

# **Frontelektroden für großflächige Farbstoffsolarzellen**

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

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaft (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von

**André Kleine, Dipl.-Ing.**

Erster Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Ulrich Hilleringmann

Zweiter Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Stefan Krauter

Tag der mündlichen Prüfung: 11. Januar 2017

Paderborn 2017

Diss. EIM-E/330

Für meine Familie.

## Frontelektroden für großflächige Farbstoffsolarzellen

des Herrn André Kleine

Das Ziel dieser Arbeit bestand darin, durch neuartige Frontelektroden eine großflächige Anwendung von Farbstoffsolarzellen zu ermöglichen. Bislang führen die hohen Schichtwiderstände von den in der Regel verwendeten TCO-beschichteten Substraten zu einem deutlichen Anstieg des Serienwiderstandes bei steigender Zellengröße.

Im ersten Ansatz wurde der Schichtwiderstand einer ITO-beschichteten Folie durch die zusätzliche Applikation von metallischen H-förmigen Busstrukturen reduziert. Im Gegensatz zu den von Siliziumsolarzellen bekannten Silberstrukturen, welche mittels eines Siebdruckverfahrens erzeugt werden können, wurden die hier analysierten Strukturen mit Hilfe einer optischen Lithographie und der Verwendung von Opferschichten hergestellt. Hierdurch konnten die Strukturweiten kleiner dimensioniert und Fingerstrukturen mit einer Weite von  $20\ \mu\text{m}$  realisiert werden. Darüber hinaus mussten die für die Herstellung von Standardfarbstoffsolarzellen verwendeten Prozesse auf die neuen Anforderungen angepasst werden. Die Auswirkungen der einzelnen Prozessvariationen wurden anhand von Standardzellen belegt. Die Analysen der unterschiedlichen Busstrukturen zeigten, dass eine Reduzierung des Fingerabstandes zu einer Verschlechterung der Zelleigenschaften führt. Durch den hohen spezifischen Widerstand des verwendeten Titans dominieren in diesem Fall die zusätzlichen Abschattungsverluste. Eine Vergrößerung der Fingerweite bei vergleichbaren Abschattungsverhältnissen zeigte hingegen eine verbesserte Leistung. Diese konnte durch die Verwendung einer Struktur mit 49 Fingern im Vergleich zur Standardzelle um 17,5 % gesteigert werden. Eine Vergrößerung der Busbreite führte trotz unvorteilhafter Fingerbreite sogar zu einer Steigerung um 27,5 %.

Im zweiten Ansatz wurde vollständig auf eine TCO-Schicht verzichtet und ein kleinmaschiges Metallgitter verwendet. Die Designs der Gitterstrukturen wurden derart gewählt, dass eine Analyse der Rekombinationen innerhalb der Farbstoffsolarzelle in Abhängigkeit von der vorhandenen Gitteröffnung möglich war. Des Weiteren konnten die Auswirkungen einer vermehrten Abschattung und damit einhergehend das Verhältnis aus Abschattungs- und Rekombinationsverlusten erforscht werden. Es konnte gezeigt werden, dass durch die Verwendung von Metallgittern auf eine TCO-Schicht verzichtet werden kann. Während der Analyse der Gitter aus Titan stellte sich heraus, dass, bedingt durch den hohen spezifischen Widerstand des Materials, der Schichtwiderstand nicht ausreichend gesenkt werden konnte, wodurch eine Veränderung der Zellgröße weiterhin einen großen Einfluss auf die spezifische Leistung der Zelle besaß. Die Füllfaktoren der größeren Zellen beliefen sich auf Werte zwischen 0,29 und 0,43, wohingegen jene der kleineren Zellen Werte in einem Bereich von 0,51 bis 0,66 aufwiesen. Durch Aluminiumgitter konnte hingegen der Schichtwiderstand auf Werte unter  $1\ \Omega/\square$  gesenkt werden. Dies führte trotz korrosionbedingter Defekte zu Füllfaktoren in einem Bereich zwischen 0,73 und 0,91. Weiterhin wurden die Füllfaktoren weniger durch die Größe der Zelle, als vielmehr durch die Struktur an sich beeinflusst. Somit ist das Ziel der Größenunabhängigkeit durch die Verwendung der Aluminiumgitter erreicht worden.

## Front electrodes for large-area dye sensitized solar cells

written by Mr. André Kleine

The objective of this work was to enable large-scale dye sensitized solar cells fabrication by the development of an innovative front electrode design. So far, the usually used TCO-coated substrates exhibit a high sheet resistance leading to a raise of the series resistance for increasing cell size.

During the first set-out the sheet resistance of an ITO-covered foil was reduced by the integration of additional metallic H-shaped bus structures. In contrast to the well known silver structures of silicon solar cells being manufactured by a screen-printing process, the analysed structures were fabricated using an optical lithography and sacrificial layers. Thus it was possible to scale down the structure width of the fingers to  $20\ \mu\text{m}$ . Furthermore the process steps for standard DSSC fabrication had to be adjusted to the new requirements. The influence of the different process variations were validated using standard DSSCs. The results of the analysed bus structures indicate that a reduced finger distance lead to decreased cell properties due to the high specific resistance and additional shading effects of the titanium structure. On the contrary, with comparable shading values the power was raised by increasing the finger width. By using a bus structure with 49 fingers the output power was increased by 17,5 %. A further improvement of the output power up to 27,5 % could be achieved by using an enlarged bus width, although a non-ideal finger width was used.

During the second set-out no TCO-layer but finely reticulated metal grids were used. The chosen designs enabled the analysis of the recombination in the DSSC depending on the grid opening. Furthermore the effects of an increased shading and therefore the relation between shading and recombination losses were researched. It was demonstrated that if metal grids are used no TCO-layer is required. Due to its high specific resistance the analysis of the titanium grids revealed that a sufficient reduction of the sheet resistance was not feasible. Therefore the cell size still had a big influence on the electrical power. The fill factors of the larger cells amounted values between 0.29 and 0.43, whereas the fill factors of smaller devices were in a range of 0.51 to 0.66. By using aluminum grids the sheet resistances were decreased to values of less than  $1\ \Omega/\square$ . Despite corrosive induced defects fill factors in a range between 0.73 and 0.91 were achieved. Furthermore the fill factors were not influenced by the cell size but by the structure itself. Thereby the objective of size-independent dye sensitized solar cell fabrication was achieved by using aluminum grids.

## DANKSAGUNG

Zu Beginn möchte ich mich bei den Personen herzlich bedanken, die mich im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachgebiet Sensorik der Universität Paderborn in der Umsetzung der vorliegenden Arbeit unterstützt und diese überhaupt erst möglich gemacht haben. Daher gilt mein besonderer Dank:

- Prof. Dr.-Ing. habil. Ulrich Hilleringmann als Leiter des Fachbiets 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 mir große Freiräume, eigene Vorstellungen und Ideen zu verfolgen.

- Meinen ehemaligen und derzeitigen Arbeitskollegen Werner Büttner, Dipl.-Ing. Dmitry Petrov, Dr.-Ing. Benjamin Ohms, Dipl.-Ing. Marcel Schönhoff, Dr.-Ing. Fabian Assion, M.Sc. Thorsten Meyers, M.Sc. Fábio Fedrizzi Vidor, Dr.-Ing. Thorsten Frers, Dipl.-Wirt.-Ing. Sebastian Meyer zu Hoberge, M.Sc. Jumir Vieira De Carvalho, M.Sc. Sandro César Silveira Jucá, Dipl.-Ing. Thomas Hett und Sabine Schlegelhuber für die zahlreichen Diskussionen, tatkräftige Unterstützung und das angenehme Arbeitsklima.

- Den aktuellen Azubis Sebastian Lappe, Miriam Baumhögger und Emma Lose sowie den bereits fertigen Mikrotechnologen Jana Rot, Michael Knüpfer, Wiebke Hartmann und Andreas Brinkschröder, die mir bei der Fertigstellung der Proben eine große Hilfe waren.

- Den Studenten B.Sc. Tobias Brockschmidt, B.Sc. Tobias Schwabe, B.Sc. Johannes Becker, B.Sc. Bernd Rother, Dipl.-Ing. Sebastian Holtkämper und B.Sc. Oliver Nölle für die Beiträge im Rahmen ihrer Studien-, Projekt-, Bachelor- und Diplomarbeiten.
- Daniel Hemkentokrax, Dr.-Ing. Fabian Assion, Dr. rer. nat. Sven Solyntjes und meiner Frau Claudia für die gewissenhafte Durchsicht und hilfreichen Anmerkungen.
- Zu guter Letzt möchte ich mich bei meinen Eltern, meinen Schwiegereltern, meinem Bruder, meinem Schwager und seiner Freundin Stefanie, meinen Freunden und dem Rest meiner wunderbaren Familie für die Unterstützung und das entgegengebrachte Verständnis danken. Der größte Dank gilt jedoch meiner Frau Claudia, meinem Sohn Eric und meiner Tochter Antje, die mein Leben mit soviel Glück erfüllen und gerade nach anstrengenden Tagen durch ihre Liebe meinen Akku wieder aufladen.

# INHALTSVERZEICHNIS

<b>Kurzzusammenfassung</b>	<b>III</b>
Abstract . . . . .	IV
<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>VII</b>
<b>1. Einleitung</b>	<b>9</b>
1.1. Zielsetzung . . . . .	11
1.2. Gliederung . . . . .	12
<b>2. Grundlagen</b>	<b>15</b>
2.1. Aufbau und Funktion der Farbstoffsolarzellen . . . . .	15
2.2. Komponenten . . . . .	17
2.2.1. Titandioxid . . . . .	18
2.2.2. Farbstoff . . . . .	20
2.2.3. Elektrolyt . . . . .	26
2.2.4. Katalysator . . . . .	28
2.2.5. Elektroden . . . . .	30
2.3. Ladungstransfer . . . . .	34
2.3.1. Metall-Halbleiter Kontakt . . . . .	34
2.3.2. Metall-Elektrolyt Kontakt . . . . .	37
2.4. Kenndaten Solarzellen . . . . .	42

---

<b>3. Untersuchungen an Standardzellen</b>	<b>47</b>
3.1. TiO <sub>2</sub> -Beschichtung . . . . .	47
3.2. Blockierschicht . . . . .	54
3.3. Farbstoff . . . . .	57
3.4. Rückelektrode . . . . .	60
3.5. UV-Bestrahlung . . . . .	67
<b>4. Busstrukturen als ITO-Unterstützung</b>	<b>81</b>
4.1. Titanbusstruktur . . . . .	86
4.2. Aluminiumbusstrukturen . . . . .	94
<b>5. Gitterelektroden als TCO-Ersatz</b>	<b>97</b>
5.1. Titangitter . . . . .	102
5.2. Aluminiumgitter . . . . .	113
<b>6. Zusammenfassung</b>	<b>123</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>129</b>
<b>Formelzeichen und Abkürzungen</b>	<b>151</b>
<b>Anhang</b>	<b>157</b>
A.1. Zusätzliche Tabellen, Abbildungen und Diagramme . . . . .	157
<b>Publikationsliste</b>	<b>168</b>

Für das Jahr 2022 ist in Deutschland der endgültige Ausstieg aus der Atomenergie geplant. Die Bedingungen hierfür müssen jedoch noch geschaffen werden. In Deutschland betrug im Jahr 2015 der Anteil der Bruttostromerzeugung aus Atomenergie noch 14,1 % [Bun16b]. Bis zum geplanten Ausstieg müssen alternative Energieformen sukzessiv das durch den Wegfall der Atomenergie entstehende Energiedefizit kompensieren. Bedingt durch die entstehende Luftverschmutzung und die begrenzten Vorkommen, stellt eine vermehrte Nutzung von fossilen Energieträgern in zentralen Kraftwerken keine zukunftsorientierte Alternative dar. Der Fokus liegt vielmehr in einer dezentralen Energiebereitstellung durch die Nutzung regenerativer Energieformen, beispielsweise Wind, Wasser oder Sonnenenergie. So konnte der Anteil der erneuerbaren Energien am Gesamtbruttostrom von 2014 auf 2015 um 5 % des Gesamtanteils gesteigert werden [Bun16a].

Bis heute stellen Windkraftanlagen den größten Teil der erneuerbaren Energien zur Verfügung (vgl. Abbildung 1.1). Bis 2014 ist die Zahl solcher Anlagen allein in Deutschland von 548 in 1990 auf 24867 angestiegen [Arb15]. Der WBGU<sup>1</sup> prognostizierte in einer Studie jedoch, dass, bedingt durch die Anforderungen zur Errichtung einer solchen Anlage, ein maximaler globaler Energieertrag von 140 EJ<sup>2</sup> erzielt werden kann. Das heißt, dass selbst eine vollständige Ausnutzung des Potenzials der Windkraft nur ca. 26 % des globalen

---

<sup>1</sup>WBGU: Wissenschaftlicher Beirat der Bundesregierung für globale Umweltveränderung

<sup>2</sup>140 EJ entsprechen 38888 TWh

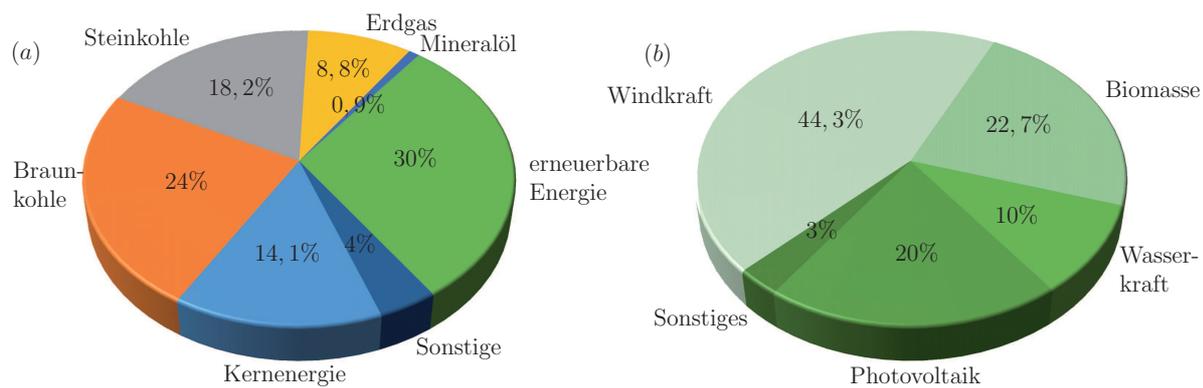


Abbildung 1.1.: (a) Bruttostromerzeugung in Deutschland im Jahr 2015 nach Energieträger aufgeschlüsselt. (b) Anteil der einzelnen Technologien an dem Ertrag aus erneuerbaren Energien (vgl. [Bun16b])

Energiebedarfs von 2014 abdecken könnte [BP15][Wis03]. Alleine Deutschland würde ein Zehntel dieser Energie benötigen [Arb15].

Die Photovoltaik verkörpert eine vielversprechende Alternative zur Windkraft. Im Jahr 2014 wurden in Deutschland bereits 6 % des Bruttostromverbrauches durch Solarzellen gewonnen [Bun16b]. Mit Hilfe von Solarzellen kann Sonnenenergie direkt in elektrische Energie umgewandelt werden. Der maximal erreichbare Wirkungsgrad einer Solarzelle hängt dabei von der Bandlücke des verwendeten Materials ab. Damit ein Photon in elektrische Energie umgewandelt werden kann, muss die Energie des Photons der Energie der Bandlücke des Materials entsprechen oder diese überschreiten. Licht mit einer geringeren Energie hingegen kann nicht ausgenutzt werden. Im Falle einer größeren Energie wird der Überschuss in Wärme umgewandelt und kann ebenfalls nicht zur Stromerzeugung genutzt werden. Eine Solarzelle, welche nur aus einem einzigen Material besteht, kann in Folge der begrenzten Absorptionsfähigkeiten einen maximalen Wirkungsgrad von 33,3 % erzielen [AK15]. Das für Solarzellen am häufigsten verwendete Material ist Silizium mit einer Bandlücke von 1,1 eV. Der bislang höchste erzielte Wirkungsgrad einer Siliziumsolarzelle beträgt dabei 25,6 % und befindet sich somit recht nahe am technologischen Maximum [MSH<sup>+</sup>14][GEH<sup>+</sup>15].

Um den Wirkungsgrad einer Solarzelle weiter zu steigern, muss daher das Absorptionsverhalten verbessert werden. Eine Weiterentwicklung stellen die Tandem- bzw. *Multiple-Junction*-Solarzellen dar. Diese bestehen aus verschiedenen monolithisch aufgebrachten Materialien, welche unterschiedliche Bandlücken aufweisen. Durch eine geeignete Anordnung kann so Licht mit höherer Energie im ersten Material absorbiert werden, während das

Licht niedrigerer Energie durch spätere Schichten genutzt wird. Eine Solarzelle, bestehend aus fünf Materialien mit unterschiedlichen Bandlücken, erzielte auf diese Weise einen Wirkungsgrad von 38,8 % [CLW<sup>+</sup>14]. Der sehr aufwendige und kostspielige Herstellungsprozess erschwert jedoch eine wirtschaftliche Anwendung, sodass diese nur in Ausnahmefällen zur Verwendung kommen.

Eine kostengünstige Alternative zur herkömmlichen Solarzellentechnologie bilden die Farbstoffsolarzellen, deren Funktionsprinzip der Photosynthese ähnelt. Durch einfallendes Licht wird in einem Farbstoff ein Elektron-Lochpaar generiert, welches sehr schnell durch die Injektion des Elektrons in einen Halbleiter getrennt wird. Zur Herstellung sind im Gegensatz zur herkömmlichen Technologie keine Hochtemperaturschritte, Vakuumprozesse oder Reinräume erforderlich. Durch die Verwendung natürlicher Farbstoffe können zudem ca. 20 % Kosten eingespart werden [JMS10]. Zwar ist der bislang höchste erzielte Wirkungsgrad mit 13 % vergleichsweise niedrig [MYG<sup>+</sup>14] und der Transfer einer kleinen Hochleistungszelle hin zum praxistauglichen Modul stellt eine große Herausforderung dar, dennoch birgt eine Farbstoffsolarzelle durch ihre Flexibilität und ihr Absorptionsverhalten speziell unter diffusen Lichtbedingungen einige Vorteile [TSN<sup>+</sup>04][MK04]. Im Gegensatz zu herkömmlichen Solarzellen steigt der Wirkungsgrad von Farbstoffsolarzellen unter diesen Bedingungen an [TSN<sup>+</sup>04][MK04]. Bereits bei der erstmaligen Erwähnung der Farbstoffsolarzellen 1991 wurde unter diffusen Lichtbedingungen ein Wirkungsgrad von 12 % erzielt [OG91]. Das macht sie gerade für solche Bereiche interessant, in denen die Verwendung von herkömmlichen Solarzellen unökonomisch ist. Bereiche ohne direkte Sonneneinstrahlung, beispielsweise Fassaden von Bürogebäuden in Häuserschluchten, können durch Farbstoffsolarzellen so zusätzlich zur Energiegewinnung genutzt werden. Durch die Verarbeitung verschiedener Farbstoffe können die Zellen auf jegliche Umgebung angepasst und optimiert werden. Eine Verwendung als Designelement in Innenräumen wäre bei der Kombination verschiedener Farbstoffe ebenfalls vorstellbar.

## 1.1. Zielsetzung

Eine große Herausforderung bei der Farbstoffsolarzellenproduktion ist deren Größe. Bislang konnten die höchsten Wirkungsgrade nur mit Zellen erreicht werden, deren Fläche 1 cm<sup>2</sup> nicht übersteigt [FAK<sup>+</sup>13][FAK<sup>+</sup>14]. Hauptverantwortlich für die großen Leistungseinbußen bei der Vergrößerung der Zellen ist die verhältnismäßig schlechte Leitfähigkeit

der Frontelektrode, welche direkt Auswirkungen auf den Serienwiderstand der Zelle hat. In der Regel besteht diese aus einem Glas, welches mit einer transparenten leitfähigen Schicht versehen wurde. Die Steigerung der Leitfähigkeit bei gleichzeitiger optischer Transmission ist hier nur begrenzt möglich, da das Verhältnis gegenläufig ist. Dennoch zeigte sich, dass die Reduzierung des Serienwiderstandes im Verhältnis zu den daraus resultierenden stärkeren optischen Verlusten in einem gewissen Rahmen Vorteile birgt [LKS14]. Obwohl die Größe der Zelle ein wichtiges Kriterium für dessen Marktreife ist, steht jene nicht im Fokus der Forschung. Vielmehr wird versucht, den maximalen Wirkungsgrad durch die Optimierung der übrigen Komponenten zu erhöhen.

Ziel dieser Arbeit ist es daher, alternative Frontelektroden für Farbstoffsolarzellen zu entwickeln, deren reduzierter Schichtwiderstand es ermöglicht, eine Vergrößerung der Zellen ohne die bekannten Leistungseinbußen zu erzielen. Hierzu werden Metalle auf Glas- und Foliensubstrate aufgebracht und strukturiert. Die Strukturen sollen anschließend unterstützend zu einer vorhandenen TCO<sup>3</sup>-Schicht agieren oder diese gänzlich ersetzen. Die standardmäßig für Farbstoffsolarzellen angewendeten Prozessschritte müssen auf die neuen Bedingungen angepasst werden. In einer im Fachgebiet angefertigten Dissertation wurde eine UV-Bestrahlung als Alternative zu hohen Sintertemperaturen eingeführt [Ohm14]. Speziell bei der Verwendung temperatursensitiver Substrate konnte so eine Leistungssteigerung erzielt werden [Kle11]. Da auch für die in dieser Arbeit hergestellten Farbstoffsolarzellen eine UV-Behandlung angewendet wird, sollen deren Mechanismen näher erörtert werden. Des Weiteren wird der Prozess auf die gegebenen Umstände optimiert. Um die Auswirkungen sämtlicher Veränderungen auf die Solarzelle beurteilen zu können, werden diese an Hand von Standardsolarzellen erprobt. Gleichzeitig wird auf diese Weise eine Vergleichbarkeit zu der erwähnten Dissertation erreicht und eine größere Vergleichsbasis geschaffen.

## 1.2. Gliederung

Nach der Einleitung wird im Kapitel 2 zunächst näher auf die Funktionsweise einer Farbstoffsolarzelle eingegangen. Eine solche Zelle besteht aus einer Mehrzahl unterschiedlicher Komponenten, welche jede für sich optimiert werden kann. In diesem Kapitel werden diese

---

<sup>3</sup>TCO: Transparent Conductive Oxide

daher ebenfalls näher betrachtet. Gleichzeitig werden die jeweiligen aktuellen Forschungsansätze und -stadien zu einem Stand der Technik zusammengefasst.

Das Ziel dieser Arbeit besteht in der Entwicklung neuartiger Frontelektroden und der Anpassung der für eine normale Standardfarbstoffsolarzelle notwendigen Herstellungsprozesse. Welche Auswirkungen diese Anpassungen auf die Leistung der Farbstoffsolarzelle haben, wird in Kapitel 3 anhand von Standardfarbstoffsolarzellen untersucht.

Der große Schichtwiderstand der Elektroden führt bei einer Vergrößerung der Farbstoffsolarzellen zu einem deutlichen Anstieg des Serienwiderstandes. Dieser wiederum reduziert den Füllfaktor der Zelle. Um den Schichtwiderstand der Elektroden zu senken, werden in Kapitel 4 metallische Busstrukturen auf ITO<sup>4</sup>-beschichteten Foliensubstraten hergestellt und charakterisiert. Die benötigten Herstellungsschritte werden in diesem Zusammenhang erläutert.

Während in Kapitel 4 das verwendete Substrat eine geschlossene leitfähige Schicht besitzt, wird in Kapitel 5 auf diese verzichtet. Die leitfähige Schicht wird vollständig durch metallische Gitterstrukturen ersetzt. Wie bei der Herstellung der Busstrukturen wird auch zur Herstellung der Gitterstrukturen auf Prozesse der Halbleiterprozesstechnik zurückgegriffen.

Im Kapitel 6 werden die gewonnenen Erkenntnisse zusammengefasst und ein Ausblick auf weitere Arbeiten gegeben.

---

<sup>4</sup>ITO=Indium Tin Oxide



## 2.1. Aufbau und Funktion der Farbstoffsolarzellen

Eine Farbstoffsolarzelle (vgl. Abbildung 2.1) nutzt in der Regel eine Frontelektrode aus Glas, deren Oberfläche zum späteren Abtransport der Ladungsträger mit einer TCO-Schicht versehen wurde. Auf diese werden  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikeln aufgebracht, welche nachfolgend mittels eines Farbstoffes für die Absorption des Lichts sensibilisiert wird. Die Rückelektrode der Farbstoffsolarzelle besteht häufig ebenfalls aus einem TCO-beschichteten Glassubstrat, das zusätzlich mit einem Katalysator beschichtet ist. Das Bindeglied zwischen der Front- und Rückelektrode bildet ein Elektrolyt, welcher als Redoxpaar in der Regel ein Iodid-/Triiodid-System aufweist. Auf die genaueren Eigenschaften der einzelnen Materialien wird in Abschnitt 2.2 näher eingegangen.

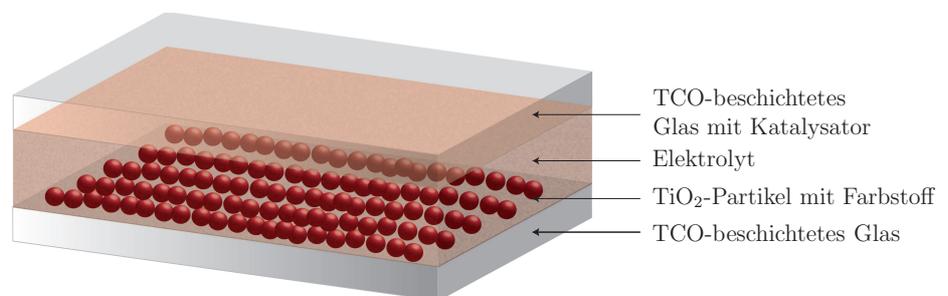


Abbildung 2.1.: Allgemeiner Aufbau einer Farbstoffsolarzelle

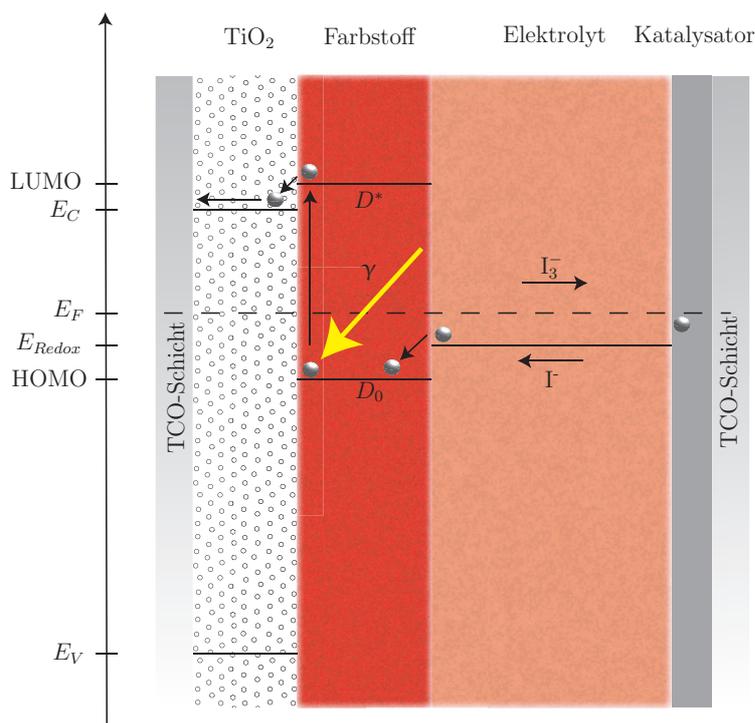


Abbildung 2.2.: Qualitative Energieverteilung in der Farbstoffsolarzelle

Die Funktionsweise einer Farbstoffsolarzelle ähnelt der Photosynthese. Während hier beispielsweise durch die Lichteinstrahlung freie Ladungsträger durch den Farbstoff Chlorophyll zur Reaktion zwischen  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  beitragen, werden diese im Falle der Farbstoffsolarzelle für einen externen Stromkreis zur Verfügung gestellt. Die freien Ladungsträger entstehen, wenn Photonen mit einer ausreichenden Energie auf den Farbstoff treffen (vgl. Abbildung 2.2). Genauer bedeutet dies, dass die Photonenenergie größer sein muss als der Abstand zwischen HOMO<sup>5</sup>- und LUMO<sup>6</sup>-Niveau des Farbstoffes. Beim HOMO handelt es sich um das höchste vollständig besetzte Molekülorbital. Die Bedeutung des Niveaus ist direkt vergleichbar mit dem Valenz-Band in Halbleitern. Analog hierzu kann das LUMO-Niveau des Farbstoffes mit dem Leitungsband eines Halbleiters gleichgesetzt werden. Es handelt sich beim LUMO um das niedrigste nicht vollständig besetzte Molekülorbital. Trifft nun ein Photon  $\gamma$  mit ausreichender Energie auf den Farbstoff, wird ein

<sup>5</sup>HOMO=**H**ighest **O**ccupied **M**olecular **O**rbital

<sup>6</sup>LUMO=**L**owest **U**noccupied **M**olecular **O**rbital

Elektron vom HOMO- in das LUMO-Niveau angehoben. Der Farbstoff  $D$  wird somit in einen angeregten Zustand versetzt:



Ohne eine Trennung des freien Elektronen-Loch-Paares würde dieses nun direkt wieder rekombinieren. Im Falle einer herkömmlichen Siliziumsolarzelle wird die Trennung durch einen p-n-Übergang und das in der Raumladungszone vorherrschende elektrische Feld realisiert. In der Farbstoffsolarzelle hingegen wird die Ladungsträgertrennung durch eine direkte Injektion des Elektrons aus dem LUMO-Niveau in das Leitungsband des Halbleiters vollzogen. Der Farbstoff bleibt nach der Reaktion



in oxidierter Form zurück. Hierzu muss das LUMO-Niveau oberhalb des Leitungsbandes des Halbleiters liegen. Die Injektion in den Halbleiter verläuft innerhalb weniger Pikosekunden, wodurch eine Rekombination nahezu ausgeschlossen ist [CSGZ97]. Zudem erfolgt die Reduktion des Farbstoffes nach Gleichung 2.3 seitens des Elektrolyts innerhalb weniger Nanosekunden [HG95][Ker01]:



Das so gebildete Triiodid diffundiert anschließend zu der Rückelektrode, wo es wiederum mittels des Katalysators und den zur Rückelektrode gewanderten Elektronen in einer Zwei-Elektronen-Reaktion selbst wieder reduziert wird und somit den Stromkreis schließt:



Eine genauere Beschreibung der einzelnen Reaktionen wird im Kapitel 2.3 Ladungstransfer dargestellt.

