B. BHATTACHARYA, R.K. NAGARALE, S.P. PANDEY, K. KIM und H. RHEE: *Ionic liquid doped poly(N-methyl 4-vinylpyridine iodide) solid polymer electrolyte for dye-sensitized so-*

- lar cell.* Synthetic Metals, 160, 950-954, 2010.
- [SBWB08] SAYHAN, I., M.L. BAUERSFELD, J. WOELLENSTEIN und T. BECKER: *Dye and Polymer Based Light Sensor for Tag Integration.* Microsyst Technol, 14, 659-664, 2008.
- [Sch38] SCHOTTKY, W.: *Halbleitertheorie der Sperrschiicht.* Naturwissenschaften, 26, 1938.
- [Sch96] SCHMICKLER, W.: *Grundlagen der Elektrochemie.* Verlag Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden, 1996.
- [Sch00] SCHÄFER, F.N.: *Experimentelle Bestimmung der Benetzungswinkel silikatischer Schmelzen auf Mineraloberflächen in Abhängigkeit von der kristallographischen Orientierung.* Doktorarbeit, Georg-August-Universität zu Göttingen, 2000.
- [SG98] SMESTAD, G.P. und M. GRÄTZEL: *Demonstrating Electron Transfer and Nanotechnology: A Natural Dye-Sensitized Nanocrystalline Energy Converter.* Journal of Chemical Education, 75, 6, 1998.
- [SHKS01] SAWADA, M., M. HIGUCHI, S. KONDO und H. SAKA: *Characteristics of Indium-Tin-Oxide/Silver/Indium-Tin-Oxide Sandwich Films and Their Application to Simple-Matrix Liquid-Crystal Displays.* Jpn. J. Appl. Phys., 40, 3332-3336, 2001.
- [SHOL94] SÖDERGREN, S., A. HAGFELDT, J. OLSSON und S.E. LINDQUIST: *Theoretical Models for the Action Spectrum and the Current-Voltage Characteristics of Microporous Semiconductor Films in Photoelectrochemical Cells.* J. Phys. Chem., 98, 5552-5556, 1994.
- [SHSF97] SCHLICHTHÖRL, G., S.Y. HUANG, J. SPRAGUE und A.J. FRANK: *Band Edge Movement and Recombination Kinetics in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells: A Study by Intensity Modulated Photovoltage Spectroscopy.* J. Phys. Chem. B, 101, 8141-8155, 1997.
- [SLR⁺97a] SOLBRAND, A., H. LINDSTRÖM, H. RENSMO, A. HAGFELDT, S. LINDQUIST und S. SÖDERGREN: *Electron Transport in the Nanostructured TiO₂-Electrolyte System Studied with Time-Resolved Photocurrents.* J. Phys. Chem. B, 101, 2514-2518, 1997.
- [SLR⁺97b] SOLBRAND, A., H. LINDSTRÖM, H. RENSMO, A. HAGFELDT, S.E. LINDQUIST und S. SÖDERGREN: *Electron Transport in the Nanostructured TiO₂-Electrolyte System Studied with Time-Resolved Photocurrents.* J. Phys. Chem. B, 101, 2514-2518, 1997.