## 2.2. Komponenten

Wie im vorangegangenen Kapitel gezeigt wurde, besteht eine Farbstoffsolarzelle aus verschiedenen Komponenten. Jede einzelne dieser Komponenten birgt für sich Optimierungs-

potenzial. Eine solche Begebenheit erschwert jedoch gleichzeitig die Vergleichbarkeit der hergestellten Zellen mit jenen aus der Literatur. Dies ist auch daran erkennbar, dass Wissenschaftler sich in ihren Veröffentlichungen häufig auf eigene Referenzzellen beziehen, um die Auswirkungen der eigenen Forschungsarbeiten zu veranschaulichen. An dieser Stelle soll daher näher auf die einzelnen Komponenten eingegangen werden und gleichzeitig ein kleiner Überblick über die jeweiligen aktuellen Forschungsansätze gegeben werden.

### 2.2.1. Titandioxid

TiO<sub>2</sub> ist ein Halbleiter und ist in der Farbstoffsolarzelle maßgeblich an der Ladungsträgertrennung beteiligt. Es kommt in der Natur in den Kristallmodifikationen Anatas, Rutil und Brookit vor, wobei letztere wenig technische Anwendung findet und daher an dieser Stelle nicht weiter betrachtet wird. Auf Grund seiner hohen chemischen Beständigkeit ist TiO<sub>2</sub> vollständig inert gegenüber den häufig verwendeten Iodid-/Triiodid-Elektrolyten. Diese Eigenschaft wird beispielsweise zur Passivierung von Silbernanopartikeln auf der Frontelektrode ausgenutzt, welche ohne diese Schicht durch eine Kaliumiodidlösung geätzt werden würden [Köh99][SSH09]. Im Verlaufe der vorliegenden Arbeit wird bei der Herstellung der metallischen Strukturen auf diese Eigenschaft zurückgegriffen.

Die Bandlücke der Anatasmodifikation beträgt ca. 3,23 eV [GR85]. Somit kann nur ultraviolettes Licht Elektronen vom Valenzband in das Leitungsband anheben. Für Licht im sichtbaren Bereich ist dieses Material nahezu transparent. Zwar weist auch die Rutilmodifikation mit einem Wert von 3,02 eV eine relativ große Bandlücke auf, jedoch wird hier bereits ein Teil des violettes Lichts, dessen Wellenlänge kleiner als 410 nm ist, absorbiert [GR85]. Nur jene freien Ladungsträger, die im Farbstoff generiert werden, können effektiv kinetisch getrennt werden. Die freien Elektronen-Loch-Ladungsträgerpaare, welche im Halbleiter generiert werden, können nicht von einander getrennt werden. Sie rekombinieren und tragen nicht zum externen Stromfluss bei. Folglich kann dieser absorbierte Teil des Lichts nicht für die Solarzelle genutzt werden.

Die Vermutung, eine reine Anatasnanopartikelschicht führe auf Grund der größeren Bandlücke zu den besten Ergebnissen, liegt nahe. In der Literatur zeigt sich jedoch, dass ein Gemisch aus Anatas und Rutil zu einer deutlichen Steigerung der Leistungsfähigkeit führt [LRM<sup>+</sup>09]. Eine Annahme, die diesen Effekt erklären soll, besteht darin, dass durch die erhöhten Reflektionscharakteristiken der Rutilstruktur das Licht länger in der Schicht

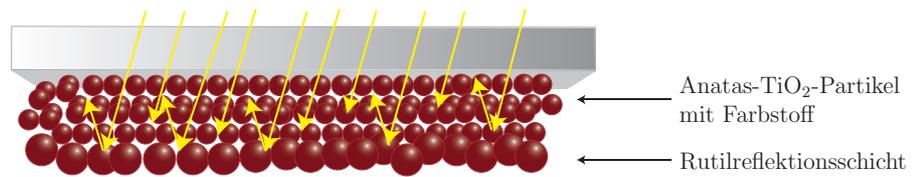


Abbildung 2.3.: Nicht absorbierte Licht wird an den größeren Rutilpartikeln reflektiert und kann so erneut auf ein Farbstoffmolekül treffen

verbleibt und somit effektiver von dem Farbstoff absorbiert werden kann [PvF00]. Dieser Effekt wird speziell dann ausgenutzt, wenn die TiO<sub>2</sub>-Schichten dünner ausgeführt werden. Letzteres hat den Vorteil einer geringeren Rekombinationsrate [IMC<sup>+</sup>08]. Um trotz dünnerer Schicht und der damit verbundenen geringeren Farbstoffmenge möglichst viel Licht absorbieren zu können, wird auf die nanokristalline Anataschicht eine Reflektionsschicht aus größeren Rutilpartikeln aufgebracht. Es soll das nichtabsorbierte Licht zurück in die gefärbte Schicht reflektieren (Abbildung 2.3). Doch nicht nur in Dünnschichtzellen kommen Reflektionsschichten zum Einsatz. Auch bei Vielfachschichten, die aus mehreren dünnen Schichten bestehen, werden Reflektionsschichten zur Leistungssteigerung eingesetzt [ICC<sup>+</sup>07].

Neben den optischen Eigenschaften lieferten LE et al. einen weiteren Erklärungsansatz für die Leistungssteigerung. Hierzu wurde in [LRM<sup>+</sup>09] eine Terahertz-Zeitbereichsspektroskopie an einer Mischung aus Anatas- und Rutilpartikeln durchgeführt. Sie kamen zu dem Ergebnis, dass eine Injektion von Elektronen aus den Rutil- in die Anatasmodifikation möglich sei. Somit wäre auch hier eine räumliche Ladungsträgertrennung möglich und auch der violette bzw. ultraviolette Teil des Lichts könnte, absorbiert durch die Rutilpartikel, zur Funktion der Solarzelle beitragen. Die Injektion eines Elektrons in das höher gelegene Energieniveau des Leitungsbandes der Anatasmodifikation könnte ermöglicht werden, indem sich, bedingt durch die unterschiedlichen Bandlücken, eine Art Diode mit minimaler Raumladungszone im Kontaktbereich zwischen den Partikeln ausbildet. Diese wäre zwar auf Grund der nur sehr kleinen Unterschiede in der Bandstruktur minimal, könnte durch die Verwendung von Nanopartikeln jedoch einen positiven Einfluss haben. Das dadurch entstandene elektrische Feld könnte in Analogie zu einer herkömmlichen Solarzelle die freigeordneten Elektron-Loch-Paare trennen.

Neben den bereits genannten optischen und elektrischen besitzt TiO<sub>2</sub> auch gute photokatalytische Eigenschaften. Wird eine Schicht aus TiO<sub>2</sub> der Atmosphäre ausgesetzt, so sammelt sich auf Grund der hydrophilen Eigenschaften die Luftfeuchtigkeit an der

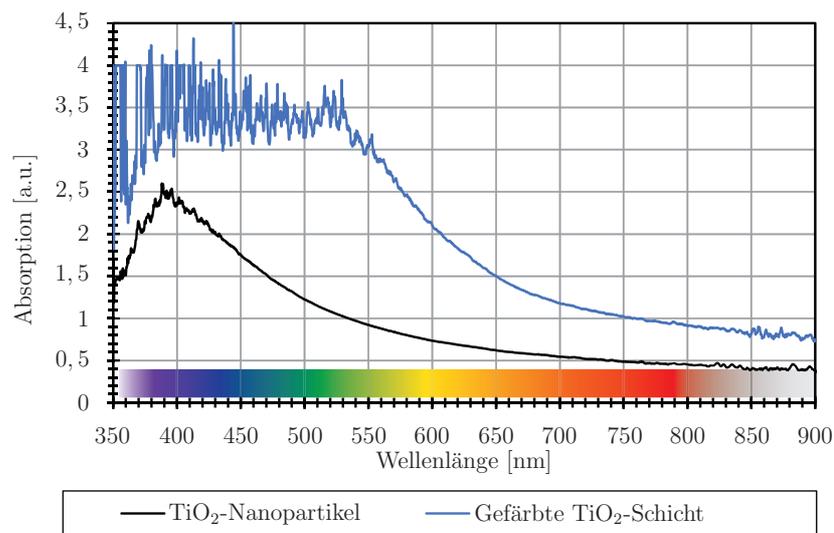
Oberfläche des Halbleiters. Wird der Halbleiter nun durch UV-Strahlung angeregt, so können die erzeugten Elektron-Loch-Paare die Wassermoleküle in Wasserstoff und  $\text{O}_2^-$ -Hyperoxidradikalen aufspalten. Diese hochreaktiven Radikale sind wiederum in der Lage, organische Verbindungen zu oxidieren und somit von der Schicht zu entfernen [HM98]. Dieser Effekt wird zum Beispiel bei den selbstreinigenden  $\text{TiO}_2$ -Wasserstoffsensoren ausgenutzt [MVPG03]. Während des Einsatzes eines solchen Sensors können sich mit der Zeit Verunreinigungen verschiedenster Art an der Oberfläche anlagern. Diese Verunreinigungen führen zu einem Verlust der Sensitivität. Wird jedoch die  $\text{TiO}_2$ -Schicht mit UV-Licht bestrahlt, so werden diese Verunreinigungen durch den beschriebenen Prozess entfernt und die Sensitivität wird wieder vollständig hergestellt. Somit ist kein Hochtemperaturschritt erforderlich und die thermische Belastung kann auf ein Minimum reduziert werden. Es sei an dieser Stelle bereits erwähnt, dass die photokatalytischen Eigenschaften der  $\text{TiO}_2$ -Schicht in Verbindung mit intensiver UV-Bestrahlung im Verlauf dieser Arbeit noch von größerer Bedeutung sein werden.

Da auch im Bereich der Photokatalyse genau wie bei den Farbstoffsolarzellen die Effektivität von der Menge der adsorbierten Moleküle und somit direkt von der Oberfläche der Schicht abhängt, gilt es, diese zu maximieren. Ein interessanter Ansatz verfolgt die Möglichkeit des Einsatzes von Nanoröhren und Fäden zur Oberflächenvergrößerung. Diese haben speziell für den Einsatz in Farbstoffsolarzellen bei vertikaler Ausrichtung der Nanostrukturen den Vorteil, dass die Diffusion der Elektronen entlang einer Struktur deutlich verbessert verläuft [MSP<sup>+</sup>05][SMP<sup>+</sup>07][VPS<sup>+</sup>05].

### 2.2.2. Farbstoff

Die Generierung freier Elektron-Loch-Paare durch den sichtbaren Teil des Lichts wird erst durch die Sensibilisierung der halbleitenden Schicht mit Hilfe eines Farbstoffes erreicht (siehe Abbildung 2.4). Wie zuvor erwähnt, ist die Bandlücke des Halbleiters hierfür zu groß und die Ladungsträger könnten nicht räumlich voneinander getrennt werden. Der Farbstoff stellt also die treibende Kraft der Solarzelle dar.

Zur Sensibilisierung können sowohl natürliche als auch synthetische Farbstoffe verwendet werden. Entscheidend für die Funktion der Solarzelle ist in beiden Fällen die jeweilige Lage der absoluten HOMO- und LUMO-Niveaus und damit einhergehend deren Absorptionsspektrum. Wie in Kapitel 2.1 beschrieben muss für eine erfolgreiche Ladungsträgerinjektion

Abbildung 2.4.: Absorption einer TiO<sub>2</sub>-Schicht mit und ohne Farbstoff

das LUMO-Niveau energetisch oberhalb des Leitungsbandes im TiO<sub>2</sub> liegen. Gleichzeitig muss der Farbstoff vom verwendeten Elektrolyt wieder reduziert werden können. Das ist gleichbedeutend damit, dass das HOMO-Niveau energetisch unterhalb des Redoxpotenziales des Elektrolyts liegen muss. Des Weiteren sollte der Farbstoff ein möglichst breites Absorptionsspektrum aufweisen, damit der Großteil des einfallenden Lichtes absorbiert werden kann. Zusätzlich weist die Art der Bindung zwischen Farbstoff und TiO<sub>2</sub>-Schicht einen großen Einfluss auf die Injektionsrate auf. Die Injektionen sollten möglichst ungehemmt und schnell verlaufen können, um die Rekombinationsrate innerhalb des Farbstoffes und zwischen Farbstoff und Elektrolyt möglichst gering zu halten. Gleichzeitig muss die Verbindung stabil sein, damit eine möglichst große Langzeitstabilität bestehen kann. Um eine Konkurrenz zur herkömmlichen Siliziumtechnologie darstellen zu können, sollte die Lebensdauer des Farbstoffes 20 Jahre betragen, was einer Anzahl von 10<sup>8</sup> Oxidations- und Reduktionszyklen entspricht [Grä03].

### Natürliche Farbstoffe

In der Natur existieren eine Vielzahl unterschiedlichster Farbstoffe. Diese finden sich beispielsweise in Blättern, Früchten und Blüten, wo sie für die Pflanze von großer Bedeutung sind. Allen gemein ist, dass die Farbstoffe selbstständig von der Pflanze gebildet werden können. Sie lassen sich unterteilen in die Hauptgruppen der Betalaine, Chlorophyl-

le, Carotinoide und Flavonoide. Hiervon zählen einzig die Chlorophylle zu den primären Pflanzenstoffen, da diese für die Pflanze überlebenswichtig sind. Die übrigen Farbstoffe zählen zu den sekundären Pflanzenstoffen. Sie sind für die Pflanze nicht überlebenswichtig, sondern dienen beispielsweise dem Anlocken von Insekten und somit der Verbreitung. Diesen Hauptklassen werden weitere Untergruppen zugeordnet. So stellt die Gruppe der Anthocyane einen Hauptvertreter der Flavonoide dar. Alleine dieser Untergruppe gehören bereits über 400 verschiedene Verbindungen an [BGS01]. Betrachtet man die Hauptgruppe der Flavonoide, so sind es sogar über 6000 Verbindungen [Fle04]. Eine Auswahl allein anhand einer möglichst dunklen Farbe zu treffen, welche auf einen hohen Absorptionsgrad schließen lässt, ist nicht möglich. Farbstoffsolarzellen, welche mit unterschiedlichen Farbstoffen mit ähnlicher Farbgebung hergestellt wurden, weisen deutlich Leistungsunterschiede auf. Dies kann zum einen an der absoluten Lage der Energieniveaus liegen, oder aber auch an der Art der Bindung. Farbstoffe, zu denen beispielsweise die Betalaine zählen, weisen vergleichsweise hohe Injektionsraten auf. Dies ist auf die Bindung über COOH-Gruppen zurückzuführen, welche über sehr gute elektrische Eigenschaften verfügen. Daher werden solche Carboxylgruppen auch gezielt in synthetischen Farbstoffen zur Bindung eingesetzt [FP99]. Anthocyane hingegen nutzen anstelle der Carboxylgruppen vorhandene Hydroxylgruppen [CYS<sup>+</sup>12]. Diese Form der Bindung hat wiederum in Kombination mit dem zu sensibilisierenden TiO<sub>2</sub> den großen Vorteil, dass auf Grund der Hydrophilie des Halbleiters ausreichend OH-Gruppen an der Oberfläche vorhanden sind. Zur Verbesserung der Haftung können zwar wie in Kapitel 3.5 beschrieben, künstlich zusätzlich OH-Gruppen an der Oberfläche kreiert werden, eine Zusatzbehandlung ist jedoch nicht unbedingt erforderlich. Ist die hydrophile Eigenschaft für Anthocyane von großem Vorteil, so ist sie für Carboxylbindungen als großer Nachteil zu sehen. Diese Verbindungen können durch die Anwesenheit von OH-Gruppen abgelöst werden [PBL<sup>+</sup>06]. Die TiO<sub>2</sub>-Schicht sollte somit möglichst frei von Hydroxylgruppen sein, was ohne spezielle Behandlungen nicht erreicht werden kann. Im einfachsten Fall könnte der Farbstoff beispielsweise direkt nach dem Sintern auf die noch erhitzte Schicht aufgebracht werden.

Prinzipiell ist es bei der Verwendung von organischen Farbstoffen ebenfalls möglich, diese wie in der Natur zu kombinieren. Wie bei den Tandemsolarzellen könnte so ein größeres Spektrum des Sonnenlichts absorbiert werden. Dabei ist jedoch zu beachten, dass nur Monolagen des Farbstoffes angelagert werden können und somit dieser Farbstoff nicht zusätzlich aufgebracht werden kann. Der hinzugefügte Farbstoff kann lediglich einen Platz anstelle des ursprünglichen Farbstoffes am TiO<sub>2</sub> einnehmen. Zudem wäre ein Farbstoff aus

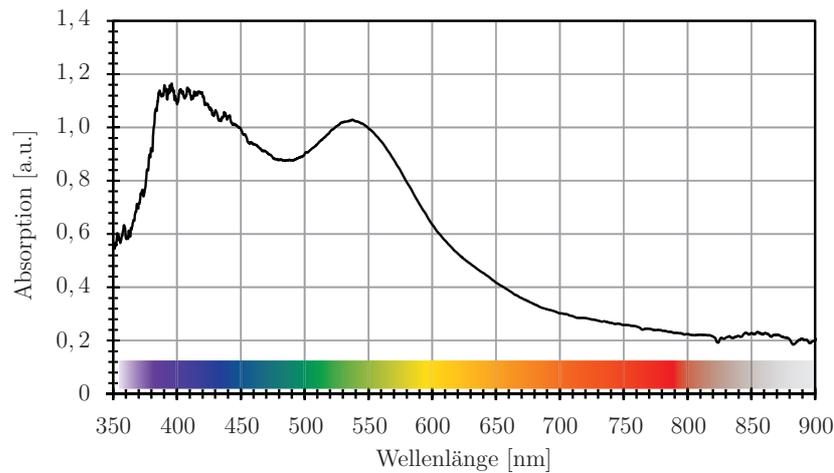


Abbildung 2.5.: Absorptionsverhalten des verwendeten Hibiskusfarbstoffs

der Gruppe der Betalaine auf Grund der genannten Bindungsmechanismen nicht kombinierbar mit einem Farbstoff aus der Gruppe der Antocyane. Auch in der Natur schließen sich diese beiden Farbstoffe gegenseitig aus [Wyl69]. Dennoch kann auf Grund von synergetischen Effekten eine Leistungssteigerung eintreten [LHT<sup>+</sup>15]. Ein vergleichbarer Effekt konnte auch in eigenen Untersuchungen gezeigt werden (vgl. Kapitel 3.3).

Der höchste bislang erzielte Wirkungsgrad einer mit Hilfe von organischen Farbstoffen gefärbten Solarzelle liegt bei 9,4% [IMU<sup>+</sup>08]. In diesem Fall wurde der Farbstoff Indolin (D205) verwendet. Hier wurde der Farbstofflösung Chenodesoxycholsäure zugegeben. Diese hydrophobe Verbindung soll die Bildung von Agglomeraten verhindern und so zu einer besseren Haftung führen. Um einen kleinen Überblick über die Leistungsfähigkeit einiger Farbstoffe zu geben sei auf [Nar12][LAB<sup>+</sup>14][HBMG14] verwiesen. Hier präsentieren die Autoren Sammlungen der bis dahin erzielten Wirkungsgrade. Es sei an dieser Stelle jedoch erwähnt, dass es sich hierbei um eine Sammlung aus der Literatur entnommener Werte handelt. Da die Gesamtsysteme sich zusätzlich zu den Farbstoffen auch in den übrigen Komponenten von einander unterscheiden können, ist somit ein Vergleich untereinander nur schwer möglich. Zudem handelt es sich um Messergebnisse, welche kurz nach der Herstellung erzielt werden konnten. Eine Langzeitstabilität kann unter Verwendung von organischen Farbstoffen nur schwer erzielt werden. Durch die photokatalytische Wirkung der TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel unter UV-Bestrahlung wird die Lebensdauer bereits stark beeinträchtigt [Nar12].

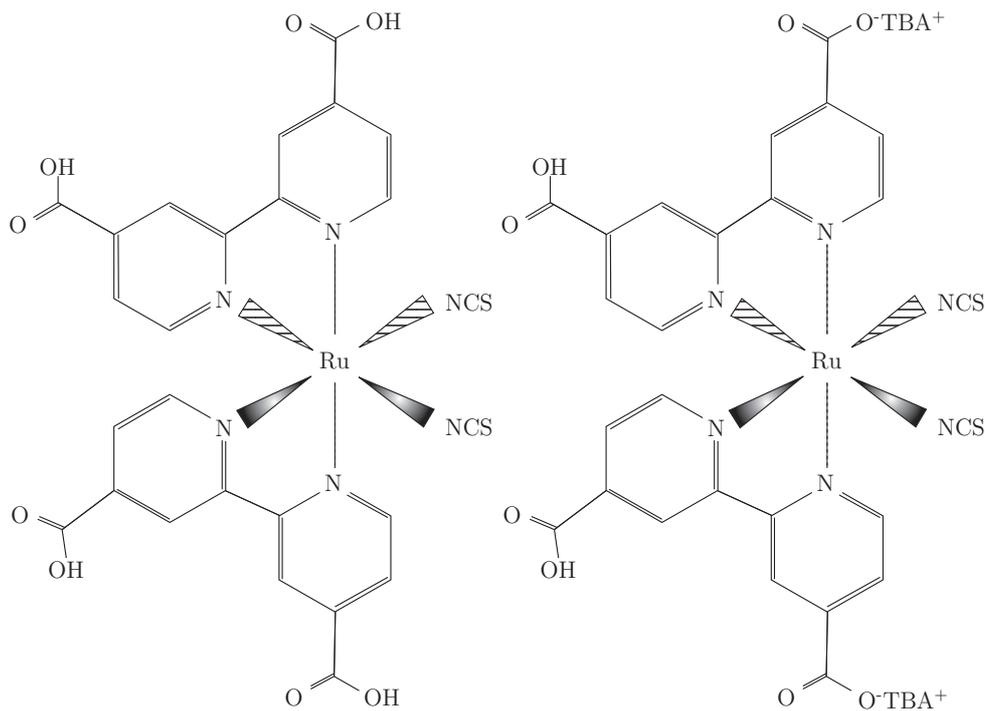


Abbildung 2.6.: Aufbau der Farbstoffe N3 (links) und N719 (rechts)

Im Verlaufe dieser Arbeit wird für den Großteil der Untersuchungen ein aus Hibiskus gewonnener Farbstoff verwendet. Dieser tiefrote Farbstoff stammt aus der Gruppe der Anthocyane. Genauer bildet eine Kombination aus Delphinidin und Cyanidin im Verhältnis 2:1 den Farbstoff [HBMG14]. Der mit Hilfe dieses Farbstoffes in der Literatur bislang höchste erzielte Wirkungsgrad beläuft sich auf 1,14% [Nar12]. Das Absorptionsspektrum dieses Farbstoffes weist ein Maximum im blauen und grünen Bereich des Lichts auf (siehe Abbildung 2.5). Die Kennlinie wurde mit Hilfe eines Spektrometers der Firma getAMO Ltd. (GetSpec 3648) aufgezeichnet. Die lokalen Maxima im violetten und UV-A Bereich sind auf Interferenzen zurückzuführen, welche vom  $\text{TiO}_2$ -Trägermaterial verursacht wurden.

## Synthetische Farbstoffe

Wie bereits beschrieben ist der Farbstoff die treibende Kraft in der Farbstoffsolarzelle. Dementsprechend trägt die Entwicklung neuer synthetischer Farbstoffe mit optimierten Haftungs-, Absorptions- und Regenerationseigenschaften zu einer deutlichen Leistungsverbesserung bei. Die drei am häufigsten verwendeten synthetischen Farbstoffe sind der N3-, der N719- und der N749-Farbstoff.

1993 gelang es den Forschergruppen um Michael Grätzel und Mohammad Khaja Nazeeruddin erstmalig, eine Farbstoffsolarzelle mit einem Wirkungsgrad von über 10 % unter AM 1,5 Bedingungen herzustellen [NKR<sup>+</sup>93]. Hierzu wurde der synthetische Farbstoff cis-Diisothiocyanato-bis(2,2'-Bipyridyl-4,4'-Dicarbonyl) Ruthenium(II), kurz N3 oder Ruthenium 535, verwendet. Dieser Farbstoff besteht aus dem zentralen Übergangsmetall Ruthenium. Die zwei Bipyridilliganden des Rutheniums sind maßgeblich für die photo-physikalischen Eigenschaften verantwortlich. Zusätzlich befinden sich an den Liganden die Carboxylverbindung, welche für die Anlagerung an die TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel verantwortlich sind. Des Weiteren besitzt das Ruthenium zwei Thiocyanatliganden, welche hauptverantwortlich für die Interaktion des Farbstoffes mit dem Elektrolyt sind. Das Absorptionsverhalten des Farbstoffes weist Maxima in den Bereichen 314 nm, 398 nm und 535 nm auf [NZHB<sup>+</sup>99]. Er absorbiert dem zur Folge Licht im UV-A bis hin zum grünen Bereich, was dem Farbstoff ein dunkelrotes Aussehen verleiht. Zur Verbindung mit der Halbleiterschicht dienen hier wie bei den Betalainen COOH-Gruppen [LGED10b]. Dementsprechend sensitiv sind die Verbindungen gegenüber oberflächlichen OH-Gruppen [FP99][PBL<sup>+</sup>06]. Um eine möglichst gute Verbindung zu erhalten, sollte die TiO<sub>2</sub>-Schichten bevor sie vollständig abgekühlt sind in die Farbstofflösung eingetaucht werden. Der Einfluss einer Anreicherung zusätzlicher OH-Gruppen an der Oberfläche auf die Leistung einer mit N3-Farbstoff sensibilisierten Zelle wird im Verlauf der Arbeit auch an Hand eigener Analysen gezeigt werden. Zusätzlich kann der Farbstofflösung Chenodesoxycholsäure beigelegt werden, wodurch wie beim Indolin eine Agglomeration verhindert wird (vgl. Kapitel 2.2.2).

Eine Modifikation des N3-Farbstoffes stellt der N719-Farbstoff (cis-Diisothiocyanato-bis(2,2'-Bipyridyl-4,4'-Dicarboxylat) Ruthenium(II)bis(Tetrabutylammonium)) dar. Anstelle zweier Wasserstoffatome treten im Falle des N719 zwei Tetrabutylammonium- (TBA) Verbindungen (Abbildung 2.6). Die Verbindung zum TiO<sub>2</sub> wird nun nicht mehr über die Carboxyl-, sondern über die Carboxylat- (COO<sup>-</sup>) Verbindungen realisiert. Dies hat einen großen Einfluss auf die Injektionsrate des Farbstoffes. Im Fall des N719 Farbstoffes beträgt diese ca. 25 fs [LSS<sup>+</sup>97]. Diese Änderung führt zu einer Leistungssteigerung des N719 gegenüber dem ursprünglichen N3-Farbstoff bei gleich bleibendem Absorptionsspektrum. Ein zusätzlicher Vorteil der Bindung über Carboxylatgruppen besteht darin, dass diese im Gegensatz zu Carboxylgruppen positiv auf die am hydrophilen TiO<sub>2</sub> angehafteten OH-Verbindungen reagieren. Diese verbessern sogar die Haftung [LGED10b]. Dieser Umstand wurde, wie in verschiedenen Veröffentlichung beschrieben, bereits ausgenutzt [LGED10a][KYV<sup>+</sup>08][HKS<sup>+</sup>08]. Hier wurden mittels Sauerstoffplasma bzw. UV-

Bestrahlung OH-Gruppen an der Oberfläche angereichert, was zu einer Leistungssteigerung der Farbstoffsolarzellen im Vergleich zu unbehandelten Zellen führte.

Im Falle des N719 handelte es sich also um eine Veränderung des Ladungsträgerüberganges. Da das Absorptionsspektrum des Farbstoffes nicht optimal auf das Sonnenlicht angepasst ist, wurde in einem weiteren Schritt der Farbstoff N749 entwickelt. Die Struktur unterscheidet sich deutlich von dem des N3 bzw. N719. So ersetzt beispielsweise ein Terpyridilligand die zwei Bipyridilliganden. Die freie Koordinationsstelle am Rutheniumatom wird von einem weiteren Thiocyanatliganden besetzt. Durch die Veränderung ergaben sich neue Absorptionsmaxima bei Wellenlängen von 328 nm, 339 nm, 421 nm, 536 nm und 610 nm [HWY<sup>+</sup>15]. Somit wird das Absorptionsverhalten aufgeweitet und verleiht dem Farbstoff ein grünes Aussehen. Durch die zusätzliche Verbindung zum Elektrolyt erhoffte man sich eine weitere Verbesserung. Die bislang erzielten Wirkungsgrade bestätigten dies jedoch nicht. Auch wenn sich gegenüber dem N3 Farbstoff Vorteile gezeigt haben, so wurden mit dem N719-Farbstoff bessere Ergebnisse erzielt [ALC<sup>+</sup>14].

Da es sich bei Ruthenium um ein seltenes und dem entsprechend wertvolles Element handelt, wird im Bereich der synthetischen Farbstoffe nach Alternativen geforscht. Vielversprechend sind hier Farbstoffe, welche auf Porphyrin und Zink basieren [CJW<sup>+</sup>07]. Im Vergleich zum N719 Farbstoff mit 7,3% konnten LU et al. mit Hilfe von Porphyrin bereits Wirkungsgrade von 6,8% erreichen [LTY<sup>+</sup>09]. Der mit 13% höchste bislang erzielte Wirkungsgrad einer Farbstoffsolarzelle konnte mit der rutheniumfreien Porphyrin-Verbindung mit dem Synonym SM315 erzielt werden und zeigt das Potenzial derartiger Verbindungen [MYG<sup>+</sup>14].

### 2.2.3. Elektrolyt

Der Elektrolyt stellt die Verbindung zwischen Farbstoff und Rückelektrode dar. Seine Hauptaufgabe besteht darin, den oxidierten Farbstoff zu reduzieren. Für diese Aufgabe hat sich das Redoxpaar Iodid/Triiodid als sehr effizient erwiesen [KL98]. Der bislang maximal erzielte Wirkungsgrad einer Farbstoffsolarzelle wurde allerdings mit Hilfe eines Cobaltredoxpaares erzielt [MYG<sup>+</sup>14].

Gelöst wird das Redoxpaar meist in organischen Lösungsmitteln [WLL<sup>+</sup>15]. Diese sind bedingt durch ihre niedrige Viskosität in der Lage, die mesoporöse TiO<sub>2</sub>-Schicht vollständig zu durchdringen und eine hohe Diffusionsgeschwindigkeit zu gewährleisten. Lösungsmittel

wie das häufig verwendete Acetonitril sind jedoch äußerst flüchtig, sodass es bei unzureichender Versiegelung der Zelle schnell zur Degradation der Zelle kommt. Zusätzlich sind die verwendeten Materialien chemisch aggressiv und beeinträchtigen so zusätzlich die Versiegelung, was den Austritt und somit die Degradation weiter beschleunigt [Jun07].

Für kurzfristige maximale Wirkungsgrade ist die Güte des Elektrolyts und damit einhergehend neben dem Redoxpaar die Diffusionskonstante und der Durchtrittswiderstand am Katalysator entscheidend. Als Richtwerte für Neuentwicklungen gelten hier eine Diffusionskonstante von  $>10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  [HG01]. Für den Durchtrittswiderstand wird ein Wert im Bereich  $<0,5 \Omega/\text{cm}^2$  als ausreichend bezeichnet. Dieser Wert kommt bei den derzeit erzielten Kurzschlussstromdichten einem Spannungsabfall an der Gegenelektrode von ca. 10 mV gleich [Pap97].

Zur Verlängerung der Lebensdauer muss auf andere Elektrolyte zurückgegriffen werden. Eine Alternative zu den flüchtigen organischen Lösungsmitteln stellen ionische Flüssigkeiten dar [MFK<sup>+</sup>06]. Auf Grund ihres vernachlässigbaren Dampfdruckes kommt es nicht zu den bekannten Alterungserscheinungen [ZSH<sup>+</sup>06]. Nachteilig bei der Verwendung ionischer Flüssigkeiten ist jedoch ihre erhöhte Viskosität. Diese hat einen direkten Einfluss auf die Diffusionskonstante des gelösten Redoxpaares. So ist die Diffusionskonstante des Iodids ein bis zwei Größenordnungen kleiner im Vergleich zu herkömmlichen Lösungsmitteln [GK08]. Zusätzlich wird durch die erhöhte Viskosität das Durchdringen der mesoporösen Schicht erschwert, wodurch es auch hier zu Leistungseinbußen kommt. Durch die stetige Weiterentwicklung der ionischen Flüssigkeiten konnte in einer Rekordzelle auf Basis von Butyronitril ein Wirkungsgrad von 10 % erzielt werden [SCM<sup>+</sup>11]. Hierbei zeigte sich auch die deutlich verbesserte Langzeitstabilität. Auch nach 1000 Stunden Beleuchtung betragen die Leistungsverluste weniger als 4 %.

*Quasi-Solid State* und *Solid State* Elektrolyte sollen die Passivierung weiter vereinfachen und die Langzeitstabilität verbessern. Im Falle der *Quasi-Solid State* Elektrolyte wird mit Hilfe von organischen oder anorganischen Gelatoren bzw. Polymeren der Elektrolyt verfestigt. Der so gewonnene Elektrolyt soll durch den Feststoffanteil eine höhere Stabilität aufweisen. Gleichzeitig besitzt er durch die ionische Flüssigkeit eine mit flüssigen Elektrolyten vergleichbare Diffusionskonstante. Die bislang höchsten erzielten Wirkungsgrade liegen mit 10 % im Bereich der ionischen Flüssigkeiten. Die mit den reinen ionischen Flüssigkeiten vergleichbare schlechte Porendurchdringung führt auch hier zu Leistungseinbußen [WLL<sup>+</sup>15]. Bedingt durch die in geringeren Maßen vorhandenen Lösungsmittel kommt es

unter der Verwendung von Quasi-Solid State Elektrolyten weiterhin zu Degradationserscheinungen.

Solid-State Elektrolyte hingegen beinhalten keine Lösungsmittel. Sie basieren entweder auf organischen oder anorganischen Lochleitern. Die Verwendung eines derartigen Redoxsystems birgt den Vorteil einer hohen Stabilität, jedoch gestaltet sich hier eine effektive Porenfüllung als schwierig. Der in Solid-State Farbstoffsolarzellen häufig verwendet organische Lochleiter spiro-OMeTAD weist bei einer  $\text{TiO}_2$ -Schichtdicke von  $2\ \mu\text{m}$  bereits nur noch eine Porendurchdringung zwischen 60 % und 65 % auf [DTB<sup>+</sup>09]. Eine weitere Vergrößerung der Schichtdicke verschlechtert diesen Wert, sodass diese Schichtdicke nicht überschritten werden sollte [SSM07]. Um das einfallende Licht mit Hilfe des Farbstoffes möglichst effizient absorbieren zu können, wird jedoch eine Schichtdicke von  $10\ \mu\text{m}$  angestrebt [WLL<sup>+</sup>15]. Zusätzlich führt die vergleichsweise schlechte Ladungsträgerbeweglichkeit der Löcher zu einer im Vergleich zu flüssigen Elektrolyten um zwei Größenordnungen größeren Rekombinationsrate [KNGA14]. Die Erhöhung der Ladungsträgerbeweglichkeit durch eine Dotierung von spiro-OMeTAD mit Hilfe des FK102-Cobalt(III)-Komplexes führt zu einem bislang maximalen Wirkungsgrad von Solid-State Farbstoffsolarzellen von 7,2%. Vergleicht man diesen Wert mit dem maximalen Wirkungsgrad einer Farbstoffsolarzelle unter Verwendung eines flüssigen Elektrolyts, führt die gewonnene Langzeitstabilität zu einem Leistungsverlust von 45 %.

In dieser Arbeit wird für die Herstellung der Solarzellen ein wasserbasierter Elektrolyt mit einem Iodid/Triiodid Redoxpaar verwendet. Auf die Verwendung von Acetonitril wurde verzichtet, da die hergestellten Zellen nicht versiegelt werden und somit flüchtige Lösungsmittel zu einer vermehrten Degradation und möglicherweise zu einer Verfälschung der Messergebnisse führen würden.

#### 2.2.4. Katalysator

Der Katalysator beschleunigt die Reduktion des Triiodids des Elektrolyts. Durch die Verwendung eines Katalysators wird die hierfür benötigte freie Aktivierungsenthalpie und somit der Durchtrittswiderstand an der Gegenelektrode herabgesetzt [Wür06]. Hierfür ist die Lage des elektrochemischen Potentials von großer Bedeutung. Dieses muss sich oberhalb der des Elektrolyts befinden. Es kommt jedoch nicht nur auf das Material, sondern auch auf die Art der Aufbringung und die damit verbundenen Oberflächeneigenschaften

an. Pro Oberflächenplatz kann immer nur ein Triiodidmolekül reduziert werden. Eine vergrößerte Oberfläche an der Elektrode erhöht die Reduktionsrate des Iods und führt somit zu einer deutlichen Leistungssteigerung.

Als eines der effektivsten Materialien hat sich Platin erwiesen. Durch seine hohe katalytische Effektivität und Leitfähigkeit bei gleichzeitiger hoher Stabilität wurden mit Hilfe von platinisierten Gegenelektroden sehr gute Wirkungsgrade erzielt [WM14][LCC<sup>+</sup>10]. Gleichzeitig ist Platin jedoch sehr teuer, sodass die Platinmenge möglichst gering gehalten werden sollte. Wird ein Abscheidungsverfahren ähnlichem dem *Sputtern* oder Aufdampfen verwendet, führen schon sehr geringe Schichtdicken zu einer deutlichen Senkung des Durchtrittswiderstandes. FANG et al. konnten in diesem Zusammenhang zeigen, dass eine Schichtdicke von 2 nm bereits eine ausreichende katalytische Wirkung erzielt. Für ihre Untersuchungen wurden dünne Schichten (2 nm - 450 nm) mittels Sputterprozess abgeschieden und die Auswirkungen auf Durchtritts- und Schichtwiderstand analysiert. Da sich die Größe der Oberfläche bei Variation der Schichtdicke nicht verändert, führt eine Vergrößerung zu keinerlei Verbesserung des Durchtrittswiderstandes (0,8  $\Omega$  - 2,1  $\Omega$ ). Die Schwankungen zwischen den Widerstandswerten traten hierbei willkürlich auf, sodass leichte Unterschiede zum Beispiel in der Rauigkeit der Substratoberfläche angenommen werden können [FMG<sup>+</sup>04]. Analog zu der Verwendung von TiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln kann die Verwendung von Pt-Nanopartikeln durch ihre große Oberfläche zu einer Leistungssteigerung führen [DC13]. Eine weitere Möglichkeit zur Oberflächenvergrößerung besteht darin, Platin auf Trägermaterial mit großer Oberfläche aufzubringen und so weiter Material einzusparen. DAO et al. haben hierzu Platin auf Polystyrolkugeln mit einem Durchmesser von 1  $\mu\text{m}$  gesputtert. In einem anschließenden Ausheizschritt bei 500 °C wurden die Polystyrolkugeln entfernt und auf der Oberfläche verblieben Platinhohlkugeln (siehe Abbildung 2.7). Verglichen mit einer reinen gesputterten Schicht konnte so der Wirkungsgrad von 7,89 % auf 8,53 % erhöht werden [DKC<sup>+</sup>11].

Eine vielversprechende und kostengünstige Alternative zu Platin stellt Kohlenstoff dar. Es weist eine hohe katalytische Aktivität und Stabilität auf. Die Formen des Kohlenstoffs sind hierbei sehr vielfältig. So kommen unter anderem Aktivkohle, industrieller Ruß, Fasern, Nanotubes, Fullerene oder Graphene in der Farbstoffsolarzellen zur Verwendung [WM14]. Die bis dato vielversprechendste Form stellen dabei die Graphene dar. XU et al. konnten durch die Verwendung eines Multilagen-Graphen Katalysators und eines Iodid/Triiodidelektrolyts einen Wirkungsgrad von 9,5 % erzielen. Die Vergleichszellen mit Platin wiesen hier einen Wirkungsgrad von 9,1 % auf [XHC<sup>+</sup>13]. Eine weitere viel-

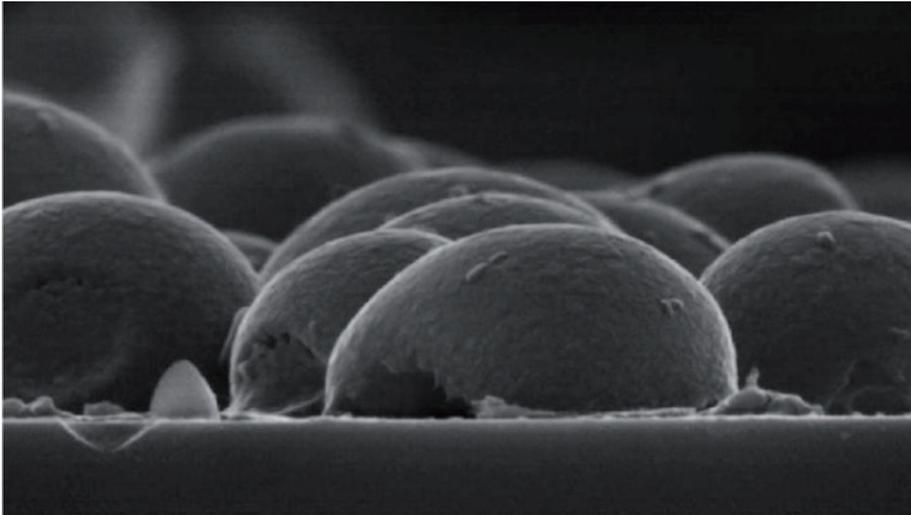


Abbildung 2.7.: Platinhohlkörper nach der Entfernung des Polysterolträgermaterials [DKC<sup>+</sup>11]

versprechende Form ist der industrielle Ruß mit einem erzielten Wirkungsgrad von 9,1% [MIW<sup>+</sup>06], speziell wenn die Wirtschaftlichkeit mit bewertet wird.

Bei der Verwendung von verschiedenen Metallverbindungen wie Oxiden, Nitriden, Phosphiden oder Seleniden wurden ebenfalls gute Ergebnisse erzielt. Durch Selenide wurden oftmals die Wirkungsgrade der Platinreferenzelektrode übertroffen [GXL<sup>+</sup>13][ZPX<sup>+</sup>13]. Unter Verwendung einer Verbindung aus Kobalt und Selen konnte ein maximaler Wirkungsgrad von 9,4% erzielt werden [GWX<sup>+</sup>12].

Wurden bis hier hin nur reine Materialien oder Verbindungen aufgeführt, so ist man jedoch keineswegs darauf beschränkt. Verbundmaterialien sind im Gegenteil durch die Kombination der jeweiligen Vorteile sehr erfolgreich. Beispielsweise kann durch die Verwendung von Kohlenstoffnanotubes in Verbindung mit Graphen ein Wirkungsgrad von 8,37% erzielt werden. Zum Vergleich lieferte eine Platinreferenzelektrode 7,79% [ZNO13]. Auch die Kombination der großen Oberfläche von Siliziumnanotubes mit den katalytischen Eigenschaften von Platin bewirkt eine deutliche Steigerung um 21% im Vergleich zu einer reinen Platinschicht [MTC13].

### 2.2.5. Elektroden

Die Elektroden in Farbstoffsolarzellen bestehen in der Regel aus Glassubstraten, welche mit einer transparenten, leitfähigen Schicht beschichtet wurden. Sie dienen zum einen als Trägermaterial für die TiO<sub>2</sub>-Partikel. Zum anderen nehmen sie die Ladungsträger aus dem

TiO<sub>2</sub> auf. Da das Material speziell im Bereich des Absorptionsspektrum des Farbstoffes eine hohe Transparenz aufweisen sollte, eignen sich hierfür dotierte Halbleiter mit einer großen Bandlücke. Die am häufigsten verwendeten Elektroden bestehen aus mit Indium-Zinn-Oxid (ITO) bzw. Fluor-Zinn-Oxid (FTO) beschichteten Gläsern. ITO weist hierbei mit einer Transmission von mehr als 80 % die besten optischen Eigenschaften auf. FTO hingegen besitzt vergleichsweise gute elektrische Eigenschaften [GLS12]. Speziell unter Anbetracht der benötigten hohen Sintertemperaturen der TiO<sub>2</sub>-Schicht, sind FTO-beschichtete Gläser deutlich im Vorteil. Während der Schichtwiderstand eines ITO-beschichteten Glases nach dem Sinterprozess von anfänglich  $18 \Omega/\square$  auf  $52 \Omega/\square$  anstieg, blieb dieser für FTO-beschichtete Gläser konstant. Dies zeigt sich auch an den erzielbaren Wirkungsgraden. So konnte unter Verwendung eines FTO-Glases ein Wirkungsgrad von 8,9 % erzielt werden, wohingegen das ITO-beschichtete Substrat lediglich 1,9 % erreichte [SGA10]. LEE et al. konnten in diesem Zusammenhang ebenfalls zeigen, dass der Einfluss des Schichtwiderstandes im Vergleich zu den optischen Eigenschaften überwiegt [LKS14]. Für ihre Untersuchungen wurden Gläser mit unterschiedlichen FTO-Schichten verglichen. Die Reduzierung des Schichtwiderstandes von  $15 \Omega/\square$  auf  $7 \Omega/\square$  führt zu einem Verlust der Transmission von ca. 15 %. Insgesamt führte der geringere Widerstand jedoch zu einem 20 % höheren Wirkungsgrad.

Aber auch unter der Verwendung von FTO-beschichteten Gläsern sind die Schichtwiderstände in der Regel  $\geq 7 \Omega/\square$  und somit vergleichsweise hoch. Dies führt zu einem starken Einfluss der Zellgröße auf die erreichbaren Wirkungsgrade und somit zu einer geringen Skalierbarkeit [FAK<sup>+</sup>13][FAK<sup>+</sup>14]. Eine Vergrößerung der aktiven Fläche von  $1 \text{ cm}^2$  auf  $26,5 \text{ cm}^2$  führt zu einem Verlust von 40 % [GEK<sup>+</sup>06]. Dies zeigt, dass für eine praktikable Anwendung außerhalb des Labors die Reduzierung des Schichtwiderstandes von großer Bedeutung ist. Ein möglicher Ansatz stellt eine Kombination aus ITO und FTO dar. Durch den reduzierten Schichtwiderstand konnten auch bei  $100 \text{ cm}^2$  großen Zellen noch Wirkungsgrade von 3,7 % erzielt werden [KKK<sup>+</sup>06][KEO<sup>+</sup>04].

Eine weitere Möglichkeit, den Schichtwiderstand zu reduzieren, stellt ähnlich zu Siliziumsolarzellen die Verwendung von metallischen Busstrukturen dar. Im Bereich der organischen Solarzellen konnten so gute Ergebnisse erzielt werden [KKKG08][TI07]. Eine direkte Übertragung auf Farbstoffsolarzellen ist jedoch auf Grund des aggressiven Elektrolyts nicht ohne weiteres möglich (vgl. Abbildung 2.8)[SSv<sup>+</sup>03]. Die Strukturen müssen daher vor dem direkten Kontakt geschützt werden. Dies wurde beispielsweise durch eine Passivierung aus Folie [DWW<sup>+</sup>05] oder Glaskeramik [Grä00] versucht, wobei der Schutz in

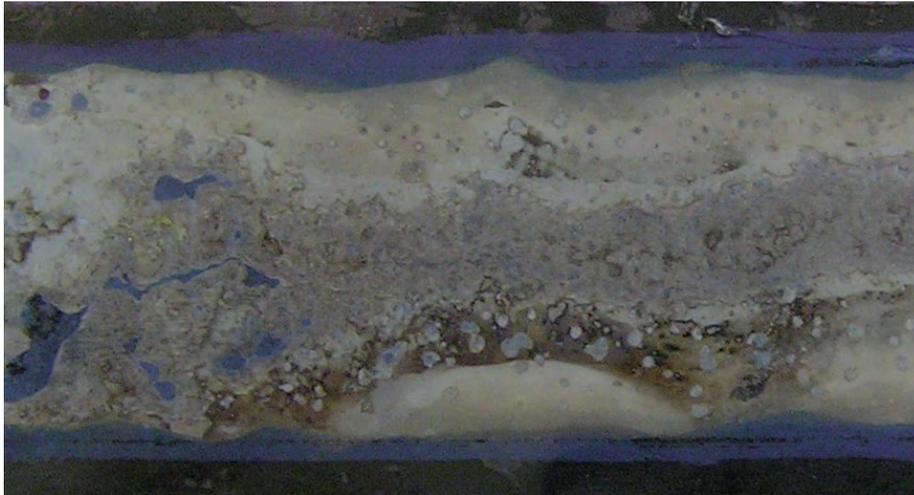


Abbildung 2.8.: Eine schlechte Passivierung kann in einer Farbstoffsolarzellen zu unerwünschten Reaktionen zwischen Metallisierungen und dem Elektrolyt führen

beiden Fällen unzureichend und somit eine Langzeitstabilität nicht gegeben war. Beiden Versuchen gemein war, dass die Bereiche der Metallisierung durch die gleichzeitige elektrische Passivierung vollständig isoliert waren. Das hat zur Folge, dass Ladungsträger, welche oberhalb der Metallisierung generiert werden, rekombinieren bevor sie zur TCO-Schicht gelangen. Um auch diese Ladungsträger nutzen zu können, wurde versucht, die Silberfinger mit Hilfe von 200 nm dicker gesputterter ITO- und FTO-Schichten zu passivieren. Doch auch hier wurde die Metallisierung bereits nach kurzer Zeit durch den Elektrolyt angegriffen [OMK<sup>+</sup>04].

In den bisherigen Modellen stellten TCO-beschichtete Substrate die Grundlage dar. Es gibt jedoch auch Ansätze, welche vollständig auf TCO-Schichten verzichten. Mit Hilfe von Geflechtes bzw. Netzen aus Titan, welche anschließend mit  $\text{TiO}_2$ -Partikeln beschichtet wurden, konnten Wirkungsgrade von bis zu 4,4% erzielt werden, wobei zur Berechnung des Wirkungsgrades die aktive Fläche und nicht die Fläche der Zelle verwendet wurde [WLH<sup>+</sup>09][FWC<sup>+</sup>07]. Hierbei wird ausgenutzt, dass das Titangeflecht durch die natürliche Oxidschicht geschützt wird und somit beständig gegen den Elektrolyt ist. Gleichzeitig besitzt Titan gegenüber TCO einen verhältnismäßig niedrigen spezifischen Widerstand. Die schützende Wirkung von Titanschichten nutzten Yoshida et al. ebenfalls zur Passivierung ihres Edelstahlgeflechtes. Hier wurde versucht das Geflecht durch eine 200 nm dicke gesputterte Schicht aus Titan und eine anschließende 200 nm dicke reaktiv gesputterte Schicht aus  $\text{TiO}_x$  zu schützen [YPU<sup>+</sup>09]. Die Passivierung ist auch bei der Verwendung von Edelstahl sehr wichtig, da die Anwesenheit von Eisen die Leistungsfähigkeit der Zelle

stark beeinflusst [IMC<sup>+</sup>08]. Für eine 0,25 cm<sup>2</sup> große Zelle konnte ein Wirkungsgrad von 5 % erzielt werden. Während diese Zellen durch die Verwendung von Geflechtes mit ihren Öffnungen durch die Frontelektrode belichtet werden können, muss diese bei der Verwendung von Vollmaterialien zwangsläufig durch die Rückelektrode erfolgen. Die Verwendung einer dünnen Titanfolie als Frontelektrode birgt den Vorteil, dass nahezu alle Standardherstellungsprozesse durchgeführt werden können. Gleichzeitig kommt es allerdings zu einer erhöhten Absorption durch die platinisierte Gegenelektrode und den Elektrolyt, sodass auch dieser speziell angepasst werden muss [BKJ13]. Der Elektrolyt, der in dieser Arbeit verwendet wird, weist zum Beispiel eine bräunliche Farbe auf, wodurch er für eine Rückseitenbelichtung ungeeignet ist (vgl. Abbildung 2.9). Selbst die Verwendung eines transparenten Elektrolyts in Kombination führt in Kombination mit den Absorptionen in der Rückelektrode bei einer Rückseitenbelichtung zu Leistungsverlusten im Bereich von 27 % [IHR<sup>+</sup>06].

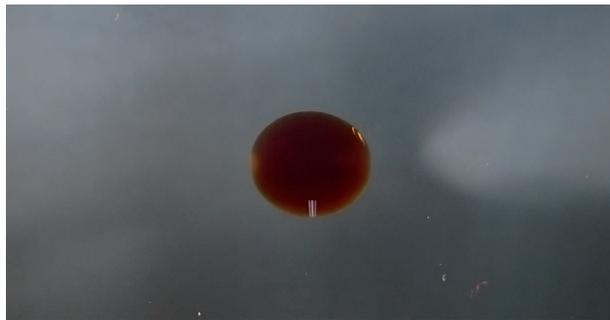


Abbildung 2.9.: Lichtbild eines Tropfens des verwendeten Elektrolyts

Durch die Verwendung einer Titanfolie ist es möglich, Farbstoffsolarzellen flexibel zu gestalten. Ähnliches kann auch durch den Einsatz von TCO-beschichteten PET-Folien erreicht werden. Die TCO-Schicht besteht hierbei in der Regel aus ITO. Die Verwendung von FTO ist nicht möglich, da zur Herstellung ein Hochtemperaturschritt erforderlich ist. Die vergleichsweise geringe Temperaturstabilität von PET in Kombination mit dem vergleichsweise hohen Schichtwiderständen limitiert den Wirkungsgrad der Zellen und verlangt nach alternativen Herstellungsprozessen der TiO<sub>2</sub>-Schicht, um dennoch gute interpartikuläre Bindungen zu erzielen. MIYASAKA et al. konnten mit Hilfe einer über Elektrophorese abgeschiedenen TiO<sub>2</sub>-Schicht einen Wirkungsgrad von 4,1 % erzielen [MK04]. Einen deutlich höheren Wirkungsgrad konnten YAMAGUCHI et al. erzielen. Durch eine anschließende Komprimierung der TiO<sub>2</sub>-Schicht durch einen mechanischen Druck im Bereich von 125 MPa konnte der Wirkungsgrad auf 7,6 % gesteigert werden [YTM<sup>+</sup>10]. Auch hier

beträgt die Größe der Zelle bedingt durch den hohen Schichtwiderstand lediglich  $0,25 \text{ cm}^2$ , was den Vorteil der Flexibilität stark reduziert.

## 2.3. Ladungstransfer

Auf die Übergänge aus dem Farbstoff in die Halbleiterschicht und die Leitung innerhalb des Elektrolyts wurde im Kapitel 2.2 bereits eingegangen. Um die Ladungstransportmechanismen zu komplettieren, sollen an dieser Stelle die Übergänge aus dem Halbleiter in die metallisch-leitende Schicht auf der Frontelektrode und der Übergang aus der Rückelektrode in den Elektrolyt erläutert werden.

### 2.3.1. Metall-Halbleiter Kontakt

Die Frontelektrode besteht in der Regel aus einer transparenten Halbleiterschicht. Um die Leitfähigkeit zu steigern, werden diese Schichten zusätzlich dotiert. Die Dotierung ist hierbei so stark, dass die TCO-Schicht metallische Eigenschaften erhält. Wie in 2.2.5 erwähnt, handelt es sich häufig um eine Zinnoxidschicht, welche durch Fluor dotiert wurde. Auf dieser Schicht befindet sich die mesoporöse  $\text{TiO}_2$ -Schicht und es entsteht ein Metall-Halbleiter Kontakt.