- [Sme94] SMESTAD, G.: *Testing of dye sensitized TiO_2 solar cells II: Theoretical voltage output and photoluminescence efficiencies.* Solar Energy Materials and Solar Cells, 32, 273-288, 1994.
- [SRMC85] SREENIVAS, K., T.S. RAO, A. MANSINGH und S. CHANDRA: *Preparation and characterization of rf sputtered indium tin oxide films.* J. Appl. Phys. 57, 384, 1985.
- [STB⁺94] SANJINÉS, R., H. TANG, H. BERGER, F. GOZZO und G. MARGARITONDO: *Electronic structure of anatase TiO_2 oxide.* J. Appl. Phys. 75, 2945, 1994.
- [Ste24] STERN, O. Z. *Elektrochem.* 30, 508, 1924.
- [SW99] SCHWARZBURG, K. und F. WILLIG: *Origin of Photovoltage and Photocurrent in the Nanoporous Dye-Sensitized Electrochemical Solar Cell.* J. Phys. Chem. B, 103, 28, 1999.
- [Tho06] THOMALLA, M.: *Entwicklung einer Nano-Komposit Solarzelle mit WS_2 Absorber.* Doktorarbeit, Freie Universität Berlin, 2006.
- [TMG⁺96] TACHIBANA, Y., J.E. MOSER, M. GRÄTZEL, D.R. KLUG und J.R. DURRANT: *Subpicosecond Interfacial Charge Separation in Dye-Sensitized Nanocrystalline Titanium Dioxide Films.* J. Phys. Chem., 100, 20056-20062, 1996.
- [TND⁺10] TAKESHI, Y., T. NOBUYUKI, M. DAISUKE, N. TAKUMA und A. HIRONORI: *Highly efficient plastic-substrate dye-sensitized solar cells with validated conversion efficiency of 7.6 %.* Solar Energy Materials & Solar Cells, 94, 812-816, 2010.
- [TPS⁺94] TANG, H., K. PRASAD, R. SANJINÈS, P.E. SCHMID und F. LÉVY: *Electrical and optical properties of TiO_2 anatase thin films.* J. Appl. Phys. 75, 2042, 1994.
- [VBR12] VEERAPPAN, G., K. BOJAN und S. W. RHEE: *Amorphous carbon as a flexible counter electrode for low cost and efficient dye sensitized solar cell.* Renewable Energy, 41, 383-388, 2012.
- [VML⁺12] VELTEN, J., A.J. MOZER, D. LI, D. OFFICER, G. WALLACE, R. BAUGHMAN und A. ZAKHIDOV: *Carbon nanotube/graphene nanocomposite as efficient counter electrodes in dye-sensitized solar cells.* Nanotechnology 23, 085201, 2012.
- [VZ07] VOHRER, U. und N. ZSCHOERPER: *Kohlenstoff-Nanoröhren - Phönix aus der Asche.* Vakuum in Forschung und Praxis, 19, 22-30, 2007.

- [WCS⁺10] WANG, H., L. CHEN, W. SU, J. CHUNG und B. HWANG: *Effect of the Compact TiO₂ Layer on Charge Transfer between N3 Dyes and TiO₂ Investigated by Raman Spectroscopy*. J. Phys. Chem. C, 114, 3185-3189, 2010.
- [WH95] WEISSMANTEL, CH. und C. HAMANN: *Grundlagen der Festkörperphysik*. Johann Ambrosius Barth Verlag, Leipzig, 4 Auflage, 1995.
- [Wil77] WILSON, R.H.: *A model for the currentvoltage curve of photoexcited semiconductor electrodes*. J. Appl. Phys. 48, 4292, 1977.
- [WKKA04] WANG, Z., H. KAWAUCHI, T. KASHIMA und H. ARAKAWA: *Significant influence of TiO₂ photoelectrode morphology on the energy conversion efficiency of N719 dye-sensitized solar cell*. Coordination Chemistry Reviews, 248, 1381-1389, 2004.
- [WR94] WERNER, J.H. und U. RAU: *Silicon-Based Millimeter-Wave Devices*. editiert von J.F. Luy und P. Russer (Springer, Berlin), 1994.
- [Wür06] WÜRFEL, U.: *Untersuchung zum Elektronentransport im nanoporösen TiO₂ von Farbstoffsolarzellen*. Doktorarbeit, Universität Stuttgart, 2006.
- [YSS⁺12] YEH, M.H., C.L. SUN, J.S. SU, L.Y. LIN, C.P. LEE, C.Y. CHEN, C.G. WU, R. VITTAL und K.C. HO: *A low-cost counter electrode of ITO glass coated with a graphene/Nafion® composite film for use in dye-sensitized solar cells*. Carbon, 50, 4192-4202, 2012.
- [YVL⁺08] YOON, C.H., R. VITTAL, J. LEE, W. CHAE und K. KIM: *Enhanced performance of a dye-sensitized solar cell with an electrodeposited-platinum counter electrode*. Electrochimica Acta, 53, 2890-2896, 2008.
- [YYM09] YANAGIDA, S., Y. YU und K. MANSEKI: *Iodine/Iodide-Free Dye-Sensitized Solar Cells*. Accounts of Chemical Research, 42, 11, 1827-1838, 2009.
- [ZMG97] ZABAN, A., A. MEIER und B.A. GREGG: *Electric Potential Distribution and Short-Range Screening in Nanoporous TiO₂ Electrodes*. J. Phys. Chem. B, 101, 7985-7990, 1997.
- [ZÖ03] ZHANG, S.L. und MIKAEL ÖSTLING: *Metal Silicides in CMOS Technology: Past, Present, and Future Trends*. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 28, 1-129, 2003.