Entsteht ein Kontakt zwischen einem Metall und einem Halbleiter, kommt es zu einer Anpassung der Fermi-Niveaus. Hierzu diffundieren abhängig von der Lage der jeweiligen Austrittsarbeiten und der Dotierung des Halbleiters Ladungsträger vom Metall in den Halbleiter bzw. vom Halbleiter in das Metall. Im Falle des  $\text{TiO}_2$  handelt es sich um einen n-dotierten Halbleiter, sodass an dieser Stelle der Metall-n-Halbleiter Kontakt näher betrachtet werden soll. Befindet sich die  $\text{TiO}_2$ -Schicht im Kontakt mit einem Metall mit geringerer Austrittsarbeit, gehen Elektronen aus der Metallschicht in den Halbleiter über. Auf Seiten des Metalls kommt es, hervorgerufen durch die fehlenden Elektronen, zu einer positiven Oberflächenladung, während sich im Halbleiter durch die geringere Leitfähigkeit eine negative Raumladung ausbildet. Durch das hierdurch hervorgerufene elektrische Feld werden Elektronen vom Halbleiter zurück in das Metall beschleunigt. Dieser Driftstrom wirkt dem Diffusionsstrom entgegen. Im thermodynamischen Gleichgewicht, das heißt wenn die Fermi-Niveaus angeglichen sind und keine äußeren Kräfte wirken, gleichen sich nun genau Drift- und Diffusionsströme aus. Im Kontaktbereich befinden sich für ein

derartiges Verhältnis der Austrittsarbeiten vermehrt Ladungsträger, das heißt es bildet sich eine Anreicherungsschicht aus. Diese Anreicherungsschicht führt dazu, dass der Kontakt ein ohmsches Verhalten aufweist und unabhängig von der Richtung eines äußeren elektrischen Feldes ein Strom fließen kann.

Anders verhält es sich, wenn die Austrittsarbeit des Metalls höher als jene des  $\text{TiO}_2$  ist. In diesem Fall wandern bei Kontakt keine Ladungsträger aus dem Metall in den Halbleiter, sondern vom Halbleiter in das Metall. Dadurch lädt sich die Metallschicht negativ gegenüber dem Halbleiter auf. Auch dieser Prozess läuft solange, bis sich Drift- und Diffusionsstrom ausgleichen. Durch die Abwanderung der Ladungsträger aus dem Halbleiter bilden sich nun im Kontaktbereich eine Verarmungsschicht und eine SCHOTTKY-Barriere aus. Für den Fall der Farbstoffsolarzelle werden unter Bestrahlung Elektronen aus dem Farbstoff in den Halbleiter injiziert. Dies kommt einem Anschluss in Flussrichtung gleich und die Energieschwelle wird mit  $q(V_k + V_F)$  herabgesetzt.  $V_K$  ist hierbei die im thermodynamischen Gleichgewicht zwischen dem Halbleiter und der Metallschicht vorherrschende Kontaktspannung und kann aus der Differenz der Austrittsarbeiten des Metalls  $W_M$  und des Halbleiters  $W_H$

$$qV_K = W_M - W_H \quad (2.5)$$

berechnet werden.  $V_F$  ist die durch die injizierten Elektronen eingebrachte negative Spannung. Auf Grund dieses SCHOTTKY-Verhaltens weist der Strom ein exponentielles Verhalten auf und kann nach [Wol11] und [Sze81] mit der effektiven RICHARDSON-Konstante  $A^{**}$  zu

$$J = A^{**}T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_{Bn}}{kT}\right) \left[ \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] \quad (2.6)$$

bestimmt werden.

Deutlicher wird der Unterschied zwischen den möglichen Kontakten, wenn das Verhalten der Energiebänder betrachtet wird. Abbildung 2.10 (a) zeigt den Bandverlauf nach dem Kontakt für den Fall, dass die Austrittsarbeit des Metalls kleiner als jene des Halbleiters ist. Abbildung 2.10 (b) zeigt den Verlauf für eine größere Austrittsarbeit und die damit verbundene Ausbildung eines SCHOTTKY-Kontaktes. Die Vakuumenergien können sich an der Grenzfläche nicht sprunghaft ändern. Das führt zu einer Bandverbiegung im Übergangsbereich. Gleichzeitig sind die Elektronenaffinität und die Bandlücke über den gesamten Bereich konstant, sodass die Energiebänder ebenfalls gebogen werden. Für  $W_M < W_H$  bedeutet dies, dass das Leitungsband des Halbleiters nach unten, also in Richtung des Leitungsbandes des Metalls gebogen wird. Das heißt, es bildet sich keine Barriere aus. Für

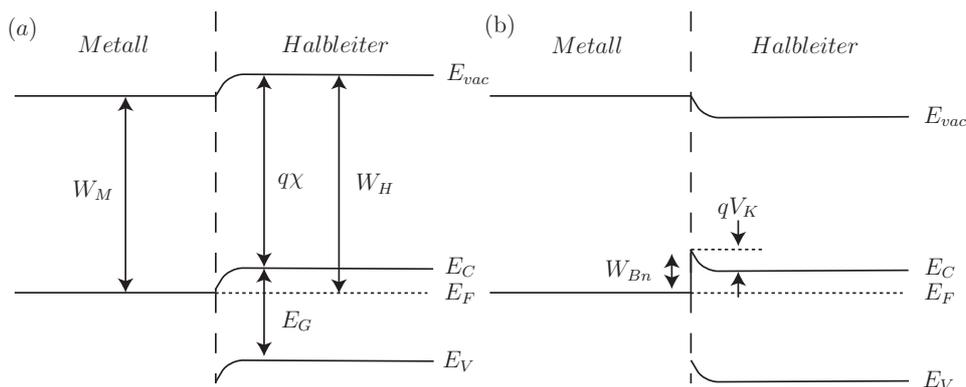


Abbildung 2.10.: Banddiagramme für mögliche n-Halbleiter-Metall-Kontakte

$W_M > W_H$  hingegen wird das Leitungsband nach oben gebogen und es bildet sich die SCHOTTKY-Barriere mit der Höhe

$$W_{Bn} = q\Phi_{Bn} \quad (2.7)$$

aus.  $\Phi_{Bn}$  ergibt sich aus der Differenz zwischen Austrittsarbeit des Metalls und der Elektronenaffinität  $\chi$  des Halbleiters und kann mit

$$\Phi_{Bn} = \Phi_M - \chi \quad (2.8)$$

bestimmt werden. In Anbetracht der in dieser Arbeit zur Verwendung gekommenen Materialien kann in der Regel vom ohmschen Verhalten ausgegangen werden.  $\text{TiO}_2$  besitzt eine Austrittsarbeit von 4,43 eV [Ern01] und entspricht damit in etwa der Austrittsarbeit einer FTO-Schicht, welche in der Regel mit 4,4 eV angegeben wird [HGW<sup>+</sup>11]. Für den Elektronenübergang wird daher ein ohmsches Verhalten angenommen [Wür06]. Die in dieser Arbeit verwendeten Metalle weisen ebenfalls mit 4,1 eV im Falle des Aluminium [Par83] und 4,33 eV für Titan [BFK11] eine vergleichsweise geringere Austrittsarbeit auf. Daher kann auch in diesen Fällen von einem ohmschen Verhalten ausgegangen werden. Betrachtet man die im Falle der flexiblen Solarzellen verwendete ITO-Schicht, so muss dieser Fall differenzierter betrachtet werden, da hier die Austrittsarbeit nicht nur vom Herstellungsprozess, sondern sich zusätzlich durch spätere Prozessschritte verändern kann [SIOS00]. Eine Behandlung im Sauerstoffplasma zur Entfernung organischer Rückstände von der Oberfläche kann beispielsweise zu einer Erhöhung der Austrittsarbeit führen [SMK01]. Hier wurden abhängig von der Messmethode und der Prozessierung Werte im Bereich von 4,2 eV und 5,2 eV ermittelt. Das heißt, dass es im Falle einer ITO-Schicht sowohl zur Aus-

bildung eines ohmschen Kontaktes als auch zur Ausbildung eines SCHOTTKY-Kontaktes kommen kann.

In der Farbstoffsolarzelle handelt es sich nicht um eine geschlossene kristalline, sondern um eine nanopartikuläre Halbleiterschicht. Dies bringt weitere Besonderheiten mit sich. So kommt es nur für einen geringen Anteil der Partikel zu einem Metall-Halbleiter Kontakt, wodurch sich die beschriebene Raumladungszone nur innerhalb der ersten Partikelschicht ausbildet. Dadurch, dass die Nanopartikel zusätzlich durch den Elektrolyt mit großer Leitfähigkeit vollständig umgeben sind, werden sämtliche eventuell auftretende elektrische Felder sofort ausgeglichen. Dieser Abschirmeffekt führt ebenfalls dazu, dass der Ladungsträgertransport rein durch einen Diffusionsstrom beschrieben werden kann [Wür06][vBF01][SHOL94]. Zusätzlich führt das Fehlen eines elektrischen Feldes in Kombination mit einer zufälligen Anordnung der Nanopartikel zu einer ungerichteten Bewegung der Ladungsträger, welche auch als *random-walk* bezeichnet wird [GVAB10]. Des Weiteren wird der Transport durch die in Nanopartikelschichten vermehrt vorhandenen Störstellen, sogenannter Traps, limitiert [JV96][Wür06]. Speziell Ladungsträger, welche weiter entfernt von der TCO-Schicht generiert werden, rekombinieren so häufiger [vPF00]. Dieser Eigenschaft kommt bei der späteren Verwendung von Gitterstrukturen eine größere Bedeutung zu, da eine zu große Lücke den Pfad der Elektronen zu lang werden lässt und es so zu vermehrten Rekombinationen kommt.

### 2.3.2. Metall-Elektrolyt Kontakt

Dem Fermi-Niveau im Festkörper entspricht das Redoxpotenzial  $E_{Redox}$  im Elektrolyt. In ihm enthalten ist ein Redoxpaar, welches sowohl in oxidiertem als auch in reduzierter Form vorliegt. Durch eine Abgabe (Oxidation) bzw. Aufnahme (Reduktion) von Elektronen können diese beiden Formen ineinander übergehen. Die somit mehr oder weniger stark geladenen Ionen werden innerhalb des Elektrolyts durch Lösungsmitteldipole, der sogenannten Solvathülle, umgeben. Hierdurch kommt es zu einer Verschiebung der Energieniveaus  $E_i^0$  vom Standardredoxpotenzial  $E_{Redox}^0$  um den Wert  $\lambda_i$ . Die Größen der Reorganisationsenergien  $\lambda_{ox}$  und  $\lambda_{red}$  weichen bedingt durch die unterschiedlichen Durchmesser der Solvathüllen von einander ab [Kro03]. Zusätzlich führen thermische Fluktuationen zur Aufweitung

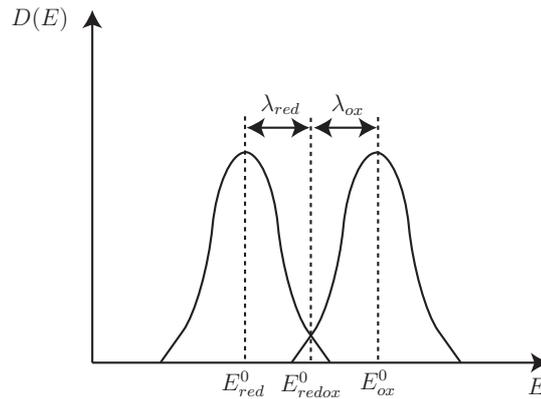


Abbildung 2.11.: Verschiebung und Aufweitung der Energieniveaus durch die Bildung von Solvathüllen und thermischer Fluktuationen (vgl. [Kro03])

der Energieniveaus [LJ95] und zu einer Gaußverteilung der thermischen Verteilungsfunktion

$$W_i(E) = (4\pi kT \lambda_i) \exp\left(-\frac{(E - E_i^0)^2}{4\pi kT \lambda_i}\right) \quad (2.9)$$

(vgl. Abbildung 2.11)[Mar59]. Abhängig davon, welche Form betrachtet wird, muss an den mit dem Index  $i$  versehenen Stellen die Werte der reduzierten bzw. oxidierten Form verwendet werden. Die zum Elektrolyten zugehörige Zustandsdichtefunktion

$$D_i(E) = c_i W_i(E) \quad (2.10)$$

beinhaltet nun zusätzlich die Konzentration  $c_i$  der jeweiligen Spezies. Im Schnittpunkt der Zustandsdichtefunktionen  $D_{ox}(E)$  und  $D_{red}(E)$  befindet sich genau das Standardredoxpotenzial  $E_{Redox}^0$ . Das Redoxpotenzial des Elektrolyt kann mit Hilfe dieser Werte nach NERNST zu

$$E_{Redox} = E_{Redox}^0 + kT \ln \frac{c_{ox}}{c_{red}} \quad (2.11)$$

berechnet werden [NM96].

Kommt es zu einem Kontakt zwischen einem Metall und dem Elektrolyt mit dem Redoxpotenzial  $E_{Redox}$ , passen sich das Fermi-Niveau und das Redoxpotenzial an. Dies geschieht wie beim beschriebenen Metall-Halbleiter Kontakt durch einen Ladungsaustausch. Hierdurch entsteht ebenfalls eine geladene Oberfläche im Metall. Der im thermodynamischen Gleichgewicht abfallende Potenzialabfall entspricht der Kontaktspannung. Da die geladenen Ionen im Vergleich zu Atomen in einem Festkörper nicht ortsfest sind und diese durch die geladene Elektrode eine Anziehung erfahren, kommt es zur Ausbildung einer Doppel-

schicht an der Elektrode. HELMHOLTZ betrachtete diese Schicht als starr [Hel79], das heißt ortsfest an der Elektrode angelagert. Der Abstand der Ionen zur Metalloberfläche beträgt bei dieser Betrachtungsweise den halben Durchmesser der Solvathülle. Ausgangspunkt für die Berechnung des Potenzialabfalls ist die Poisson-Gleichung

$$\operatorname{div} \nabla \Phi = \frac{4\pi \rho_l}{\epsilon} \quad (2.12)$$

mit der Ladungsverteilungsfunktion  $\rho_l$  und der Permittivität  $\epsilon$ . Da im Falle einer HELMHOLTZ-Schicht der Potenzialabfall linear ist gilt für die Ladungsverteilungsfunktion [Kro03]

$$\frac{d\rho_l}{dx} = \textit{konstant}. \quad (2.13)$$

Auf Grund thermischer Fluktuationen ist diese Annahme für geringere Ionenkonzentrationen jedoch zu stark vereinfacht. GOUY [Gou10] und CHAPMANN [Cha13] betrachteten die durch die temperaturabhängige Bewegung der Ionen beeinträchtigte Doppelschicht daher als diffus. STERN kombinierte letztendlich die Theorien einer starren und einer diffusen Doppelschicht [Ste24]. Nach diesem Modell tritt zunächst vergleichbar zum HELMHOLTZ-Modell bis zum Abstand der halben Solvathülle ein linearer Potenzialabfall auf (vgl. Abbildung 2.12). Anschließend bildet sich eine diffuse Schicht aus, in der die Verteilung der Ionen nach MAXWELL-BOLTZMANN zu

$$n_i(x) = n_i^0 \exp\left(-\frac{z_i q \Phi(x)}{kT}\right) \quad (2.14)$$

bestimmt werden kann.  $n_i^0$  steht hierbei für die ungestörte Konzentration der i-ten Ionensorte im Inneren des Elektrolyts und  $z_i * q$  für dessen Ladung. Der Potenzialabfall der diffusen Doppelschicht kann erneut mit Hilfe der POISSON-Gleichung zu

$$\frac{d^2 \Phi}{dx^2} = -\frac{1}{\epsilon} \sum_i n_i(x) z_i q \quad (2.15)$$

bestimmt werden.

Eine wichtige Größe, welche den Übergang von Elektronen aus dem Metall auf ein solvatisiertes Ion innerhalb der Doppelschicht beschreibt, ist der Durchtrittswiderstand. Damit das Elektron auf das Ion übergehen kann, muss das Ion zunächst die freie potenzialabhängige Aktivierungsenthalpie  $\Delta G$  überwinden. Die Wahrscheinlichkeit hierfür ist proportional zum Boltzmannfaktor  $e^{-\frac{\Delta G}{k^* T}}$ . Das heißt, die Wahrscheinlichkeit für einen

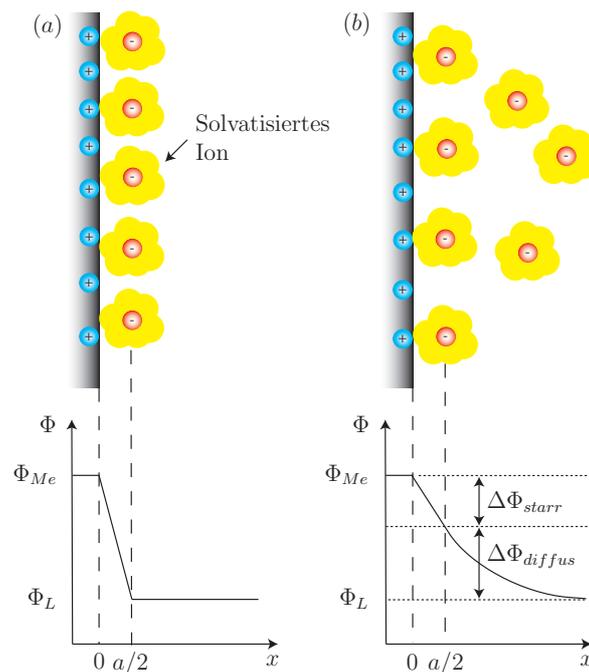


Abbildung 2.12.: Ausbildung einer starren Doppelschicht nach HELMHOLTZ (a) bzw. einer Kombination aus starrer und diffuser Doppelschicht nach STERN(b) (vgl. [Kro03][HV05])

Übergang steigt mit höherer Temperatur und geringerer Aktivierungsenthalpie. Numerisch kann dieser Wert über die BUTTLER-VOLMER-Gleichung für die Durchtrittsströmungsdichte

$$j = j_0 \left[ \exp\left(\frac{\alpha n e_0 V}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n e_0 V}{kT}\right) \right] \quad (2.16)$$

bestimmt werden.  $j_0$  beschreibt in diesem Zusammenhang die Austauschstromdichte. Diese Stromdichte ist durch den anodischen<sup>7</sup> und kathodischen<sup>8</sup> Strom bestimmt, bei der sich im Gleichgewicht beide aufheben. Für den Austauschkoeffizienten  $\alpha$  gilt, dass er einen Wert zwischen 0 und 1 annehmen kann. Er beschreibt das Verhältnis zwischen anodischen und kathodischen Strom. Für kleine  $\alpha$  überwiegt der kathodische, für große  $\alpha$  der anodische Stromanteil. Für die meisten Elektrodenreaktionen gilt ein Wert zwischen 0,4 und 0,6 [Wür06]. Für kleine Überspannungen  $V$  kann Gleichung 2.16 durch eine TAYLOR-Reihenentwicklung zu

$$j = j_0 \frac{n e_0}{kT} V \quad (2.17)$$

<sup>7</sup>Anodischer Strom: Übergang Elektron vom Elektrolyt in das Metall

<sup>8</sup>Kathodischer Strom: Übergang Elektron vom Metall in den Elektrolyt

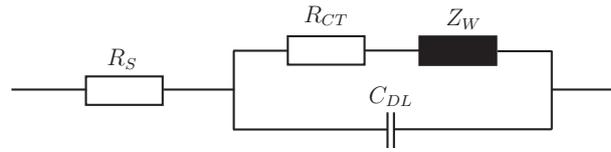


Abbildung 2.13.: Ersatzschaltbild für eine Elektrode im Kontakt mit dem Elektrolyt

vereinfacht werden. Der Durchtrittswiderstand ist genau an der Stelle definiert, an der sich anodischer und kathodischer Strom aufheben und ergibt sich zu

$$R_{CT} = \frac{du}{dj} \Big|_{j=0} = \frac{kT}{ne_0j_0} \quad (2.18)$$

mit der Einheit  $[\Omega cm^2]$ .

Experimentell lässt sich der Wert des Durchtrittswiderstandes durch eine Impedanzspektroskopie ermitteln. Als Grundlage hierzu dient ein symmetrischer Aufbau, in dem sich jeweils zwei Elektroden mit gleicher Fläche einander gegenüber befinden. Der Raum zwischen den Elektroden wird mit dem Elektrolyt aufgefüllt. Zur Analyse einer Elektrode kann nun eine Schaltung aus dem Serienwiderstand  $R_S$ , dem Durchtrittswiderstand  $R_{CT}$ , der WARBURG-Impedanz  $Z_W$  und der Doppelschichtkapazität  $C_{DL}$  verwendet werden (vgl. Abbildung 2.13). Der Serienwiderstand fasst die ohmschen Verluste, welche beispielsweise durch die Messleitungen auftreten, zusammen. Die WARBURG-Impedanz beschreibt die Verluste, welche durch die Ionenleitung innerhalb des Elektrolyts auftreten. Dadurch, dass es sich um einen symmetrischen Aufbau aus zwei Elektroden handelt, tritt der Durchtrittswiderstand an beiden Elektroden gleichermaßen auf. Der durch die Messung erhaltene Gesamtdurchtrittswiderstand kann somit als Reihenschaltung der beiden einzelnen Durchtrittswiderstände aufgefasst werden und ergibt sich durch die Symmetrie zu  $2R_{CT}$ . Gleiches gilt für die auftretende Doppelschichtkapazität, welche sich ebenfalls an beiden Elektroden gleichermaßen ausbildet. Dadurch ergibt sich für die gemessene Kapazität ebenfalls eine Reihenschaltung. Die Kapazität ergibt dem zur Folge zu  $\frac{1}{2}C_{DL}$ . Durch geeignete Wahl des Frequenzbereiches für die Impedanzspektroskopie kann der Einfluss der Warburg-Impedanz, welcher sich erst für Frequenzen unterhalb von 0,1 Hz zeigt, ebenfalls vernachlässigt werden (vgl. Abbildung 2.14)[ZWW<sup>+</sup>06]. Der Gesamtwiderstand der Schaltung ergibt sich somit zu

$$Z_{ges} = R_S + 2R_{CT} \parallel \frac{1}{2}C_{DL} = R_S + \frac{2R_{CT}}{1 + j\omega C_{DL}R_{CT}}. \quad (2.19)$$

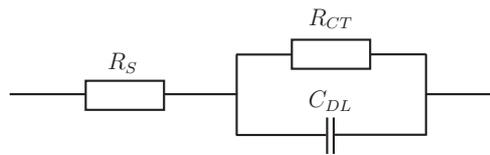


Abbildung 2.14.: Vereinfachtes Ersatzschaltbild für zwei Elektroden im Elektrolyt

Für hohe Frequenzen wirkt die Kapazität wie ein Kurzschluss und der Widerstand wird über den Serienwiderstand  $R_S$  bestimmt:

$$Z_{ges}|_{\omega \rightarrow \infty} = R_S + \frac{2R_{CT}}{1 + j\omega C_{DL}R_{CT}} \xrightarrow{0} R_S. \quad (2.20)$$

Für niedrige Frequenzen hingegen ergibt sich der Gesamtwiderstand zu

$$Z_{ges}|_{\omega \rightarrow 0} = R_S + 2R_{CT}, \quad (2.21)$$

sodass anhand dieser zwei Messungen bereits der Durchtrittswiderstand ermittelt werden kann.

Für die Funktion innerhalb der Farbstoffsolarzelle ist es wichtig, dass die Rückelektrode einen möglichst geringen Durchtrittswiderstand zum Elektrolyt besitzt. Um dies zu erreichen, wird hier wie in Kapitel 2.2.4 beschrieben auf Platin und andere Materialien als Katalysator zurückgegriffen. Als Grenzwert für den Durchtrittswiderstand wird in der Regel ein Wert von  $R_{CT} \leq 0,5 \Omega \text{cm}^2$  angegeben [Pap97]. Für die Frontelektrode hingegen ist es wichtig, dass diese einen sehr hohen Durchtrittswiderstand aufweist. Wäre dies nicht der Falle, so käme es an dieser Stelle zu einer erhöhten Rekombination und die Güte der Zelle würde sich verschlechtern. Im Falle einer FTO-Frontelektrode ist diese Bedingung, wie in Kapitel 3.4 gezeigt werden wird, gegeben. Eine genauere Herleitung und Erläuterung der einzelnen Größen kann in [Kro03] und [Wür06] gefunden werden.

## 2.4. Kenndaten Solarzellen

Solarzellen werden in der Regel anhand einiger Kenngrößen miteinander verglichen. Eine dieser Größen ist die Leerlaufspannung  $U_{OC}$ <sup>9</sup>. Im Falle der Farbstoffsolarzelle handelt es sich um eine elektrochemische Spannungsdifferenz. Die maximale Leerlaufspannung, wel-

---

<sup>9</sup> $U_{OC}$ =Open Circuit Voltage

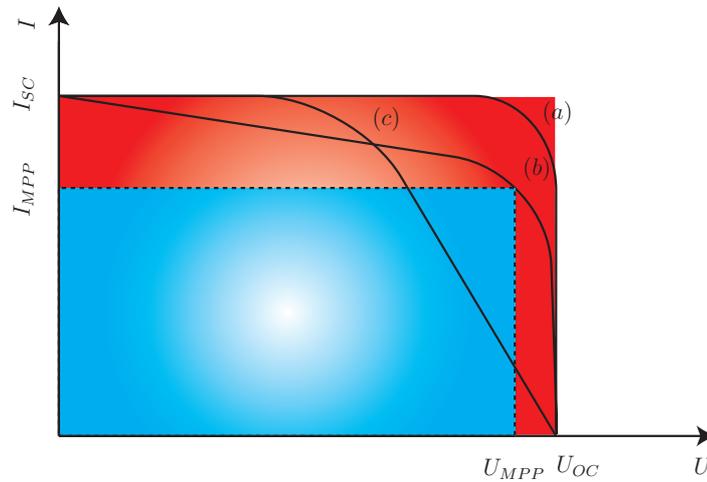


Abbildung 2.15.: Mögliche Kennlinien einer Solarzelle mit geringem Serienwiderstand und hohem Parallelwiderstand (a), einer Solarzelle mit reduziertem Parallelwiderstand (b) und mit erhöhtem Serienwiderstand (c)

che durch eine Farbstoffsolarzelle erzielt werden kann, entspricht der Potenzialdifferenz zwischen der Frontelektrode und dem Redoxpotenzial des Elektrolyts an der Grenzfläche zum Katalysator [Wür06].

Der Strom, der bei kurzgeschlossenen Kontakten gemessen werden kann, wird als Kurzschlussstrom  $I_{SC}$ <sup>10</sup> bezeichnet. Hier zeigt sich besonders der Einfluss der Frontelektrode mit seiner gefärbten  $TiO_2$ -Schicht. Durch die in Kapitel 2.2.2 beschriebenen Optimierungen des Farbstoffes, in denen versucht wird, das Absorptionsspektrum an das Spektrum des Sonnenlichtes anzupassen, konnten die möglichen Kurzschlussströme der Farbstoffsolarzellen deutlich erhöht werden. Zusätzlich spielte die Menge des Farbstoffes eine entscheidende Rolle, sodass geringere  $TiO_2$ -Schichtdicken zu einer geringeren Menge Farbstoff und somit zu einem geringeren Kurzschlussstrom führten. Die Leerlaufspannungen hingegen wurden hierdurch nicht bzw. kaum beeinflusst. Betrachtet man den Kennlinienverlauf, so können in der Nähe des Kurzschlussstroms und der Leerlaufspannung Aussagen über Serien- und Parallelwiderstand der Solarzelle getroffen werden (vgl. Abbildung 2.15). Im Kurzschlussfall kann durch den Kehrwert der Steigung der Parallelwiderstand der Zelle berechnet werden.

$$R_P = - \left( \frac{dI}{dU} \right)^{-1} \Big|_{U=0} \quad (2.22)$$

Ein vergleichsweise geringer Parallelwiderstand führt bereits bei kleinen Spannungen zu einer Verringerung der Stromstärke (vgl. Abbildung 2.15 (b)). Dies weist auf vermehrte

<sup>10</sup> $I_{SC}$ =Short Circuit Current

Rekombinationen hin, welche beispielsweise durch einen zu geringen Durchtrittswiderstand an der Frontelektrode hervorgerufen werden. Der Verlauf in der Nähe der Leerlaufspannung ermöglicht hingegen einen direkten Rückschluss auf den in der Solarzelle auftretenden Serienwiderstand.

$$R_S = - \left( \frac{dI}{dU} \right)^{-1} \Bigg|_{I=0} \quad (2.23)$$

Ist er erhöht, so reduziert dies die Steigung an dieser Stelle (vgl. Abbildung 2.15 (c)) [Qua15]. Wie in Kapitel 2.2.5 gezeigt, spielt hier die Größe der Zellen eine entscheidende Rolle. Die Reduzierung des Widerstandes bei größeren Solarzellenabmessungen stellt daher eine große Herausforderung auf dem Weg zum Farbstoffsolarzellenmodul dar.

Der Punkt, an dem die maximale Leistung der Solarzelle entnommen werden kann, wird *Maximum Power Point* (MPP) genannt. Hier zeigt sich erneut deutlich der Einfluss von Serien- und Parallelwiderstand. Ein hoher Serienwiderstand führt zu einer geringeren Spannung  $U_{MPP}$ , während ein geringerer Parallelwiderstand zu einer reduzierten Stromstärke  $I_{MPP}$  an dieser Stelle führen würde. Das Verhältnis aus maximal zu entnehmender Leistung  $P_{MPP}$  und Produkt aus Kurzschlussstrom und Leerlaufspannung ergibt den Füllfaktor

$$FF = \frac{P_{MPP}}{U_{OC} \cdot I_{SC}}. \quad (2.24)$$

Dieser ist ein Maß für die Güte der Zelle, berücksichtigt jedoch noch nicht die Fähigkeit, einfallende Lichtleistung in elektrische Leistung umzuwandeln. Ein Füllfaktor von 1 würde in diesem Zusammenhang somit lediglich bedeuten, dass die ohmschen Verluste in der Solarzelle zu vernachlässigen wären. Eine wichtige Kenngröße, welche diese Fähigkeit berücksichtigt, ist der Wirkungsgrad  $\eta$ . Dieser setzt die maximal entnehmbare elektrische Leistung  $P_{MPP}$  ins Verhältnis zu der auftretende Lichtleistung  $P_{Licht}$ :

$$\eta = \frac{P_{MPP}}{P_{Licht}} = \frac{U_{MPP} \cdot I_{MPP}}{P_{Licht}} = \frac{U_{OC} \cdot I_{SC} \cdot FF}{P_{Licht}}. \quad (2.25)$$

Mit Hilfe des Wirkungsgrades kann also eine Aussage über die Effektivität einer Solarzelle getroffen werden. Da die Lichtleistung und das Lichtspektrum je nach Standort abweichen können, wurde eine Standardbedingung zur Solarzellencharakterisierung eingeführt. Dieser Air-Mass (AM) Index beschreibt die Strahlungsbedingung abhängig vom Einstrahlungswinkel und der Wegstrecke durch die Atmosphäre. In der Regel wird zum Vergleich von Solarzellen ein AM 1,5 Spektrum verwendet. Dieses spiegelt die Einstrahlungsverhältnisse unter einem Winkel von  $48^\circ$  wieder. Die Lichtleistung beträgt hier  $100 \text{ mW/cm}^2$ .

Die bisherigen Größen beziehen sich jeweils auf das gesamte Spektrum des Lichts. Um nähere Auskünfte über die Effektivität für eine spezielle Wellenlänge treffen zu können wird der IPCE<sup>11</sup>-Wert verwendet. Dieser spiegelt das Verhältnis von generierten Elektronen pro einfallendem Photon einer bestimmten Wellenlänge wieder. Er kann mit Hilfe des Kurzschlussstroms bei einer bestimmten Wellenlänge zu

$$IPCE(\lambda) = \frac{I_{sc}hc}{q\lambda\Phi} \quad (2.26)$$

bestimmt werden. Dieser Wert spielt speziell bei der Entwicklung neuer Farbstoffe eine große Rolle, da anhand des IPCE das Absorptionsverhalten analysiert werden kann.

---

<sup>11</sup>IPCE=Incident Photon to Current Efficiency



## KAPITEL 3

# UNTERSUCHUNGEN AN STANDARDZELLEN

Das Ziel dieser Arbeit besteht in der Entwicklung und Herstellung neuer Frontelektroden für die Farbstoffsolarzelle. Um die Funktionalität und die Auswirkungen einordnen zu können, wurden die hergestellten Zellen mit Standardzellen verglichen. An dieser Stelle soll der Herstellungsprozess der benötigten Referenzzellen näher erläutert werden. Gleichzeitig werden eigene Untersuchungen zu den einzelnen Komponenten präsentiert, die Prozessschritte auf ihre Kompatibilität hin untersucht und gegebenenfalls auf die neuen Bedingungen angepasst.

### 3.1. TiO<sub>2</sub>-Beschichtung

Als Halbleiter dient in den hergestellten Farbstoffsolarzellen eine Schicht aus TiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln der Firma EVONIK. Sie sind kommerziell unter der Bezeichnung AEROXIDE® P25 erhältlich. Die Mischung besteht zu einem Anteil von 80 % aus Partikeln der Anatas-Modifikation und zu 20 % aus Rutil [Ohm14]. Die mittlere Partikelgröße der Anatas-Partikel beläuft sich auf 21 nm, während die Rutil-Partikel mit 50 nm einen größeren Durchmesser aufweisen [ICC<sup>+</sup>07]. Eine mit diesen Nanopartikeln hergestellte Schicht besitzt eine Oberfläche von ca. 50 m<sup>2</sup>/g [KMM<sup>+</sup>15]. Um die optimale Schichtdicke von ca. 10 μm oder mehr zu erreichen [WLL<sup>+</sup>15], wird häufig eine hochviskose Paste, basierend auf Ethylcellulose, Terpeneol und Ethanol, verwendet. Durch mehrmaliges Auftragen dünner Schichten im Siebdruckverfahren kann auf diese Weise eine rissfreie Schicht hergestellt

werden [ICC+07][IMC+08]. Im Falle des Siebdruckverfahrens wird ein gespanntes Gewebe auf das FTO-Glas gelegt. Anschließend wird die Paste mit Hilfe eines Rakels über das Gewebe verteilt und die Lücken des Gewebes aufgefüllt. Nach der Entfernung des Gewebes verteilt sich die Paste und es formiert sich eine homogene Schicht. Die Dicke der entstehenden Schicht ist abhängig von der Dicke des Gewebes und der Größe der Öffnungen. Da ein direkter Kontakt zu mechanischen Beschädigungen der späteren Strukturen führen kann, ist diese Möglichkeit für die hier hergestellten Strukturen nicht geeignet.



Abbildung 3.1.: Rakel mit Reservoir zur Herstellung der Nanopartikelschicht

Alternativ wird die Paste ohne die Verwendung eines Gewebes aufgetragen. Um die Paste homogen verteilen zu können, wird ein Rakel angefertigt (vgl. Abbildung 3.1). Ein in der Mitte des Rakels gefrästes Langloch dient als Reservoir für die Paste. Die Breite des Rakels ist so gewählt, dass die Paste ohne Kontakt über einen 4-Zoll-Wafer geführt werden kann. Bedingt durch die hohe Viskosität der Paste können mit dieser Methode keine guten Ergebnisse erzielt werden.

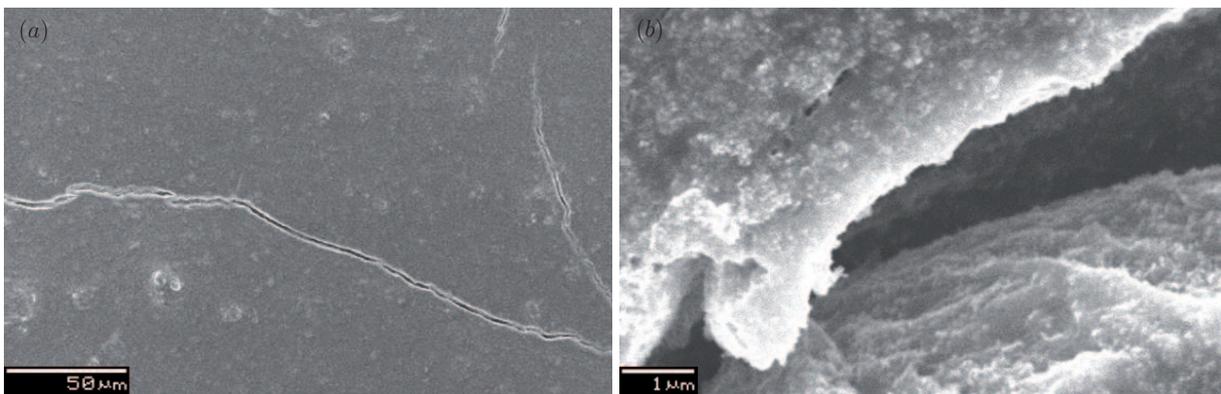


Abbildung 3.2.: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der TiO<sub>2</sub>-Schichten vor dem Sintern

Zusätzlich wird eine Paste mit geringerer Viskosität getestet. Diese basiert auf Polyethylenglycol und Essigsäure, welche eine Agglomeration der Partikel verhindern soll. Die auf diese Art hergestellten Schichten zeigen vor dem Sintern eine gute Homogenität und nur eine verhältnismäßig geringe Rissbildung (vgl. Abbildung. 3.2).

Nach dem Sintern löst sich die Schicht vollständig ab. Als Ursache hierfür kann ein zu großer Abstand zwischen den Partikeln innerhalb der Polymermatrix genannt werden. Durch die hohen Temperaturen wird die Polymermatrix entfernt. Zwischen den Nanopartikeln besteht anschließend keine Verbindung mehr. Die Vergrößerung des TiO<sub>2</sub>-Anteils in der Paste führt zu keinen vielversprechenden Ergebnissen, sodass auch dieser Ansatz verworfen wird.

Eine weitere Möglichkeit stellt die Herstellung der Schicht über ein Tauchbadverfahren dar. Diese Methode bietet den Vorteil, dass die Schichten kontaktfrei gebildet werden können. Zu diesem Zweck wird eine Suspension, basierend auf VE-Wasser, Polyethylenglycol, Triton-X100 und Acetylaceton, verwendet. Nachteilig bei der Verwendung dieser Suspension ist das vermehrte Auftreten von Rissen in der TiO<sub>2</sub>-Schicht. Diese entstehen bereits während der Trocknung bei Raumtemperatur (vgl. Abbildung. 3.3). Hervorgerufen werden die Risse durch ein zu schnelles Verdampfen der Suspensionszusätze. Zusätzlich wird die Rissbildung dadurch verstärkt, dass bereits nach einmaligem Auftragen eine Schichtdicke von bis zu 5  $\mu\text{m}$  erreicht wird.

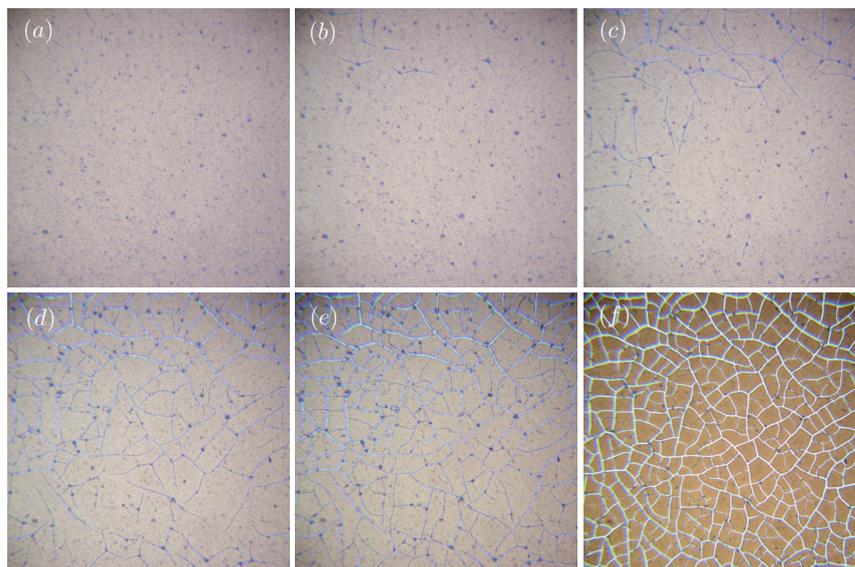


Abbildung 3.3.: Rissbildungen in der TiO<sub>2</sub>-Schicht unter einem Auflichtmikroskop

Nachdem die Schicht getrocknet und strukturiert worden ist, müssen die verbliebenen Suspensionsrückstände entfernt werden. Dies erfolgt durch einen Sinterschritt bei 450 °C in einem 3-Zonen-Ofen. Zusätzlich verbessert der Temperaturschritt die Verbindung zwischen den Nanopartikeln und die Haftung auf dem Substrat. Dies führt zu einer deutlichen Verbesserung des Elektronentransportes und somit zu einem reduzierten Serienwiderstand.

Abbildung 3.4 zeigt Rasterelektronenmikroskop (REM)-Aufnahmen der  $\text{TiO}_2$ -Schicht nach dem Sintern. In Abbildung 3.4(a) manifestieren sich im Vergleich zu Abbildung 3.2 (a) vermehrt Risse. Zeitgleich weist die Schicht, wie in Abbildung 3.4(b) zu sehen, eine schwammartige Struktur auf und besteht ausschließlich aus  $\text{TiO}_2$ -Partikeln.

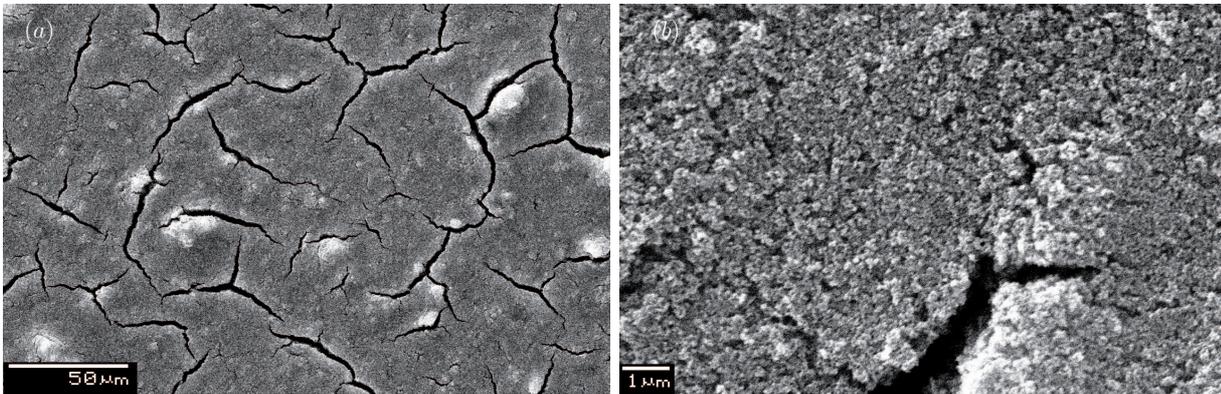


Abbildung 3.4.: REM-Aufnahmen einer mit Hilfe des Tauchbades hergestellten Schicht mit (a) 500-facher und (b) 10000-facher Vergrößerung nach dem Sintern

Die gesinterten Schichten werden anschließend für fünf Minuten in die Farbstofflösung gegeben. Für die Voruntersuchungen wird auf den Farbstoff der Hibiskusblüte zurückgegriffen, welcher in Form eines Extraktes vorliegt und zur Ansetzung der Farbstofflösung in VE-Wasser gelöst wird. Im Anschluss wurden die gefärbten Schichten getrocknet. Sowohl die Front- als auch die Rückelektroden bestehen in diesem Fall aus FTO-beschichteten Gläsern mit einem Schichtwiderstand von  $10 \Omega/\square$ . Die Rückelektroden werden für die Untersuchungen mit einer Schicht aus Graphit versehen, die durch eine Sprühbeschichtung aufgetragen und anschließend bei  $80^\circ\text{C}$  ausgeheizt wird. Als Elektrolyt wird ein Produkt der Firma MANSOLAR verwendet. Er besteht aus einem Iodid/Triiodid-Redoxpaar, welches in Wasser gelöst vorliegt. Um einen Kurzschluss der Elektroden zu vermeiden und einen gleichbleibenden Abstand zu gewährleisten, wird eine ca.  $20 \mu\text{m}$  dicke PET-Folie zwischen den Elektroden eingebracht. Eine Fläche, die jener der aktiven Fläche der Zelle entspricht, wird vorher herausgetrennt, sodass diese frei bleibt. Da die Folie nur aufgelegt wird, entsteht keine abdichtende Wirkung und der Elektrolyt kann seitlich aus der Zelle entweichen. Alternativ wäre die Verwendung einer speziell hierfür entwickelten Folie möglich, welche ebenfalls zwischen den Elektroden platziert, jedoch anschließend verschmolzen würde. Erst im Anschluss erfolgt hier die Füllung mit dem Elektrolyt durch ein Loch in der Gegenelektrode, welches im Vorfeld gebohrt oder mittels Sandstrahl hergestellt und nach der Füllung wieder verschlossen werden muss. Auf diese Art wäre eine gute Versiegelung

möglich. Allerdings würde dies eine Wiederverwendung der Elektroden ausschließen. Aus diesem Grund wird ein Austreten des Elektrolyts toleriert.

Da keine Langzeitstabilität gegeben ist, muss die Vermessung der Zellen direkt nach der Herstellung erfolgen. Als Lichtquelle dient ein Class A Sonnensimulator, mit dessen Hilfe ein AM 1,5 Spektrum generiert werden kann. Des Weiteren wird der Semiconductor Parameter Analyser HP4145B zur elektrischen Charakterisierung verwendet. Anstelle eines veränderbaren Widerstandes wird mit Hilfe der Source-Measurement-Unit (SMU) des Analysers eine Gegenspannung an den Elektroden angelegt, welche als Spannungsfalle dient und somit einen Widerstand simuliert.

Im Laufe der Messungen zeigt sich, dass die Richtung der Gegenspannungsänderung einen Einfluss auf die erhaltenen Messergebnisse hat. Wird die Gegenspannung im Verlauf der Messung langsam erhöht, also die Messung mit dem Kurzschlussfall begonnen, so erhält man zunächst einen vergleichsweise hohen Kurzschlussstrom. Dieser fällt jedoch zu Beginn sehr stark ab. Erst anschließend zeigt sich der erwartete Verlauf der Strom-Spannungs-Kennlinie. Wird die Messung mit der Leerlaufspannung begonnen und die Gegenspannung im Verlauf der Messung langsam verringert, so tritt dieser Effekt nicht auf und der Verlauf entspricht über dem gesamten Bereich den Erwartungen. Erklärt werden kann dieses Phänomen damit, dass sich zu Beginn der Messung vermehrt Elektronen an der Frontelektrode wie bei einem Plattenkondensator gesammelt haben. Wird nun mit der Messung im Kurzschlussfall begonnen, so entladen sich die Elektroden über den Messkreis und es zeigt sich der überhöhte Kurzschlussstrom. Da der Farbstoff in Kombination mit dem TiO<sub>2</sub>-Partikeln nicht in der Lage ist diese Elektronen nachzuliefern, kann die Farbstoffsolarzelle diesen Strom nicht aufrecht erhalten. Somit handelt es sich um eine Verfälschung der Messergebnisse. Gleichzeitig hat die Richtung der Messung nur einen vernachlässigbaren Einfluss auf den Bereich in der Nähe der Leerlaufspannung. Die Messung sollte also von der Leerlaufspannung in Richtung des Kurzschlusses durchgeführt werden (vgl. Abbildung 3.5).

Weiterhin zeigt sich während der Messungen, dass die erreichbaren Stromstärken mit fortlaufender Dauer deutlich ansteigen. Liegt die Stromdichte zu Beginn der Messungen bei den ersten Zellen bei 0,8 mA/cm<sup>2</sup> (schwarz), steigt diese nach einer halben Stunde Bestrahlung unter AM 1,5 Bedingungen auf über 1,6 mA/cm<sup>2</sup> an und verdoppelt sich somit (vgl. Abbildung 3.6 (grau)). Dies führt zu einem Anstieg der maximalen Leistung von 0,26 mW/cm<sup>2</sup> auf 0,4 mW/cm<sup>2</sup> (vgl. Abbildung 3.7). Erklärt werden kann der Anstieg

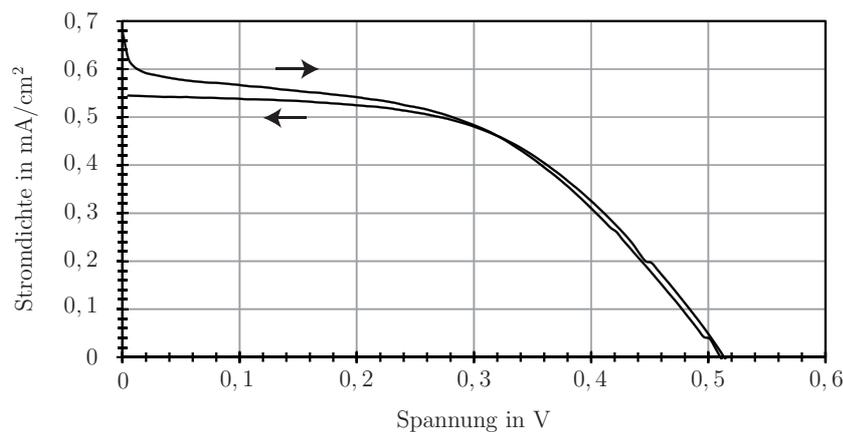


Abbildung 3.5.: Abhängig von der Messrichtung kommt es zu Unterschieden im Bereich des Kurzschlussstromes

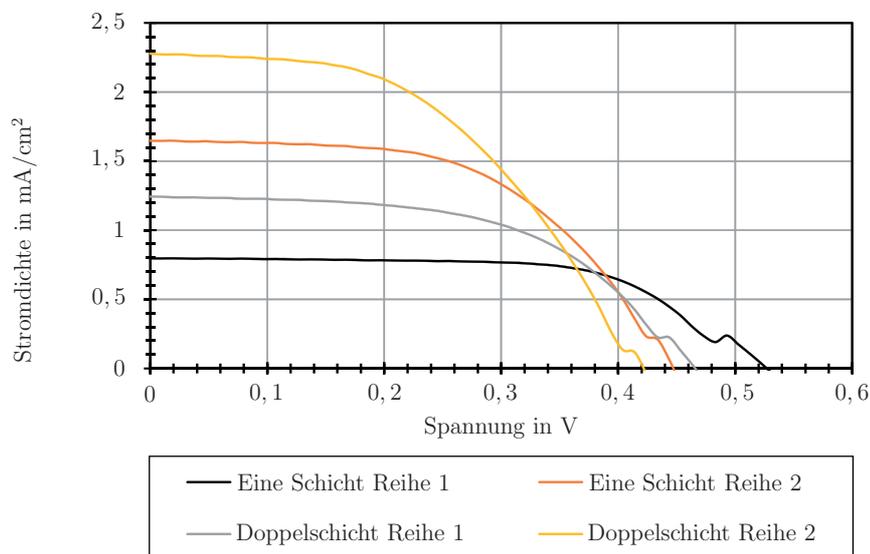


Abbildung 3.6.: Stromdichtekennlinie einer einfach und einer zweifach beschichteten Zelle nach unterschiedlichen Beleuchtungszeiten

anhand eines reduzierten Serienwiderstandes. Aufgrund der ansteigenden Temperatur der Zelle erhöht sich, wie in Kapitel 2.3.2 beschrieben, die Wahrscheinlichkeit für einen Elektronenübergang an der Oberfläche des Katalysators. Gleichzeitig trägt der steigende Diffusionskoeffizient ebenfalls zur Reduzierung des Widerstandes bei [MDE<sup>+</sup>83]. Wird die Steigung der Kennlinie im Bereich der Leerlaufspannung betrachtet, so kann nach Gleichung 2.23 der Serienwiderstand für die erste Messreihe zu  $130\ \Omega$  berechnet werden. Nach einer halben Stunde ist dieser auf  $57\ \Omega$  gefallen, sodass er nahezu halbiert wird. Bei späteren praktischen Anwendungen der Zellen kann diese Gegebenheit als Vorteil betrachtet

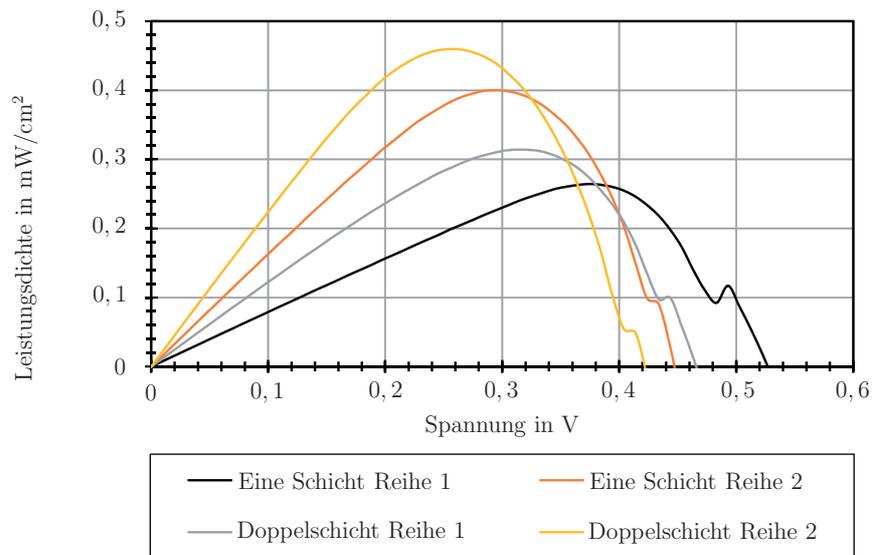


Abbildung 3.7.: Leistungsdichtekennlinie von einfach bzw. zweifach beschichteten Farbstoffsolarzellen

werden. Für die Analyse der Zellen bedeutet es, dass die Temperatur und somit die Zeit einen Einfluss auf die erhaltenen Größen hat. Um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten, können nur die ersten Messreihen untereinander verglichen werden, da es sonst zu einer Verfälschung der Ergebnisse kommen würde.

Die erzielte Schichtdicke nach einer einmaligen Beschichtung ist im Vergleich zu jenen in der Literatur gering. In einer weiteren Untersuchung wird die Auswirkung einer zweifachen Beschichtung analysiert. Hierzu wird nach der ersten Auftragung und der anschließenden Trocknung erneut eine Schicht mit einer identischen Suspension aufgebracht. Die resultierende Schicht weist eine Dicke von 9,5  $\mu\text{m}$  auf. Die Risse der ersten Schicht können, bedingt durch die Oberflächenspannung der Suspension, nicht aufgefüllt werden. Gleichzeitig bildet sich eine raue Oberfläche aus (vgl. Abb. 3.8).

Werden die Kennlinien der zweifach beschichteten mit jenen der einfach beschichteten Zellen verglichen, so zeigt sich deutlich der Einfluss der Schichtdicke und der damit einhergehenden Menge des haftenden Farbstoffes (vgl. Abbildung 3.6). Zu Beginn der Messungen beträgt die Kurzschlussstromdichte der doppelt beschichteten Proben bereits 1,24  $\text{mA}/\text{cm}^2$  und ist dabei um mehr als 50 % angestiegen (orange). Betrachtet man auch hier den Temperatureinfluss und wiederholt die Messungen nach einer halben Stunde Bestrahlung erneut, so ist der Wert auf ca. 2,3  $\text{mA}/\text{cm}^2$  angestiegen (gelb). Die Leistungen im MPP beläuft sich für die beiden Fälle auf 0,31  $\text{mW}/\text{cm}^2$  bzw. 0,46  $\text{mW}/\text{cm}^2$  (vgl. Abbildung 3.7). Werden

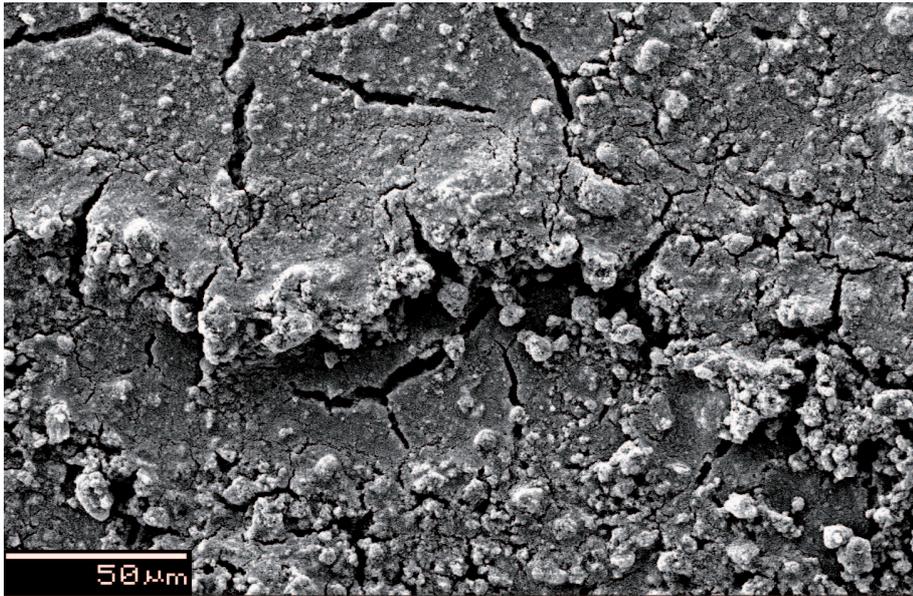


Abbildung 3.8.: REM-Aufnahme einer zweifach beschichteten  $\text{TiO}_2$ -Schicht.

die Verläufe der Kennlinien untereinander verglichen, so zeigt sich auch hier der Einfluss der hohen Serienwiderstände der Zellen. Eine Verdopplung der erreichbaren Stromstärken führt in den Fällen der Farbstoffsolarzellen nicht zu einer Verdoppelung der Leistung. Durch den zunehmenden Einfluss des Serienwiderstandes kommt es zu einer Verschiebung des MPP in Richtung niedrigerer Spannungen, wodurch die Leistungszunahme reduziert wird.