Veröffentlichungen

OHMS B., A. KLEINE AND U. HILLERINGMANN: *Increasing the Efficiency of Solar Cells by Combining Silicon- and Dye Sensitized Devices*. Renewable Energy & Power Quality Journal, 10, paper no. 349, pages 1-5, 2012.

OHMS B., A. KLEINE AND U. HILLERINGMANN: *Increasing the Efficiency of Low Cost Dye Sensitized Solar Cells on Foil Substrate*. ARCSIS Photovoltaic Technical Conference, conference talk and poster, poster no. D3-1/02, Aix-en-Provence, France, 6-8 June, 2012.

HILLERINGMANN U., B. OHMS AND A. KLEINE: *Resistivity Reduction in Flexible Dye Sensitized Solar Cells by UV Irradiation and Carbon Nanotubes*. Industrial Technology (ICIT), IEEE International Conference, pages 776-780, Cape Town, South Africa, 25-28 February, 2013.

KASDORF O., J. VOLLBRECHT, B. OHMS, U. HILLERINGMANN, H. BOCK AND H.S. KITZEROW: *Enhanced electroluminescence of an organic light emitting diode based on a liquid crystalline columnar perylene derivative by integration in a microresonator*. International Journal of Energy Research, Nanotechnology and Energy, pages 452-458, 2013.

Danksagung

Zum Abschluss der vorliegenden Dissertation, die im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Angestellter im Fachgebiet Sensorik der Universität Paderborn entstand, möchte ich mich insbesondere bei den folgenden Personen bedanken:

Prof. Dr.-Ing. Ulrich Hilleringmann als Leiter des Fachgebiets Sensorik für die gute Ausbildung und die Bereitstellung des interessanten Forschungsthemas. Er stellte mir die Infrastruktur für die Durchführung der Experimente zur Verfügung, war stetig zu fruchtbaren Diskussionen bereit und gewährte große Freiräume, eigene Vorstellungen und Ideen zu verfolgen.

Fabian Assion (M. Sc.), Dr.-Ing. Tobias Balkenhol, Werner Büttner, Dr.-Ing. Thomas Diekmann, Dr.-Ing. Siegbert Drüe, Dipl.-Wirt.-Ing. Torsten Frers, Dipl.-Ing. Thomas Hett, Dipl.-Ing. André Kleine, Dipl.-Wirt.-Ing. Sebastian Meyer zu Hoherge, Thomas Markwica, Dipl.-Ing. Jochen Menzel, Dipl.-Ing. Dmitry Petrov, Sabine Schleghuber, Dipl.-Ing. Marcel Schönhoff, Dr.-Ing. Karsten Wolff und den Auszubildenden / Praktikanten für die zahlreichen Diskussionen, tatkräftige Unterstützung und das angenehme Arbeitsklima.

Bernhard Disselhoff, Kai-Christopher Gathmann, Sebastian Holtkämper, Dipl.-Ing. André Kleine, Dipl.-Ing. Markus Reinstädler, Deniz Sansal, Dipl.-Ing. Marcel Schönhoff, Dipl.-Ing. Martin Stühlmeyer und Martin Walter (B. Sc.) für ihre Beiträge in Form von Studien-, Diplom-, Bachelor und Masterarbeiten.

Dipl.-Ing. André Kleine und Frau M. Goder für die gewissenhafte Durchsicht des Manuskripts.

Nicht zuletzt möchte ich meinen Eltern und meinem Bruder für das entgegengebrachte Vertrauen und die Unterstützung danken.