Bei einer Bestrahlungsleistung von  $100 \text{ mW/cm}^2$  beträgt der Wirkungsgrad der Standardzelle mit einer einfachen Beschichtung  $0,31 \%$ .

## 3.2. Blockierschicht

Zur Erhöhung des Parallelwiderstandes wird häufig eine dünne  $\text{TiO}_2$ -Schicht auf die Frontelektrode aufgebracht. Durch diese Blockierschicht soll ein direkter Kontakt zwischen der FTO-Schicht und dem Elektrolyt verhindert werden [WJ13][CP05][LXZ+15][HBT08]. Häufig wird zur Herstellung ein Tauchbad in einer  $40 \text{ mM TiCl}_4$ -Lösung angewendet [IMC+08]. Hierzu wird  $\text{TiCl}_4$  in Wasser gegeben, was eine stark exotherme Reaktion hervorruft, durch welche sich nach der Reaktionsgleichung



TiO<sub>2</sub> und Salzsäure bilden. Die Verwendung des Tauchbades birgt den Vorteil, dass durch den geringen Salzsäureanteil die FTO-Oberfläche von eventuell vorhandenen Eisenrückständen befreit wird, welche Rekombinationen zusätzlich verstärken würden [GPFF01] [CLL<sup>+</sup>98]. Gleichzeitig bildet sich durch das enthaltene TiO<sub>2</sub> eine Blockierschicht aus. In Abbildung 3.9 sind die JU-Kennlinien von Farbstoffsolarzellen mit und ohne einer Blockierschicht aufgezeigt.

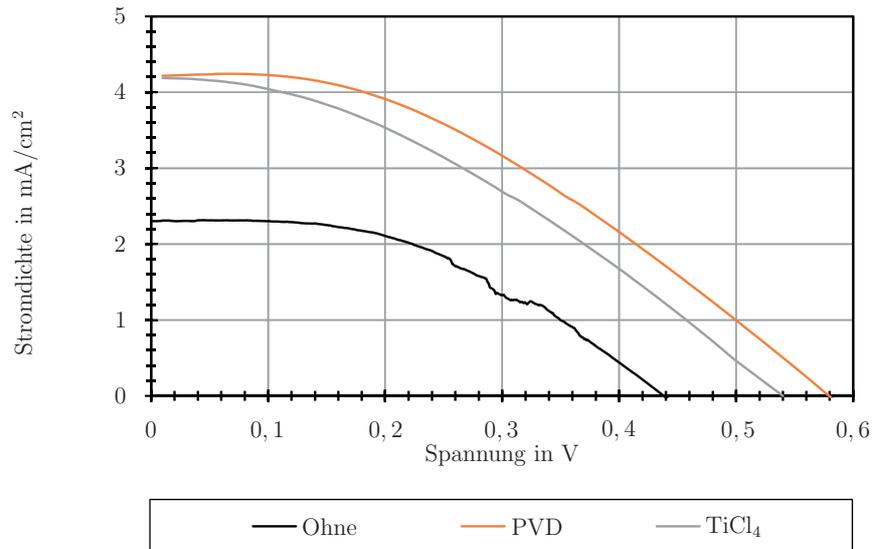


Abbildung 3.9.: Stromdichtekennlinie der Farbstoffsolarzellen unter Verwendung verschiedener Verfahren zur Blockierschichtherstellung

Da im späteren Verlauf der Arbeit metallisierte Frontelektroden verwendet werden sollen, muss ein alternatives Herstellungsverfahren gefunden werden. Im Rahmen einer früheren Arbeit wurde bereits die positive Wirkung einer dünnen Titanschicht auf der Frontelektrode erwähnt, welche mittels Sputterprozess hergestellt wurde [Kle11][Ohm14]. Hierbei wurde ausgenutzt, dass sich bereits bei Raumtemperatur eine natürliche Oxidschicht ausbildet. Ab einer Schichtdicke, welche jene des natürlichen Oxides übertraf, kam es auf Grund von zunehmenden Absorptionsverlusten zu einer Verschlechterung der Zelleneigenschaften, sodass die Schichtdicke für Foliensubstrate auf 8 nm limitiert ist. Ein direkter Vergleich der Herstellungsmethoden zeigt, dass die Kurzschlussstromdichten beider Verfahren vergleichbar sind (vgl. Abb. 3.9). Die Verwendung einer gesputterten Schicht führte jedoch zu einem besseren Füllfaktor der Zelle, wodurch es im Vergleich zur TiCl<sub>4</sub>-Behandlung zu einer Leistungssteigerung kommt (vgl. Abb. 3.10).

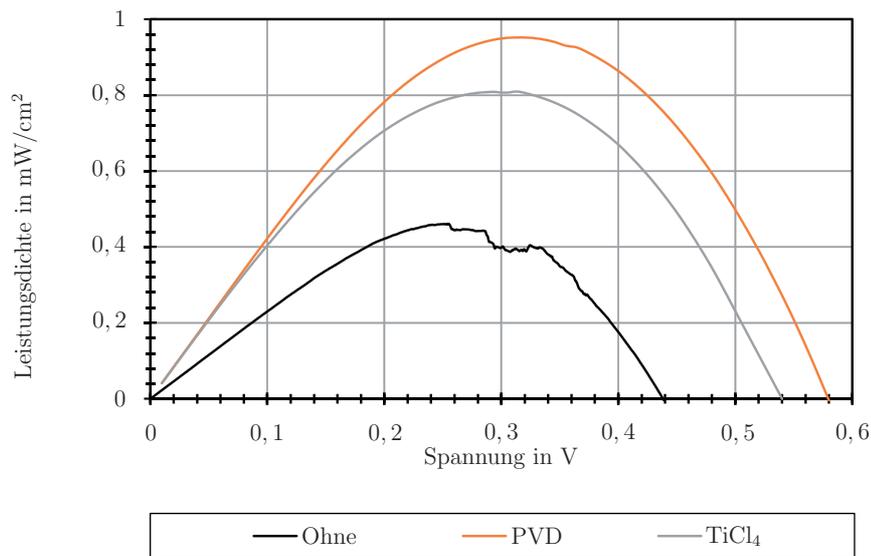


Abbildung 3.10.: Durch unterschiedliche Blockierschichtherstellungsverfahren erzielte Leistungs-dichtekennlinien von Farbstoffsolarzellen

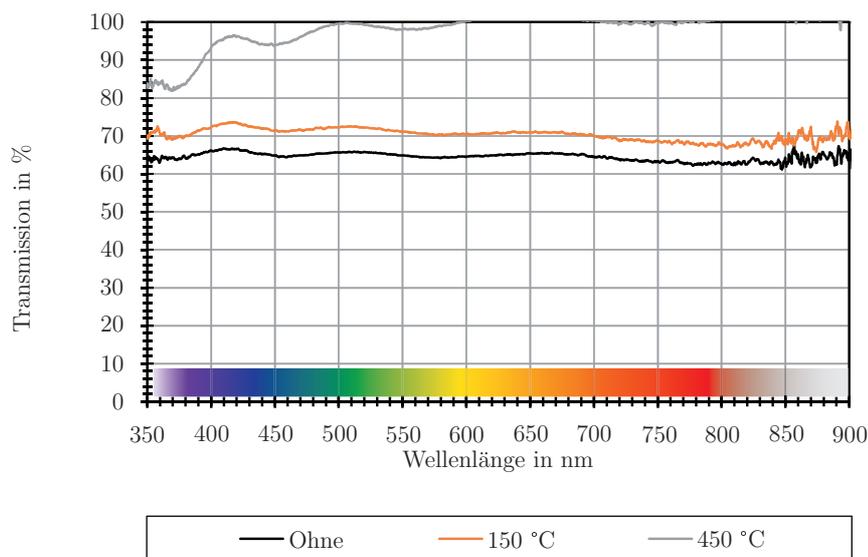


Abbildung 3.11.: Transmissionsverhalten einer ca. 10 nm dicken Blockierschicht in Abhängigkeit von der Sintertemperatur

Werden die Nanopartikel bei 450 °C gesintert, so kann die Schichtdicke weiter vergrößert werden. Durch die hohen Temperaturen werden auch geringfügig dickere Schichten vollständig oxidiert. Abbildung 3.11 zeigt die Transmissionseigenschaften einer 10 nm dicken Blockierschicht. Während bei niedrigen Temperaturen, bedingt durch verbliebenes, nicht oxidiertes Titan, die Transmission über den gesamten Wellenlängenbereich stark beein-

trächtig ist, so zeigt sich nach einer Behandlung bei 450 °C eine deutliche Verbesserung. Lediglich im Bereich des UV-Lichtes kommt es weiterhin zu vermehrten Absorptionen, welche durch die Bandlücke des TiO<sub>2</sub> erklärt werden können. Eine weitere Vergrößerung der Schichtdicke führte zu einer erneuten sichtbaren Trübung des Glases und dem zur Folge zu erhöhten Absorptionsverlusten, sodass die Schichtdicke nicht weiter erhöht werden sollte (vgl. Abbildung 3.12).

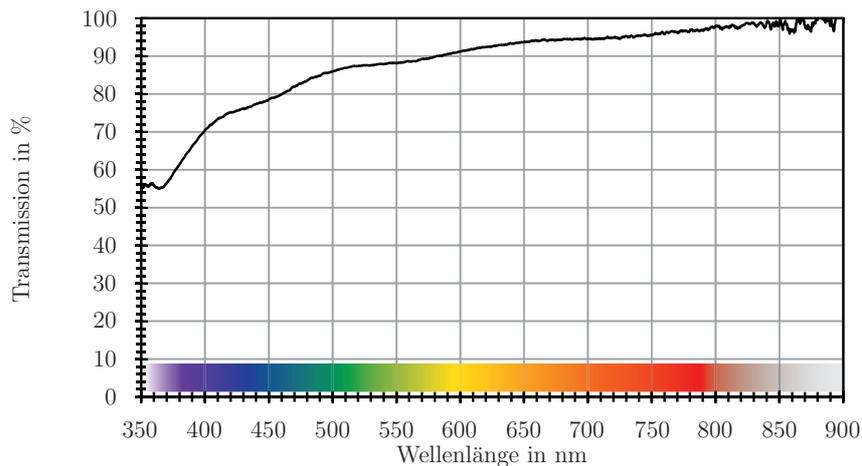


Abbildung 3.12.: Transmissionsverhalten einer ca. 12 nm dicken Blockierschicht nach dem Sintern

### 3.3. Farbstoff

Auf Grund der hohen Kosten synthetischer Farbstoffe werden für die Voruntersuchungen natürliche Farbstoffe verwendet. Zunächst werden die optischen und photoelektrischen Eigenschaften verschiedener Farbstoffe untersucht und verglichen. Zur Verwendung kommen dabei Schwarz- und Grünteeextrakt und Farbstoffe aus der Hibiskus-, der Holunder- und der Rooibospflanze. Nach der Färbung mit diesen Farbstoffen weisen die TiO<sub>2</sub>-Schichten die in Abbildung 3.13 dargestellten Farben auf.

Zur Bestimmung der Absorptionseigenschaften eines Farbstoffes muss dessen Konzentration in der analysierten Probe bekannt sein, da diese einen direkten Einfluss hat. Für die Anwendung in der Farbstoffsolarzelle ist jedoch nicht nur die Absorption selbst, sondern auch die Adsorption des Farbstoffes am TiO<sub>2</sub> von Bedeutung. Daher werden für die Bestimmung der Absorptionseigenschaften gefärbte TiO<sub>2</sub>-Schichten untersucht. Somit wird das Anlagerungsverhalten in den erhaltenen Absorptionseigenschaften berücksichtigt.

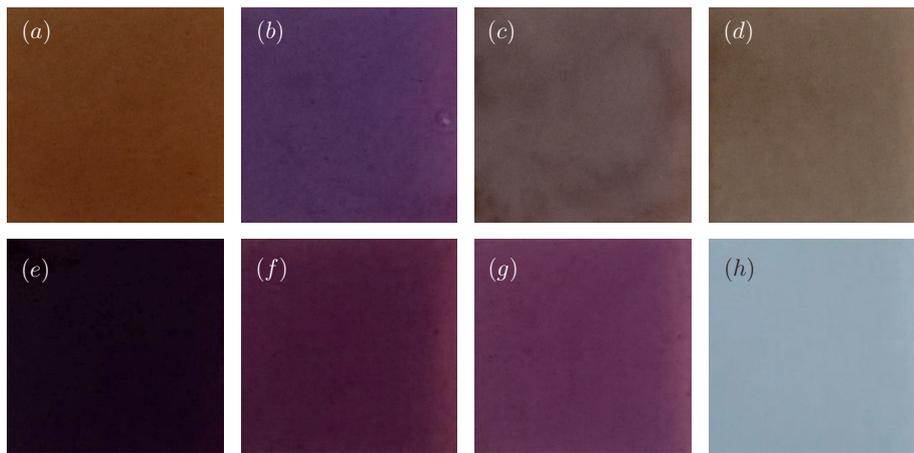


Abbildung 3.13.:  $\text{TiO}_2$ -Schichten nach dem Färben mit (a) Rooibos, (b) Hibiskus, (c) Grüntee, (d) Schwarztee, (e) Holunder, (f) N3 und (g) N719 bzw. vor dem Färben (h)

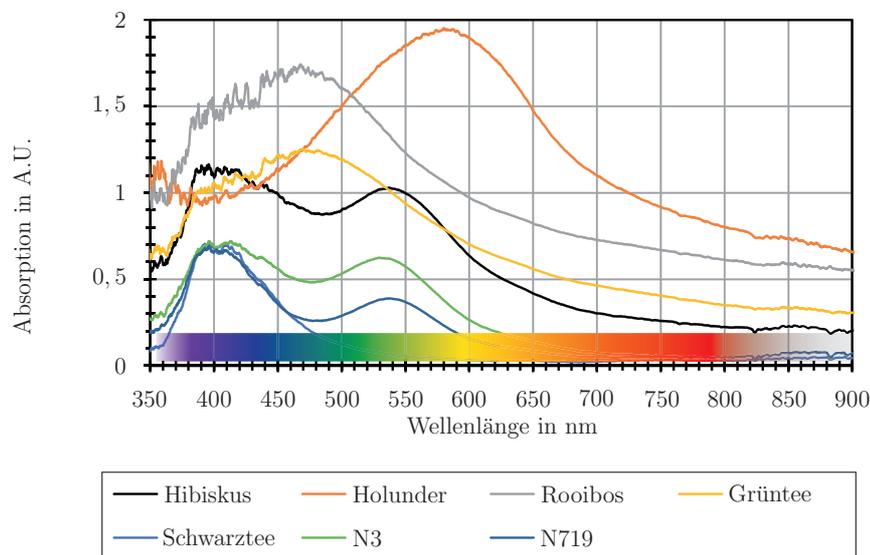


Abbildung 3.14.: Absorption der verschiedenen organischen Farbstoffe

Die schwächsten Absorptionseigenschaften zeigt der Schwarztee, dessen Absorptionsmaximum sich im Bereich um 400 nm befindet (vgl. Abbildung 3.14). Bessere optische Eigenschaften besitzt der Grüntee, welcher aus der gleichen Pflanze wie der Schwarztee gewonnen wird und sich lediglich in der Behandlung nach der Ernte unterscheidet. Hier wird im Falle des Grüntees durch eine direkte Wärmebehandlung die Fermentation verhindert, während derer das Chlorophyll abgebaut wird [Eng99]. Dies führt im Falle der Farbstoffsolarzelle zu einer verstärkten Absorption und einer Verschiebung des Absorptionsmaximums hin zu 480 nm. Ähnlich hohe Absorptionen hat der Hibiskusfarbstoff. Dieser besitzt neben einem Maximum im Bereich von 400 nm ein weiteres Maximum im Bereich

von 540 nm und kann somit auch Licht mit höherer Wellenlänge besser absorbieren. Einen zum Grüntee ähnlichen Verlauf zeigt der Rooibosfarbstoff. Als einziger getesteter Farbstoff besitzt Holunder ein Absorptionsmaximum bei ca. 580 nm. Auch im übrigen Bereich sind die Absorptionen vergleichsweise hoch, was dem Farbstoff die dunkelste der getesteten Farbgebungen verleiht (vgl. Abbildung 3.13(e)). Um einen Vergleich zu den typischen synthetischen Farbstoffen zu ermöglichen, werden auch die Absorptionsverhalten des N3- und des N719-Farbstoffes aufgezeichnet. Dadurch, dass sich die Farbstoffe lediglich in der Art der Bindung zum TiO<sub>2</sub> und zum Elektrolyt unterscheiden, ist der Verlauf der Kennlinien gleich. Da der Betrag des N3 den des N719-Farbstoffes übertrifft, scheint es hier zu einer vermehrten Anlagerung des Farbstoffes gekommen zu sein. Jedoch gehören die Absorptionseigenschaften beider Farbstoffe zu den schlechtesten der getesteten Proben.

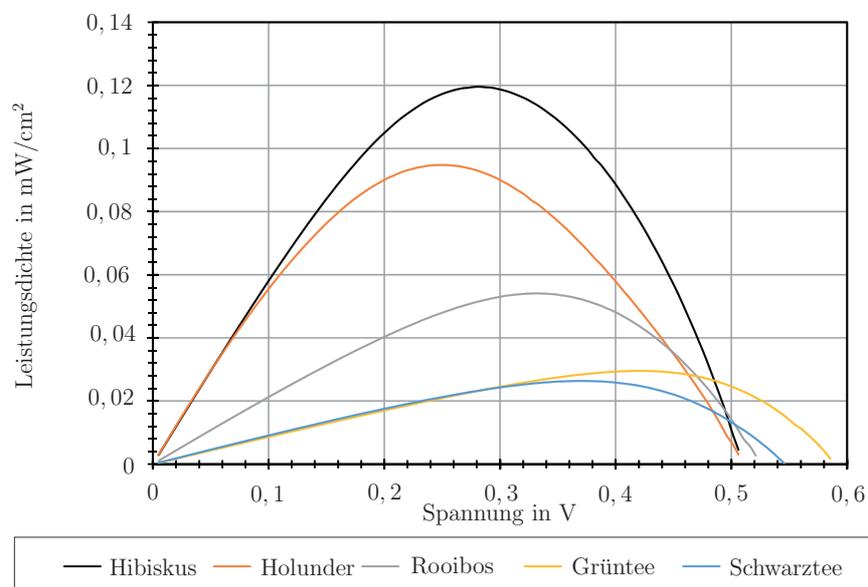


Abbildung 3.15.: Leistungsdichten der verschiedenen organischen Farbstoffe

Wie in Kapitel 2.2.2 bereits beschrieben, hängt die Leistungsfähigkeit des Farbstoffes nicht allein von dessen Absorptionseigenschaften ab. Veränderte Haftungseigenschaften oder schlecht angepasste Lagen der Energieniveaus können trotz besserer optischer Eigenschaften zu schlechteren elektrischen Eigenschaften führen. Dies spiegelt sich auch in den eigenen Untersuchungen wider (vgl. Abbildung 3.15). Die Solarzellen, welche mit Schwarz- oder Grüntee gefärbt wurden, liefern die geringsten Wirkungsgrade von lediglich 0,026 % bzw 0,03 %, wenngleich die ermittelten Leerlaufspannungen vergleichsweise hoch sind. Somit weisen diese Materialien gleichsam schlechte optische wie auch elektrische Eigenschaften auf. Von den verbliebenen organischen Farbstoffen hat Hibiskus die schlechtesten Ab-

sorptionseigenschaften. Mit einem Wirkungsgrad von 0,12 % übertrifft der Wirkungsgrad jedoch deutlich selbst jenen von Holunder mit 0,095 %.

Um mögliche synergetische Effekte zu untersuchen, werden ebenfalls Kombinationen der Farbstoffe untersucht. So soll beispielsweise die bessere Absorption des Holunderfarbstoffes mit der besseren elektrischen Leistung des Hibiskusfarbstoffes kombiniert werden. Der erzielte Wirkungsgrad beträgt ebenfalls 0,12 %, sodass mögliche synergetische Effekte für diese Kombination ausgeschlossen werden können. Kombinationen der übrigen Farbstoffe führen ebenfalls zu keiner Leistungssteigerung, sodass für die folgenden Untersuchungen der Hibiskusfarbstoff verwendet wird. Um die Leistung des Farbstoffes besser einordnen zu können, werden Vergleichsmessungen mit Farbstoffsolarzellen unter Verwendung des N3-Farbstoffes durchgeführt. Diese liefern einen Wirkungsgrad von 0,22 %. Obwohl das Absorptionsspektrum des N3-Farbstoffes deutlich unterhalb von dem des Hibiskus liegt, ist die Leistung, wie zu erwarten war, erhöht. Dies stellt einen weiteren Beleg dafür dar, dass das Absorptionsverhalten nicht als einziges ausschlaggebend für die Qualifikation in der Farbstoffsolarzelle ist. Der vergleichsweise niedrige Wirkungsgrad des Farbstoffes ist auf den in der gesamten Versuchsreihe verwendeten Graphitkatalysator und die Größe der Zellen ( $4 \text{ cm}^2$ ) und den damit einhergehenden hohen Serienwiderständen zurückzuführen.

### 3.4. Rückelektrode

Der Katalysator einer Farbstoffsolarzelle hat ebenso wie die Frontelektrode einen großen Einfluss auf den Serienwiderstand der Zelle. Ziel dieser Arbeit ist es, Frontelektroden zu entwickeln, mit deren Hilfe eine großflächige Anwendung möglich ist. Hierzu muss der Einfluss der Rückelektrode auf Größenveränderungen weitestgehend ausgeschlossen werden können. Während der Durchtrittswiderstand des Materials unabhängig von der Größe der Zelle ist, so hat ein großer Schichtwiderstand wie bei der Frontelektrode einen limitierenden Einfluss. Um diesen möglichst gering zu halten, werden im Vorfeld verschiedene Materialien auf ihre Eignung hin untersucht. Mit Hilfe einer Impedanzspektroskopie werden die Durchtritts- und Serienwiderstände von Graphit, Carbon Nanotubes, Gold, Palladium und Platin bestimmt. Als Trägersubstrate werden FTO-beschichtete Gläser verwendet. Um die Auswirkung des Katalysators zu zeigen, werden ebenfalls die Widerstände von FTO-Glas und von nickelbeschichteten FTO-Gläsern bestimmt. Nickel befindet sich in der elektrochemischen Spannungsreihe unterhalb von Iod, wodurch es als Katalysator ungeeignet ist

und somit die Wahl eines falschen Katalysators repräsentiert. Die Zellengröße wird mit  $4\text{ cm}^2$  so gewählt, dass sie der Standardfläche der hergestellten Solarzellen entspricht. Zur elektrischen Trennung und zur gleichzeitigen Fixierung und Versiegelung der Zellen wird ein doppelseitiges Klebeband verwendet. Die Frequenz wird in Anlehnung an [Mar08] in einem Bereich zwischen 40 Hz und 40 kHz variiert. Die Wechselspannungsamplitude beträgt für die Messungen 5 mV.

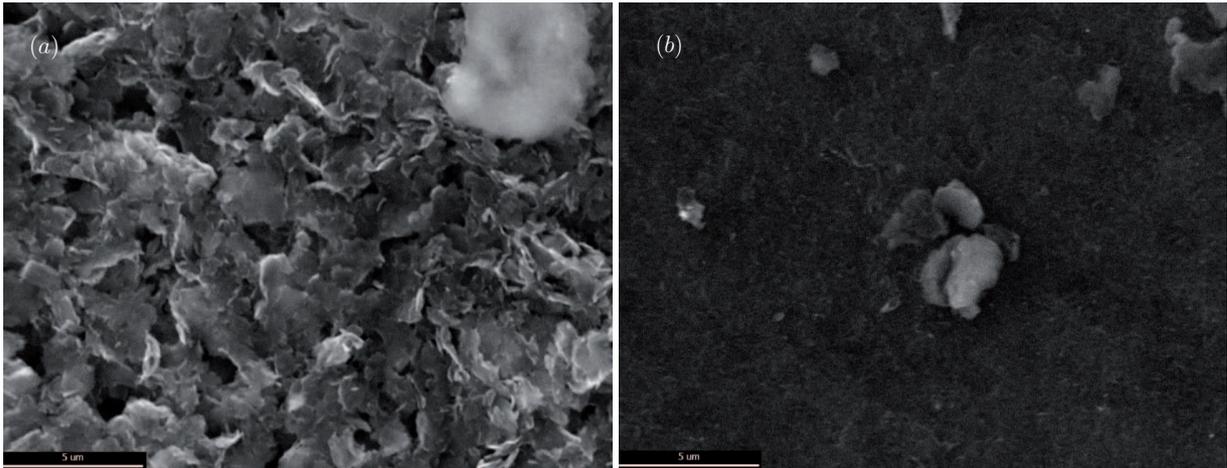


Abbildung 3.16.: REM-Aufnahmen der hergestellten Graphit (a) bzw. Carbon Nanotube Schichten (b)

Graphit und Carbon Nanotubes haben den Vorteil, dass sie kostengünstig und großflächig abgeschieden werden können. Zusätzlich zeigen diese Materialien eine gute katalytische Effektivität, was zu einem geringen Durchtrittswiderstand führt. Die durchgeführten Messungen ergeben einen Durchtrittswiderstand der Graphitelektroden von  $16,4\ \Omega\text{cm}^2$ . Dieser Wert kann selbst von den platinisierten Gegenelektroden nicht unterboten werden. Da der Wert dennoch vergleichsweise hoch ist, ist vermutlich auf die Qualität des wasserbasierten Elektrolyts zurückzuführen. Die Verwendung von Carbon Nanotubes führt entgegen den Erwartungen zu keiner weiteren Verbesserung. Im Gegenteil weist die Schicht mit  $140\ \Omega\text{cm}^2$  sogar einen deutlich erhöhten Durchtrittswiderstand auf. REM-Aufnahmen zeigen, dass eine aufgebraute Graphitschicht eine deutlich rauere Oberfläche aufweist (vgl. Abb. 3.16). Die damit einhergehende Oberflächenvergrößerung führt zu dem reduzierten Durchtrittswiderstand. Werden die Durchtrittswiderstände mit jenen reiner FTO-Gläser verglichen, so zeigt sich die katalytische Wirkung des Kohlenstoffs. Ohne zusätzliche Beschichtung weisen die reinen FTO-Gläser einen Durchtrittswiderstand von  $9,5\ \text{k}\Omega\text{cm}^2$  auf und betragen somit mehr als das 580-fache der mit Graphit beschichteten Elektroden.

Nachteilig ist der im Gegensatz zu den verwendeten Edelmetallen hohe spezifische Widerstand, welcher zu einer Erhöhung des Schichtwiderstandes führt. Dieser wird in diesem Fall maßgeblich durch den Schichtwiderstand des FTO-Glases bestimmt. Die Impedanzspektroskopie ergibt für Graphit und Carbon Nanotubes Serienwiderstände in einem Bereich von  $66,6\ \Omega$  und  $67,5\ \Omega$ . Der Serienwiderstand der reinen FTO-Gläser liegt bei  $64\ \Omega$ . Da die Kontaktierung und der damit einhergehende Kontaktwiderstand in den Serienwiderstand während der Messung integriert ist, ist die Tatsache, dass der Widerstand der beschichteten Gläser etwas höher liegt, durch einen erhöhten Kontaktwiderstand erklärbar. Erkennbar ist jedoch, dass der Widerstand durch die aufgebrauchte Schicht nicht verringert wird. Somit würde eine Vergrößerung der Farbstoffsolarzellen einen deutlichen Anstieg des Serienwiderstandes, bedingt durch die Rückelektrode, bedeuten. Infolgedessen sind diese Materialien trotz der sehr guten katalytischen Effektivität für die Analysen nicht bzw. nur bedingt geeignet.

Zusätzlich zu den kohlenstoffbasierten Katalysatoren werden mit Gold, Platin und Palladium beschichtete FTO-Gläser analysiert. Hierzu werden im Falle von Gold und Palladium dünne Schichten mittels PVD<sup>12</sup>-Verfahren abgeschieden. Zur Herstellung der Platingegen-elektrode wird eine unter dem Namen Platisol T<sup>®</sup> der Firma SOLARONIX kommerziell erhältliche platinhaltige Lösung verwendet. Diese wird auf die FTO-Gläser aufgetragen und vor der Messung in einem Aktivierungsschritt bei  $450\ ^\circ\text{C}$  getempert. Den geringsten Durchtrittswiderstand hat Gold mit einem Wert von  $20\ \Omega\text{cm}^2$ , gefolgt von Palladium mit einem Widerstand von  $45\ \Omega\text{cm}^2$ . Den schlechtesten Wert mit ca.  $100\ \Omega\text{cm}^2$  liefern die mit Platinlack beschichteten Elektroden. Die wahrscheinliche Ursache für diesen hohen Wert ist eine zu geringe Platinmenge, welche durch eine derartige Beschichtung aufgebracht wurde.

Diese Annahme wird durch den ermittelten Serienwiderstand von  $64\ \Omega$  zusätzlich bestätigt. Dieser zeigt trotz der sehr guten Leitfähigkeit des Platins den gleichen Wert wie jene der reinen FTO-Elektrode, was ebenfalls ein Indiz für eine sehr geringe Menge und nicht geschlossene Schicht ist. Deutliche Vorteile zeigen hier die gesputterten Gold- und Palladiumschichten mit  $35\ \Omega\text{cm}^2$  bzw.  $29\ \Omega\text{cm}^2$ . Somit wäre die Verwendung dieser beiden Materialien auf Grund ihrer elektrochemischen Eigenschaften sinnvoll.

Zusätzlich zu den Impedanzspektroskopien werden Farbstoffsolarzellen mit den genannten Materialien hergestellt und die entsprechenden Kennlinien aufgezeichnet. Die Front-

---

<sup>12</sup>PVD=Physical Vapor Deposition

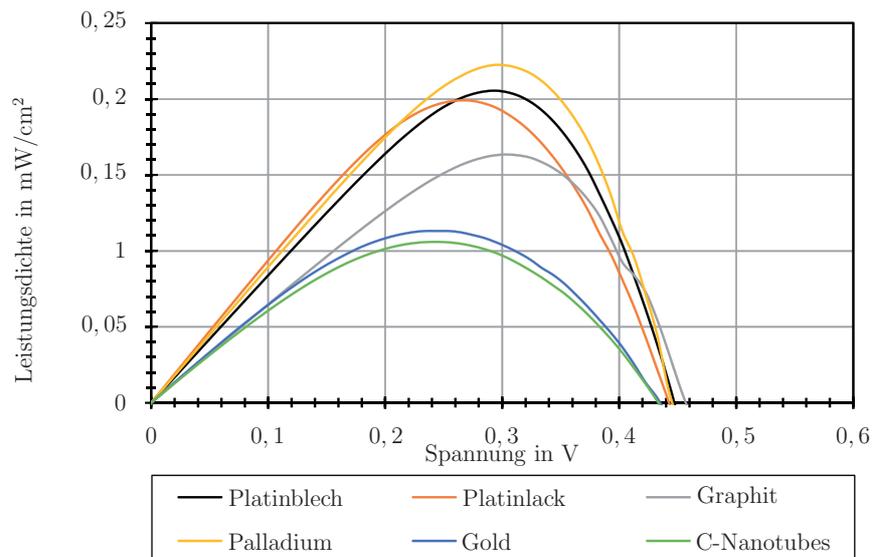


Abbildung 3.17.: Leistungsdichten der Farbstoffsolarzellen unter Verwendung verschiedener Katalysatoren

elektroden bestehen in diesen Fällen aus FTO-Gläsern, welche einfach beschichtet, bei 450 °C gesintert und vor der Färbung mit Hibiskusfarbstoff 90 min permanent mit UV-Licht bestrahlt werden (vgl. Kapitel 3.5). Zusätzlich wird vor dem Aufbringen der TiO<sub>2</sub>-Suspension eine 10 nm dicke Blockierschicht aufgesputtert. Des Weiteren wird als zusätzliche Gegenelektrode ein Platinblech verwendet. Eine Impedanzspektroskopie ist im Falle des Platinbleches nicht möglich, da der symmetrische Aufbau ein zweites Blech voraussetzt.

Betrachtet man die in Abbildung 3.17 dargestellten Leistungsdichten der verschiedenen Farbstoffsolarzellen, so zeigt Gold entgegen der guten elektrochemischen Eigenschaften eine geringe Leistungsdichte. Diese ist mit 0,11 mW/cm<sup>2</sup> vergleichbar mit Carbon Nanotubes, welche bereits die schlechtesten Werte während der Impedanzspektroskopie haben. Erklärt werden kann dieses Ergebnis mit den schlechten Haftungseigenschaften der Goldschicht. Bereits nach kurzer Zeit kommt es trotz der Verwendung von speziellen Haftschichten zu deutlichen Ablösungserscheinungen. Bedingt durch diesen Umstand wird ein Einsatz von Gold für die späteren Charakterisierungen ausgeschlossen. Genau entgegengesetzt verhält es sich bei den Platingegenelektroden. Hier zeigt sich, dass trotz der vergleichsweise schlechteren Werte der Impedanzspektroskopie die erzielbaren elektrischen Leistungen sowohl für die mit der Lösung beschichteten, als auch für das Blech mit 0,2 mW/cm<sup>2</sup> sehr gut sind. Für die Aufzeichnung der Kennlinien werden die Gegenelektroden der Impedanzspek-

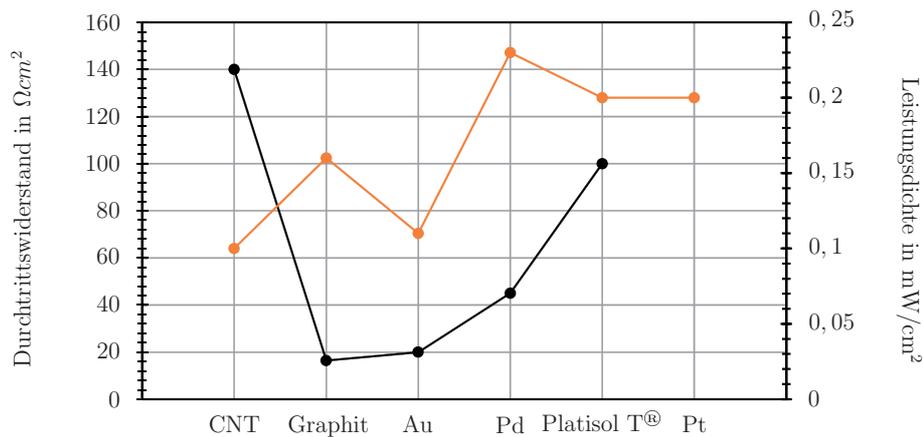


Abbildung 3.18.: Durchtrittswiderstände (schwarz) und Leistungsdichten (orange) der verschiedenen Katalysatoren

troskopie nicht verwendet. Stattdessen werden neue Gegenelektroden unter Verwendung der unveränderten Beschichtungstechnik hergestellt. Dennoch führt diese Methode offenbar zu Schwankungen in der Schichtqualität, hervorgerufen durch eine variierende Menge der Platinpartikel. Dieses Verhalten führt zu nicht reproduzierbaren Ergebnissen, sodass die Platinlösung für die weiteren Analysen ausgeschlossen wird. Übertroffen werden die Leistungen der Platingegenelektroden lediglich von jenen Farbstoffsolarzellen, welche eine gesputterte Palladiumschicht verwenden und eine Leistung von ca.  $0,22 \text{ mW}/\text{cm}^2$  erzielen. Zusätzlich werden auch hier Gegenelektroden ohne katalytische Beschichtung analysiert. Mit einer Leistungsdichte von  $10^{-6} \text{ mW}/\text{cm}^2$  weisen diese Farbstoffsolarzellen wie zu erwarten einen vernachlässigbar kleinen Wert auf, was erneut die Wichtigkeit eines Katalysators zeigt.

Wie Eingangs bereits erwähnt wird trotz seiner Position in der elektrochemischen Spannungsreihe ebenfalls eine Analyse von Nickel durchgeführt. Der Serienwiderstand von  $35 \Omega$  ist durch den relativ geringen spezifischen Widerstand vergleichbar mit jenen der Goldschichten, wohingegen der Durchtrittswiderstand mit  $2,1 \text{ k}\Omega$  sehr hoch ist und sich nur geringfügig von dem der reinen FTO-Gläser unterscheidet. Dies spiegelt sich auch in der erhaltenen Leistungsdichte von  $5 \cdot 10^{-4} \text{ mW}/\text{cm}^2$  wieder.

Palladium weist eine gute Stabilität auf. Dennoch zeigen sich nach mehrmaliger Verwendung Gebrauchsspuren und es kommt zu partiellen Ablösungen. Das Platinblech hingegen liefert gleichbleibend gute Ergebnisse und ist bedingt durch seinen niedrigen Widerstand sehr gut für die weiteren Analysen geeignet. Das Blech ist  $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$  groß und limitiert

die maximale Größe der vermessbaren Zellen. Für die Analyse der Gitterelektroden auf Glassubstraten in Kapitel 5 ist diese jedoch ausreichend, sodass dort für die elektrische Charakterisierung das Platinblech die Rückelektrode darstellt. Für die Analyse der Busstrukturen auf ITO-Folie (vgl. Kapitel 4) werden palladiumbeschichtete Gegenelektroden verwendet. Das Substrat, welches als Träger für das Palladium dient, besteht aus Silizium. Eine Beschichtung von ITO-Folien führt zu sehr starken Ablösungserscheinung, sodass ein derartiger Aufbau nicht zielführend ist. Eine Gegenüberstellung der verschiedenen Katalysatoren mit den ermittelten Kenndaten ist in Tabelle 3.1 zu finden.

Tabelle 3.1.: Daten der verschiedenen Katalysatoren

Material	FTO	Nickel	Carbon Nano-tubes	Graphit	Gold	Platisol T <sup>®</sup>	Platinblech	Palladium
$U_{OC}$ [mV]	510	510	432	450	432	442	442	442
$J_{SC}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$6,9 \cdot 10^{-6}$	$6,5 \cdot 10^{-3}$	0,64	0,65	0,68	0,95	0,85	0,9
$FF$	0,34	0,19	0,37	0,57	0,38	0,47	0,55	0,56
$S_{MPP}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$1 \cdot 10^{-6}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$	0,1	0,16	0,11	0,2	0,2	0,23
$R_s$ [ $\Omega$ ]	64	35	67,5	66,6	35	64	-	29
$R_{CT}$ [ $\Omega\text{cm}^2$ ]	$9,5 \cdot 10^3$	$2,1 \cdot 10^3$	140	16,4	20	100	-	45

### 3.5. UV-Bestrahlung

Die reinigende Wirkung von UV-Strahlung ist vergleichbar mit jener des Sauerstoffplasmas. Dabei werden mit Hilfe eines elektrischen Feldes Sauerstoffradikale gebildet. Diese sind anschließend in der Lage, selbst gehärtete Lackreste von Oberflächen zu entfernen. Nachteilig bei der Verwendung eines Sauerstoffplasmas ist die durch die zugeführte Hochfrequenzleistung auftretende Wärmeentwicklung. Bis zu 250 °C können so während des Prozesses in der Kammer vorherrschen, was eine Anwendung für Foliensubstrate verhindert [Hil14]. Eine weitere Möglichkeit zur Erzeugung von Sauerstoffradikalen ist UV-Bestrahlung. Durch einen zweistufigen Prozess wird zunächst bei einer Wellenlänge im Bereich von 180 nm Ozon gebildet. Anschließend wird durch eine Wellenlänge im Bereich von 250 nm dieses Ozon wiederum zu hochreaktiven Sauerstoffradikalen dissoziiert [Vig85].

Im Bereich der Farbstoffsolarzellen wird die reinigende Wirkung der UV-Strahlung unter anderem ausgenutzt, um Elektroden vor der Beschichtung mit TiO<sub>2</sub> von möglichen organischen Rückständen zu befreien [IMC<sup>+</sup>08]. Durch vorangegangene Arbeiten wurde bereits gezeigt, dass auch eine Behandlung der rauen TiO<sub>2</sub>-Schicht vielversprechend ist. Speziell bei der Verwendung temperatursensitiver Foliensubstrate konnte so die Leistung der Zellen deutlich gesteigert werden [Ohm14][Kle11][HOK13]. Da auch im Rahmen dieser Arbeit zum Teil ITO-beschichtete Foliensubstrate zur Verwendung kommen, soll der damals entwickelte Prozess im Folgenden näher untersucht werden.

Zunächst werden hierfür Analysen mit Hilfe von FTO-Glassubstraten durchgeführt. Hierzu werden diese Substrate zunächst mit Hilfe der TiO<sub>2</sub>-Suspension beschichtet, strukturiert und anschließend bei 150 °C getrocknet. Anschließend werden die vorbereiteten Substrate dicht unter einer 3000 W Xenon-Gasendladungslampe platziert. Dabei wird der Abstand zwischen Substrat und Strahlungsquelle möglichst gering gewählt, da die Intensität der UV-Strahlung mit einer Wellenlänge im Bereich von 250 nm mit

$$I = I_0 \cdot e^{-130 \cdot p \cdot d_{UV}} \quad (3.2)$$

exponentiell abnimmt [Vig85].  $p$  steht in diesem Zusammenhang für den mittleren Ozondruck und  $d_{UV}$  für die Distanz zwischen Quelle und Probe. Das heißt, durch das vermehrte Vorhandensein von Ozon kommt es bei steigendem Abstand zu einer Bildung der Sauerstoffradikale im größeren Abstand zur Probe. Somit gelangen diese nicht bis zur Oberfläche und können nicht zum Reinigungsprozess beitragen [Vig85]. Obwohl bereits gezeigt wer-

den konnte, dass eine permanente Belichtung auf Foliensubstraten nicht anwendbar ist, werden zur Analyse der Wirkung zunächst Versuchreihen mit permanenter Bestrahlung durchgeführt.

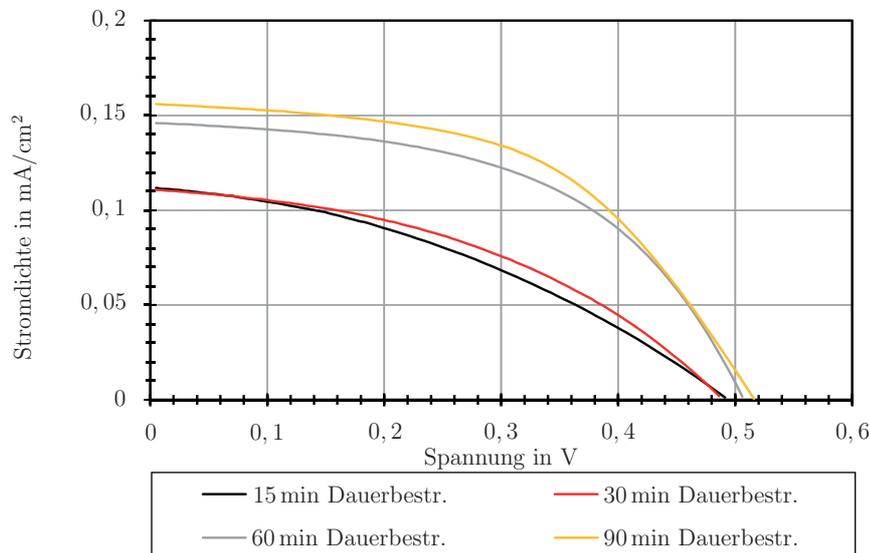


Abbildung 3.19.: Stromdichtekennlinie der Farbstoffsolarzellen nach unterschiedlichen Bestrahlungsdauern

Es zeigte sich, dass die erreichbaren Kurzschlussstromdichten mit steigender Bestrahlungsdauer weiter zunehmen (vgl. Abb. 3.19). Nach einer Bestrahlungsdauer von 90 min erreicht der positive Effekt sein Maximum. Eine weitere Erhöhung der Bestrahlungsdauer führt zu einer Abnahme der erhaltenen elektrischen Leistung. Als mögliche Ursache wird eine Beeinträchtigung der FTO-Schicht vermutet. Raman-Spektroskopische Analysen vor und nach der UV-Bestrahlung von reinen  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikeln wiesen auf keine Veränderungen der Nanopartikel selbst hin, sodass diese als Ursache für die Leistungsreduktion unwahrscheinlich sind. Des Weiteren scheinen alle organischen Rückstände nach der Bestrahlung aus der Schicht entfernt worden zu sein.

Um die reinigende Wirkung der UV-Bestrahlung auf die  $\text{TiO}_2$ -Schicht weiter zu analysieren, werden energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)<sup>13</sup>-Messungen vor und nach der UV-Bestrahlung durchgeführt. Hierzu werden zunächst Siliziumwafer mit einem dünnen thermischen Oxid versehen, wodurch Wechselwirkungen zwischen den durch die UV-Bestrahlung im Silizium generierten freien Elektronen und der  $\text{TiO}_2$ -Schicht verhindert werden. Gleichzeitig ist es durch eine Standardreinigung mittels Ultraschall und Tauch-

<sup>13</sup>EDX=Energy Dispersive X-ray spectroscopy

bad in  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung möglich, die Substrate ausreichend von eventuellen Verunreinigungen zu befreien. Somit wird die Zuordnung der nach der EDX-Messung aufgezeigten Elemente weiter vereinfacht, wohingegen bei der Verwendung von FTO-beschichteten Gläsern Dotierstoffe des Glases und die Elemente der FTO-Schicht mit aufgezeigt werden. Die vorbereiteten Wafer werden nach der beschriebenen Reinigung mit Hilfe der in Kapitel 3.1 beschriebenen Suspension beschichtet und bei  $150\text{ }^\circ\text{C}$  getrocknet. Die anschließende EDX-Analyse zeigt die Präsenz von Titan-, Silizium-, Sauerstoff- und Kohlenstoffatomen im Messbereich (vgl. Abbildung 3.20). Sauerstoff ist in allen verwendeten Materialverbindungen vorhanden. Titan und Silizium lassen sich auf die Nanopartikel und das Substrat zurückführen. Einzig die Suspensionszusätze Triton X-100<sup>14</sup>, Polyethylenglycol PEG20000<sup>15</sup> und Acetylaceton<sup>16</sup> weisen hingegen Kohlenstoffatome auf. Durch den Kohlenstoffanteil lassen sich somit verbliebene Suspensionsrückstände eindeutig belegen.

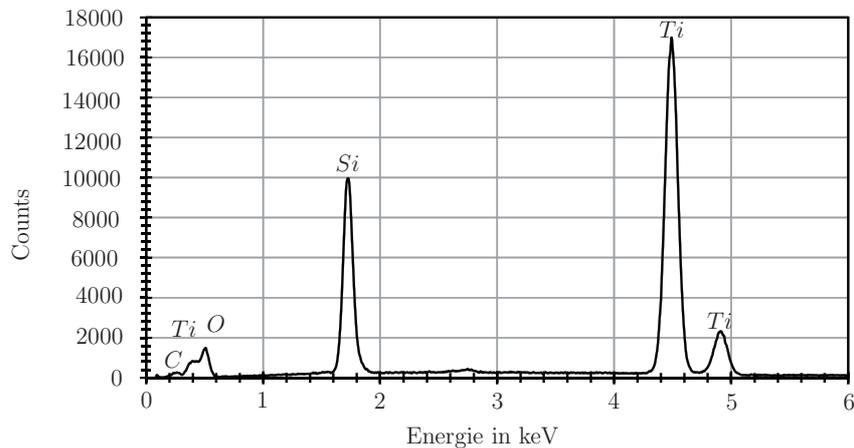


Abbildung 3.20.: EDX-Analyse vor der UV-Bestrahlung

Im Anschluss an die Messungen folgt die 90-minütige permanente UV-Bestrahlung gefolgt von einer erneuten EDX-Analyse. In Abbildung 3.21 sind die Ergebnisse vor und nach der UV-Bestrahlung gegenübergestellt. Da nur der Bereich in der Nähe des Kohlenstoffs für den Nachweis der Reinigungswirkung von Interesse ist, wird dieser hier näher betrachtet. Gleichzeitig werden beide Kurven auf den Wert des Titan normiert, da dieser im Gegensatz zum Kohlenstoff- und Sauerstoffanteil vor und nach der UV-Bestrahlung konstant sein sollte. Es zeigt sich, dass der Peak, welcher maßgeblich für die Präsenz von Kohlenstoff steht, verschwunden ist. In diesem Bereich ist nur noch ein stetiger leichter

<sup>14</sup> $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$  mit  $n=9-10$

<sup>15</sup> $\text{C}_{2n}\text{H}_{4n+2}\text{O}_{n+1}$  mit  $n=20000$

<sup>16</sup> $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$

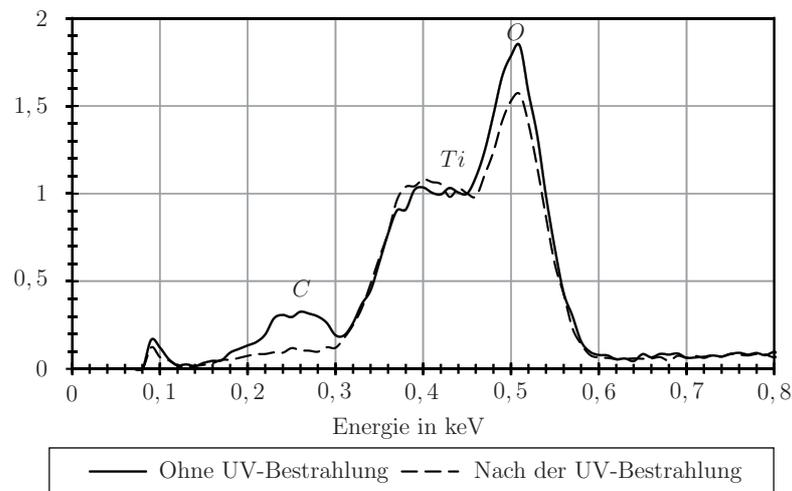


Abbildung 3.21.: Normierte EDX-Analysen vor und nach der UV-Behandlung

Anstieg zu erkennen, welcher auf Randerscheinungen des Titans zurückgeführt werden kann. Auch die Menge der Sauerstoffatome ist gesunken, was ebenfalls ein Indiz für das Verschwinden der  $C_xO_yH_z$ -Moleküle darstellt. Dass die Schicht während der Messung vollständig durchdrungen wird, zeigen die vorhandenen Siliziumpeaks des Substrates.

Demzufolge ist es möglich, die verwendeten Suspensionszusätze aus der hergestellten  $TiO_2$ -Schicht auch ohne hohe Temperaturen vollständig zu entfernen. Dass selbst eine derart poröse Schicht gereinigt werden kann, ist auf die unterstützende photokatalytische Eigenschaft der  $TiO_2$ -Partikel zurückzuführen. Wie in Kapitel 2.2.1 bereits beschrieben, sind  $TiO_2$ -Schichten, welche durch UV-Strahlung angeregt werden, in der Lage, organische Verbindungen aufzuspalten. In Kooperation mit dem Department Chemie der Universität Paderborn wurden hierzu nähere Untersuchungen durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde reines  $CO_2$  durch eine mit VE-Wasser gefüllte Gaswaschflasche geleitet und so mit  $H_2O$  angereichert. Anschließend wurde eine Reaktionskammer mit dem angereicherten Gas gefüllt. In dieser Reaktionskammer wurde im Vorfeld ein Siliziumwafer mit einer gesinterten  $TiO_2$ -Schicht platziert. Nach einer durchgeführten intensiven UV-Bestrahlung konnten geringe Mengen von Alkanen, wie unter anderem Methan und Propan, nachgewiesen werden [Kon13].

Dass dieser Effekt jedoch nicht allein für die Reinigung der Schicht verantwortlich ist, zeigt ein Versuch, in dem die verwendete Suspension ohne Nanopartikel auf einen Wafer

aufgebracht und anschließend bestrahlt wird. Bereits nach 20 Minuten Bestrahlung sind keine Rückstände mehr erkennbar. Dies veranschaulicht das Potenzial dieser Reinigungsart insbesondere bei glatten Oberflächen.

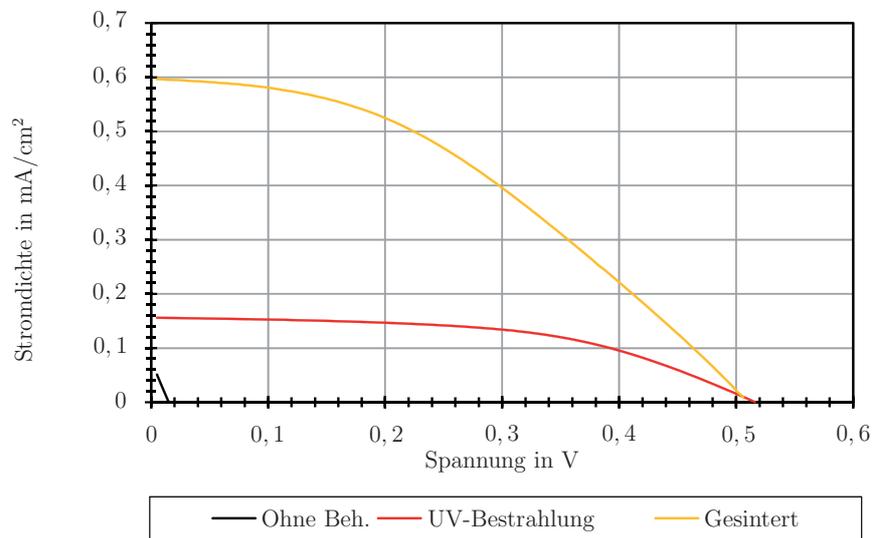


Abbildung 3.22.: Gegenüberstellung der Stromdichtekennlinien von gesinterten, bestrahlten bzw. unbehandelten Farbstoffsolarzellen

Werden die Leistungsdaten von Farbstoffsolarzellen mit gesinterten und mit UV-bestrahlten  $\text{TiO}_2$ -Schichten gegenübergestellt, so zeigt sich, dass die gesinterten Schichten deutliche Vorteile aufweisen (vgl. Abbildung 3.22). Da die Verunreinigung nachweislich entfernt werden, ist dies auf die verbesserte interpartikuläre Bindung zurückzuführen. Durch die bessere Verbindung zwischen den Partikeln wird der Elektronenübergang verbessert, was zu einer deutlichen Reduzierung des Serienwiderstandes der Zellen führt. Werden die ermittelten Daten in Gleichung 2.23 eingesetzt, so ergibt sich für jene Zelle, welche mit der UV-Bestrahlung behandelt wurde, ein Serienwiderstand von ca.  $260 \Omega$ . Die Zelle mit der gesinterten  $\text{TiO}_2$ -Schicht hingegen zeigt einen Serienwiderstand im Bereich von  $120 \Omega$ . Der Serienwiderstand kann durch die bessere Bindung also mehr als halbiert werden. Diese Verbesserung hat einen Anstieg der Leistung im MPP von  $0,04 \text{ mW/cm}^2$  auf  $0,12 \text{ mW/cm}^2$  zur Folge. Auch wenn die Leistung der UV-bestrahlten Farbstoffsolarzellen auf den ersten Blick sehr gering erscheint, stellen die erzielten  $0,04 \text{ mW/cm}^2$  einen großen Fortschritt im Vergleich zu den unbehandelten Farbstoffsolarzellen dar. Aufgrund der verbleibenden Suspensionsrückstände ist nahezu kein photoelektrisches Verhalten erkennbar. Die maximal entnehmbare Leistung beträgt lediglich  $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mW/cm}^2$ . Durch die Ver-

wendung der UV-Bestrahlung wird eine Anwendung ungesinterter Nanopartikelschichten folglich überhaupt erst ermöglicht.

Zusätzlich zu der beschriebenen Reinigungswirkung tritt ein weiterer positiver Effekt auf. Wie in Kapitel 2.2.2 bereits erwähnt, kann durch eine UV-Bestrahlung die Anzahl der OH-Gruppen an der Oberfläche der  $\text{TiO}_2$ -Schicht vergrößert werden. Abhängig von der Art des verwendeten Farbstoffes und der damit verbunden Bindungsart kann dies zu einer verbesserten Anhaftung des Farbstoffes führen. Beim Hibiskusfarbstoff, welcher aus der Gruppe der Anthocyane stammt, tritt dieser Fall ein. Um den Effekt zu demonstrieren werden bereits gesinterte  $\text{TiO}_2$ -Schichten zusätzlich einer 90-minütigen UV-Bestrahlung unterzogen und direkt im Anschluss gefärbt.

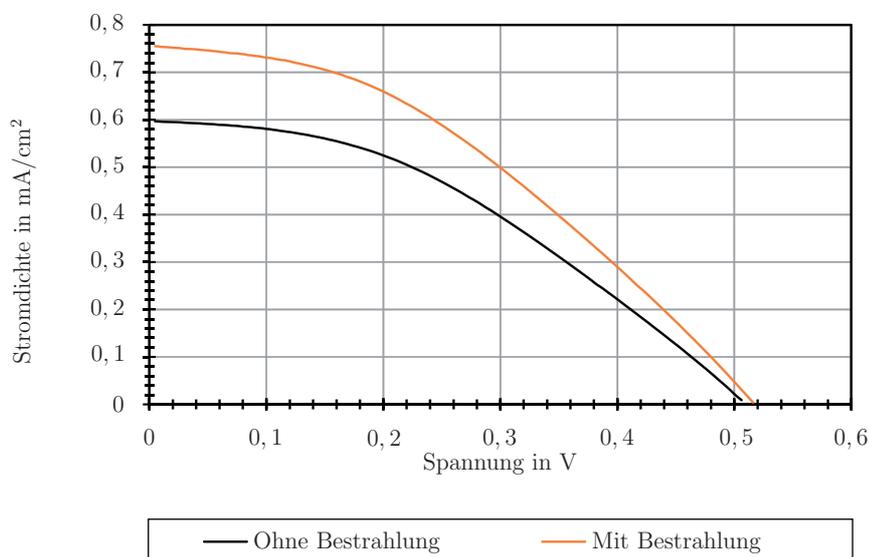


Abbildung 3.23.: Stromdichtekennlinie von nur gesinterten und nachträglich bestrahlten Farbstoffsolarzellen

Der zusätzliche Bestrahlungsschritt führt zu einer weiteren Reduktion des Serienwiderstandes auf ca.  $90 \Omega$ , was zu einer Erhöhung des Kurzschlussstromes führt (vgl. Abbildung 3.23). Die Leistung kann so erneut um ca. 25 % auf  $0,15 \text{ mW/cm}^2$  gesteigert werden. Dass dieser Effekt auf die vorhandenen OH-Gruppen zurückgeführt werden kann, lässt sich anhand eines weiteren Experimentes zeigen. Hier werden die Auswirkungen der Bestrahlung bei der Verwendung von N3-Farbstoff analysiert. Dieser haftet im Gegensatz zum Hibiskusfarbstoff über Carboxylgruppen am  $\text{TiO}_2$ , welche sensitiv auf OH-Gruppen reagieren [PBL<sup>+</sup>06]. Durch die UV-Bestrahlung sollte es demnach zu einer Verschlechterung der Eigenschaften der Farbstoffsolarzelle kommen. Dieses Verhalten wird durch die in Abbil-

dung 3.24 dargestellten Kennlinien bestätigt. Die Kurzschlussstromdichte sinkt durch die Zusatzbehandlung von  $2,8 \text{ mA/cm}^2$  auf  $1,5 \text{ mA/cm}^2$  ab. Die Leistung verringert sich von  $0,5 \text{ mW/cm}^2$  auf  $0,26 \text{ mW/cm}^2$ . Der Einsatz der UV-Bestrahlung bei der Verwendung von N3-Farbstoff ist folglich nicht sinnvoll bzw. erfordert einen weiteren Prozessschritt, in dem die OH-Gruppen von der Oberfläche entfernt werden.

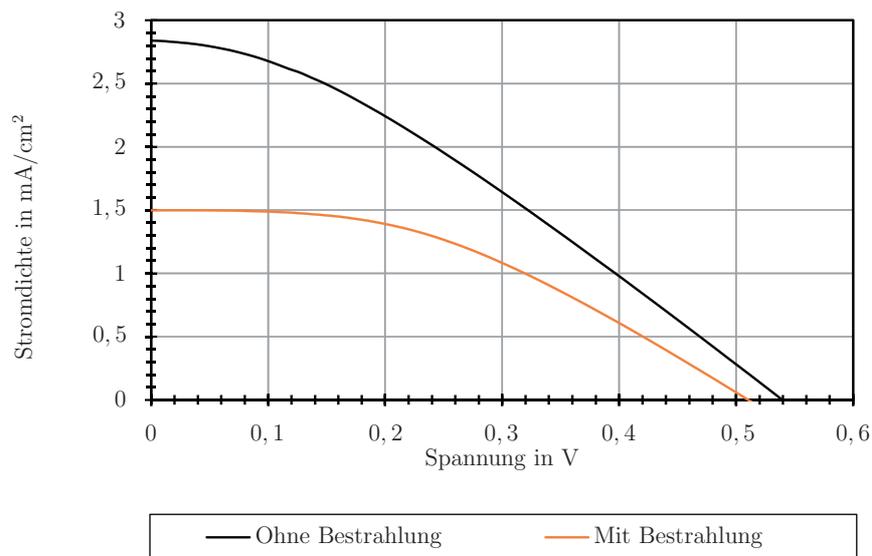


Abbildung 3.24.: Stromdichtekennlinien von bestrahlten bzw. unbestrahlten Farbstoffsolarzellen unter Verwendung des N3 Farbstoffes

Es konnte bereits gezeigt werden, dass eine dauerhafte Bestrahlung auf Foliensubstraten nicht ohne Weiteres möglich ist. Die bisherige Annahme, dass dieser Effekt allein auf eine zu große Temperaturbeanspruchung des Foliensubstrates zurückzuführen sei, hat sich als nicht vollständig zutreffend herausgestellt. Auch nach langer Bestrahlung der Folien konnten weder Widerstandsveränderungen noch strukturelle Defekte der Folie beziehungsweise ITO-Schicht festgestellt werden. Des Weiteren können auch bei einer permanenten Bestrahlung nur Temperaturen in einem Bereich um  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  festgestellt werden, welche bereits während des Trocknungsschrittes übertroffen werden. Vielmehr ist die Ursache für die negativen Auswirkungen bei einer zu langen Bestrahlungsdauer auf eine Veränderung der ITO-Schicht zurückzuführen. Wie in Kapitel 2.2.5 bereits erwähnt, kann sich das Kontaktverhalten zwischen der ITO- und der Halbleiterschicht abhängig von den Prozessschritten verändern. In [SMK01] wurde eine Veränderung der Austrittsarbeit durch eine Reinigung im Sauerstoffplasma hervorgerufen. Diese Veränderung kann ebenfalls durch eine UV-Bestrahlung hervorgerufen werden. Eine zu lange Bestrahlungsdauer führt somit

zu einem Anstieg der Austrittsarbeit der ITO-Schicht und damit einhergehend zu einem Übergang von einem ohmschen zu einem SCHOTTKY-Kontakt.

Um die Veränderung der Austrittsarbeit zu verhindern, wurde eine gepulste Bestrahlung eingeführt. Die ursprüngliche Form bestand aus einer 30 sekundigen Bestrahlungsphase, gefolgt von einer 30 sekundigen „Abkühlphase“. Um den gleichen Energieertrag zu erhalten, wurde diese Abfolge 180 mal wiederholt. Hierzu wird automatisiert eine Blende zwischen Strahlenquelle und Substrat platziert und über eine speicherprogrammierbare Steuerung kontrolliert. Da der Unterschied zu einer permanenten Bestrahlung untersucht werden soll, werden auch für die gepulsten Bestrahlungen zunächst FTO-Gläser verwendet. Andernfalls wäre durch die unterschiedlichen Schichtwiderstände und Transmissionsverhalten von ITO-Folie und FTO-Glas ein direkter Vergleich nicht möglich.

Es zeigt sich, dass auch durch eine gepulste Bestrahlung die Schicht gereinigt werden kann. Jedoch ist die Leistung der Farbstoffsolarzellen, welche einer gepulsten Bestrahlung unterzogen wurden, geringer (vgl. Abbildung 3.25). Dies lässt auf verbliebene Rückstände in der Schicht schließen, welche auch durch eine Erhöhung der Pulsanzahl nicht entfernt werden können. Eine 180-fache Wiederholung stellte sich während der Untersuchung als optimal heraus.

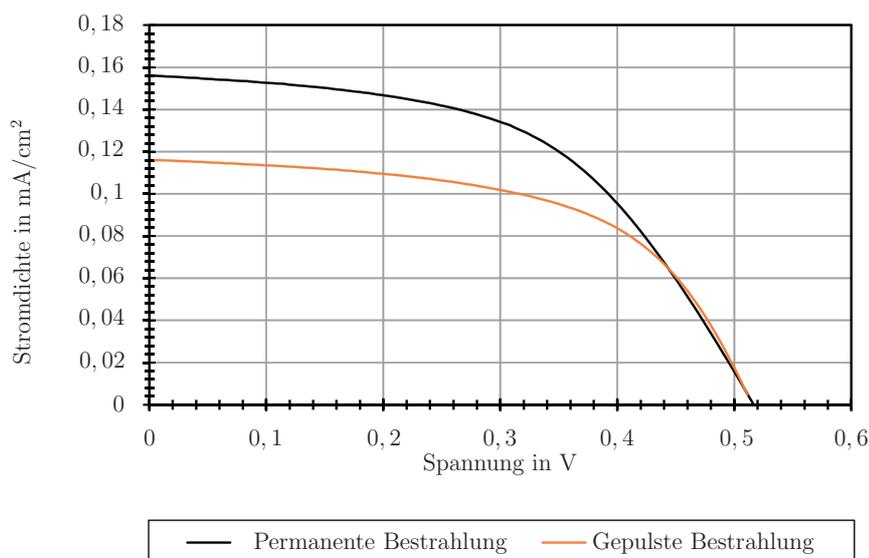


Abbildung 3.25.: Kennlinien von Farbstoffsolarzellen mit permanenter bzw. gepulster UV-Bestrahlung

Um die Leistung der in Kapitel 4 entwickelten Solarzellen zu maximieren, wird im nächsten Schritt der ursprüngliche Prozess optimiert. Bereits während der Trocknung der TiO<sub>2</sub>-Schicht bei 150 °C kommt es zu einer leichten Aufwölbung der Folie. Diese Aufwölbung führt zu einer ungleichmäßigen UV-Bestrahlung. Diese Wölbung kann im Verlauf der Bestrahlung weiter zunehmen, sodass es in Ausnahmefällen zu einem Kontakt zwischen Shutter und Probe kommt. Um dies zu verhindern wird ein Chuck verwendet, welcher über eine Vertiefung in der Größe eines Wafers verfügt. Runde Folien mit einem Durchmesser von 10 cm, wie sie in Kapitel 4 verwendet werden, können mit Hilfe eines Unterdruckes in dieser Vertiefung fixiert und eine Aufwölbung während des Prozesses zuverlässig verhindert werden. Hierzu werden Ansaugkanäle in die Fläche eingelassen, welche eine gleichmäßige Auflage ermöglichen sollen. Durch die Verteilung dieser Kanäle ist die Fixierung von kleineren Folien nicht ohne weiteres möglich. Um die Vergleichbarkeit zu den Glassubstraten gewährleisten zu können, sollen jedoch Folien mit ähnlichen Abmessungen verwendet werden. Damit der Chuck hierfür verwendet werden kann, wird mit Hilfe eines Diamantbohrers ein kleines Loch in die Mitte eines Siliziumwafers gebohrt. Die Verwendung eines anderen Materials ist prinzipiell ebenso möglich. Da der Chuck über zusätzliche Anschlüsse zur Kühlung und Silizium über eine hohe thermische Leitfähigkeit verfügt, wird auf dieses Material zurückgegriffen. Weil sich Silizium durch die UV-Strahlung ohne zusätzliche Beschichtung stark erwärmt, wird der Wafer im PVD-Verfahren mit einer spiegelnden Aluminiumschicht versehen. So ist auch die Befestigung und Kühlung kleinerer Substrate möglich. Zusätzlich werden für die weiteren Analysen die ITO-Folien mit einer 7 nm dicken Blockierschicht aus gesputtertem und oxidiertem Titan beschichtet (siehe Kapitel 3.2).

Zunächst wird die Auswirkung der Verwendung des Kühlchucks untersucht. Hierzu werden die mit TiO<sub>2</sub> beschichteten Folien auf dem Chuck mit Hilfe eines Unterdruckes fixiert. Um die Kühlwirkung des Chucks beurteilen zu können, wird zunächst eine TiO<sub>2</sub>-beschichtete Folie für 90 min permanent bestrahlt und die Temperatur mit Hilfe einer Wärmebildkamera erfasst. Die geringe Dicke der TiO<sub>2</sub>-Nanopartikelschicht erschwert die exakten Erfassung der Temperatur, wodurch nur eine qualitative Aussage möglich ist. In Abbildung 3.26 ist die auf knapp über 100 °C erwärmte TiO<sub>2</sub>-Schicht zu erkennen. Der TiO<sub>2</sub>-freie Rand der Folie (gelb) weist hingegen mit zunehmendem Abstand zur TiO<sub>2</sub>-Schicht eine geringere Temperaturen auf. Dies ist ein Beleg dafür, dass die Absorption durch die Nanopartikel den beschichteten Bereich deutlich stärker erwärmt und die Folie durch den Chuck gekühlt werden kann.

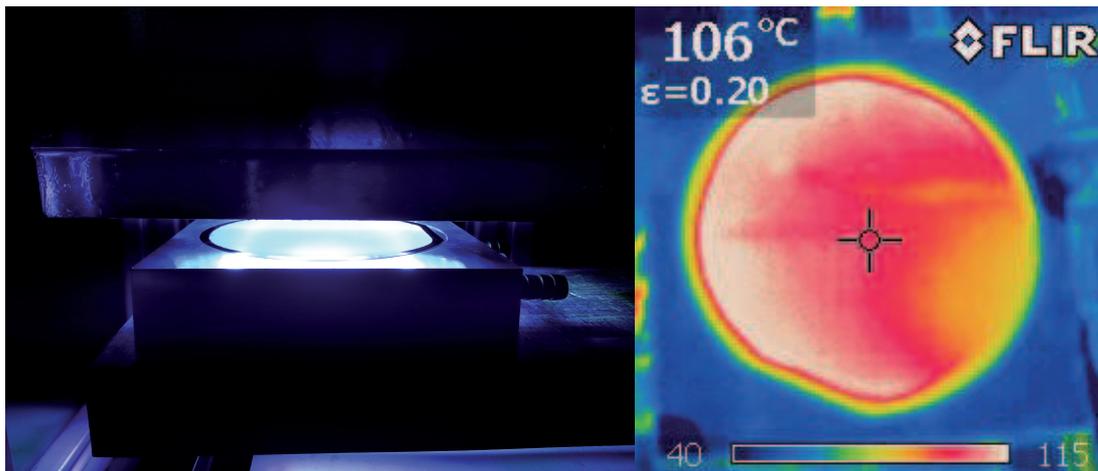


Abbildung 3.26.: Lichtbild- während bzw. Wärmebildaufnahmen direkt nach einer UV-Belichtung

Anschließend wird die ursprüngliche Bestrahlungssequenz verwendet, wobei bei einem Teil der Proben der Chuck mit einem stetigen Luftstrom zusätzlich gekühlt wird. Hierbei zeigt sich, dass durch die Verwendung des Chucks und die zusätzliche Kühlung die Leistung der Farbstoffsolarzellen gesteigert werden kann. Ein Anstieg der Kurzschlussstromdichte von  $0,09 \text{ mA/cm}^2$  auf  $0,13 \text{ mA/cm}^2$  und der Leistungsdichte von  $0,028 \text{ mW/cm}^2$  auf  $0,043 \text{ mW/cm}^2$  kann beobachtet werden (vgl. Abbildung 3.27). Somit scheint eine reduzierte Substrattemperatur die negativen Auswirkung auf die ITO-Schicht zu minimieren.

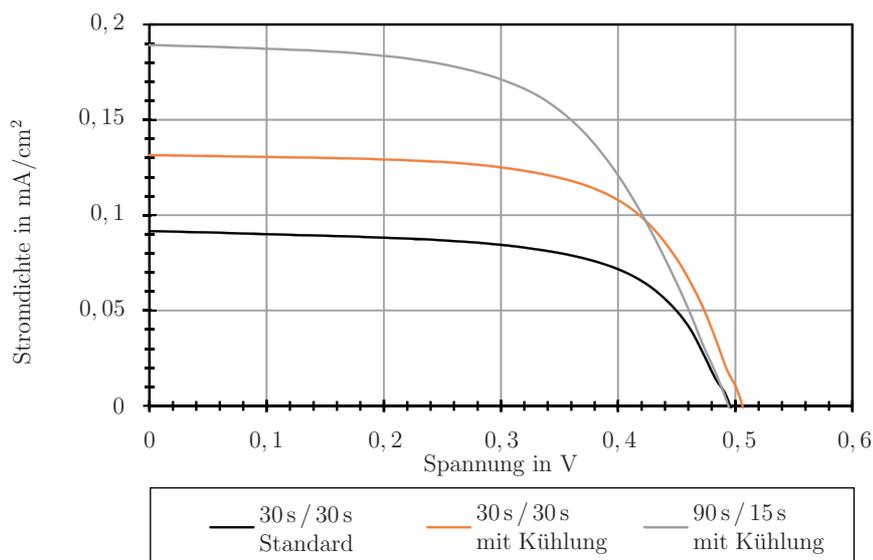


Abbildung 3.27.: Stromdichtekennlinien von Farbstoffsolarzellen mit zusätzlicher Kühlung und erhöhter Pulsdauer während der UV-Bestrahlung

Tabelle 3.2.: Leistungsdaten bei verschiedenen Bestrahlungsprozessen

Probe	$U_{OC}$ [mV]	$J_{SC}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$S_{MPP}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]
Ohne Beh.	14	0,05	$2 \cdot 10^{-4}$
30 s / 30 s Standard	492	0,09	0,028
30 s / 30 s gekühlt	502	0,13	0,043
90 s / 15 s gekühlt	492	0,19	0,054

In weiteren Schritten wird nun das Puls-Pausen-Verhältnis weiter angepasst. Es stellt sich heraus, dass die maximale Leistungssteigerung bei einer Bestrahlungsdauer von 90 s und einer Pausendauer von 15 s erzielt werden kann. Die erzielbare Kurzschlussstromdichte beträgt in diesem Fall 0,19 mA/cm<sup>2</sup>, die Leistungsdichte 0,054 mW/cm<sup>2</sup>. Durch die Modifikation der Bestrahlung kann sowohl die Leistung, als auch die Kurzschlussstromdichte der Farbstoffsolarzelle nahezu verdoppelt werden (vgl. Tabelle 3.2). Eine weitere Vergrößerung des Bestrahlungsintervalls führt erneut zu der bereits beobachteten Verschlechterung, sodass 90 s als maximale Intervallzeit festgelegt wird. Da bei einer größeren Anzahl der Pulse die Leistungszunahme stagniert, bei einer Steigerung der Pulsdauer bei einer gleichbleibenden gesamten Bestrahlungszeit von 90 min die Leistung hingegen ansteigt, ist die Effektivität der Bestrahlung also fast ausschließlich von der Länge des Bestrahlungsintervalles abhängig. Die Pulsdauer von 90 s ist nur unter Verwendung des luftgekühlten Chucks möglich, wodurch die Temperatur der TiO<sub>2</sub>-Schicht auf ca. 50 °C gesenkt werden kann. Eine Vergleichsmessung ohne Kühlung zeigt hingegen zur permanenten Belichtung vergleichbare Temperaturen um ca. 100 °C.

In Kapitel 3.1 wurde bereits gezeigt, dass eine Mehrfachbeschichtung zu einer Leistungssteigerung der Farbstoffsolarzelle führt. Daher ist eine Vergrößerung der TiO<sub>2</sub>- Schichtdicke auch für die flexiblen Farbstoffsolarzellen von Vorteil. Zu diesem Zweck werden zweifach beschichtete ITO-Folien mit der modifizierten UV-Bestrahlung hergestellt und versucht, die Bestrahlung auf die vergrößerte Schichtdicke anzupassen. Da die Pulsdauer auf 90 s limitiert ist, wird zunächst die Pulsanzahl variiert. Auch hier zeigte sich erneut, dass die Effektivität der Bestrahlung nicht durch eine Vergrößerung der Pulsanzahl gesteigert werden kann (vgl. Abbildung 3.28). Die maximale Kurzschlussstromdichte beträgt für eine

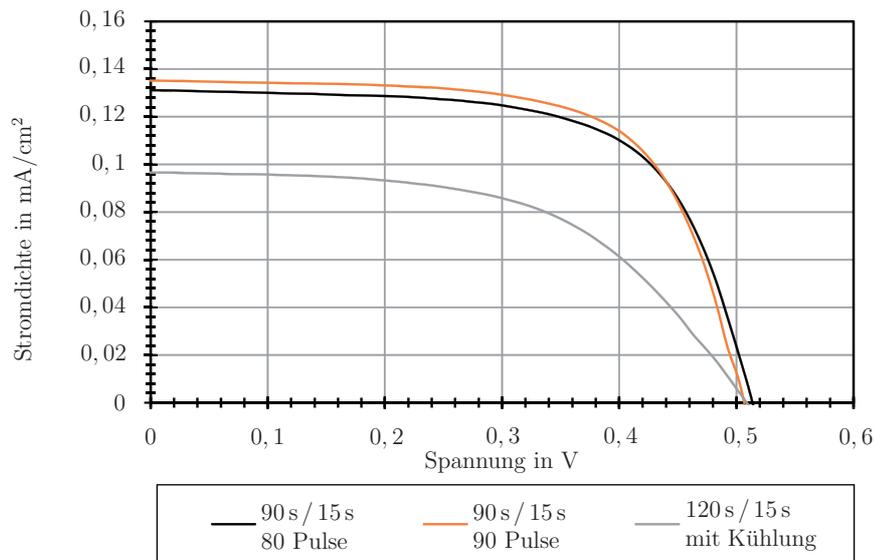


Abbildung 3.28.: Stromdichtekennlinien UV-bestrahlter Farbstoffsolarzellen unter Verwendung einer doppelten Beschichtung

Zweifachbeschichtung  $0,13 \text{ mA/cm}^2$  bei einer Leistung von  $0,045 \text{ mW/cm}^2$  im MPP. Beide Werte liegen somit deutlich unterhalb der Werte einer einfachen Beschichtung (vgl. Abbildung 3.27). Die Intervallzeit muss verändert werden, was jedoch zu der beschriebenen und auch hier erneut beobachteten Leistungsver schlechterung führt. Eine Anwendung der Zweifachbeschichtung ist also für die flexiblen Solarzellen nicht möglich.

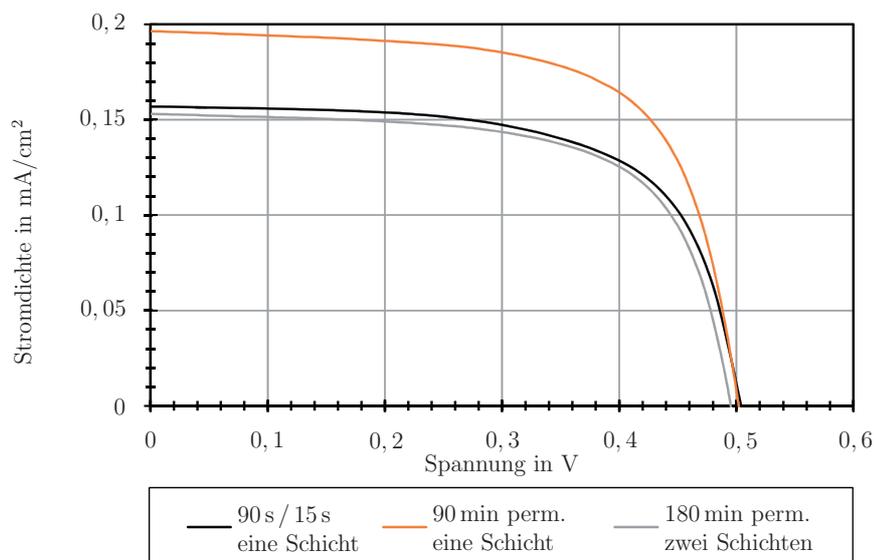


Abbildung 3.29.: Stromdichtekennlinie von einfach bzw. zweifach beschichteten Farbstoffsolarzellen nach einer permanenten UV-Bestrahlung

Um zu überprüfen, ob eine vollständige Reinigung der vergrößerten Schichtdicke über eine reine UV-Bestrahlung prinzipiell möglich ist, werden weitere Versuchsreihen auf FTO-Gläsern durchgeführt. Durch die Verwendung der Glassubstrate wird eine permanente Bestrahlung ermöglicht. Es zeigt sich, dass selbst bei der Verwendung einer permanenten Bestrahlung die Schicht nicht vollständig gereinigt werden kann. Selbst nach einer Verdopplung der Bestrahlungsdauer verläuft die Kennlinie der zweifachen Beschichtung deutlich unterhalb einer Farbstoffsolarzelle mit einfacher Beschichtung (vgl. Abbildung 3.29). Dieser Umstand bestätigt erneut, dass ein Transfer der Zweifachbeschichtung auf Foliensubstrate nicht möglich ist.

Dennoch stellt die Behandlung durch intensive UV-Bestrahlung einen großen Fortschritt dar. Erst durch die gepulste Bestrahlung wird die Funktion der Farbstoffsolarzelle unter Verwendung von Foliensubstraten ermöglicht. Auch eine zusätzliche Bestrahlung einer bereits gesinterten Zelle kann abhängig von der Art der Bindung bei der Verwendung von natürlichen oder auch von synthetischen Farbstoffen zu Leistungssteigerungen führen.



## KAPITEL 4

# BUSSTRUKTUREN ALS ITO-UNTERSTÜTZUNG

Für die in diesem Abschnitt beschriebenen Untersuchungen dienen ITO-beschichtete Folien mit einem Schichtwiderstand von  $60 \Omega/\square$  als Substrat. ITO-beschichtete Folien haben den Vorteil, dass sie durch ihre Flexibilität und ihr Gewicht an viele Einsatzgebiete angepasst werden können. Des Weiteren können Farbstoffsolarzellen mit ITO-beschichteten Folien im Rolle-zu-Rolle Verfahren hergestellt werden. Durch die Verwendung der PET<sup>17</sup>-Substrate sind die Sintertemperaturen jedoch begrenzt. Diese Einschränkung führt zu verschlechterten Schichteigenschaften, welche nur teilweise durch den in Kapitel 3.5 beschriebenen Prozess kompensiert werden können. Zusätzlich weisen ITO-beschichtete Folien einen erhöhten Schichtwiderstand auf, welcher bislang eine großflächige Anwendung verhindert.

Metallische H-förmige Busstrukturen finden bereits in herkömmlichen Siliziumsolarzellen als Frontkontakt Anwendung. Sie bestehen aus dünnen, fingerartigen Leitern, welche die Elektronen aus der Emitterschicht aufnehmen. Die Elektronen aus den Fingern werden anschließend von größeren Leitern aufgenommen. Während bei den Siliziumsolarzellen die Leiterbahnen der Frontelektrode in der Regel im Siebdruckverfahren aus Silber hergestellt werden, sind ein derartiges Verfahren und das verwendete Material nicht auf die Farbstoffsolarzelle übertragbar. Dennoch kann mit Hilfe von Busstrukturen der Widerstand der ITO-beschichteten Frontelektrode reduziert werden. Zur Herstellung wird auf Technologien der Halbleiterprozesstechnik zurückgegriffen. Es wird eine optische Lithographie durchgeführt. Dabei wird zunächst eine Schicht aus strahlungsempfindlichen Lack in einem

---

<sup>17</sup>PET=Polyethylenterephthalat

Schleuderverfahren aufgebracht und anschließend durch eine spezielle Quarzglasmaske bestrahlt. Die zu erzeugenden Strukturen sind in Form einer Chromschicht auf der Glasmaske enthalten. Während der anschließenden Entwicklung der Lackschicht werden im Falle eines Positivlackes die bestrahlten Bereiche des Lackes entfernt. Anschließend können Schichten in den freiliegenden Bereichen mit Hilfe eines Ätzprozesses entfernt werden. Bei der Verwendung dieser optischen Lithographietechnologie und einer Kontaktbelichtung<sup>18</sup> können Strukturen mit einer minimalen Größe von  $0,8\ \mu\text{m}$  abgebildet werden [Hil14]. Im Falle der ITO-beschichteten Folien kann die ganzflächig abgeschiedene Metallschicht nicht über einen Ätzprozess strukturiert werden. Nachdem das Metall in den freiliegenden Bereichen entfernt ist, würde die Ätzlösung die ITO-Schicht angreifen. Eine Alternative zur Strukturierung stellt die Verwendung einer Opferschicht dar. Mit Hilfe dieser Technik werden in Mikrosystemen beispielsweise freibewegliche Strukturen in Oberflächentechnologie hergestellt [Hil08]. Zu Beginn wird in diesem Fall die Opferschicht aus Lack aufgebracht und derart strukturiert, dass die Bereiche, an denen später die Metallstrukturen bleiben sollen, vom Lack befreit werden. Anschließend wird die Metallschicht ganzflächig abgeschieden. Wird im folgenden Schritt der Lack mit Hilfe von Ultraschall und Aceton entfernt, so lösen sich mit dem Lack auch die darauf abgeschiedenen Metallschichten ab. Dieser sogenannte Lift-Off Prozess und die Verwendung des Foliensubstrates reduzieren die Auflösung. Zusätzlich sollen Solarzellen mit verschiedenen Busstrukturen und einem Durchmesser von 10 cm hergestellt werden. Hierfür werden mehrere Lithographiemasken benötigt. Da sich die Kosten für eine solche Maske je nach Komplexität auf mehr als 800 € belaufen [Hil14], werden für die Busstrukturen gedruckte Folienmasken verwendet. Diese werden an einem Quarzglasträger befestigt, sodass sie ebenfalls für eine Kontaktbelichtung verwendet werden können. Die Auflösung der Lithographie wird hierdurch jedoch weiter gesenkt. Die minimale Strukturgröße für die Busstrukturen wird aus diesem Grund auf  $20\ \mu\text{m}$  festgesetzt.

Es werden fünf Masken mit unterschiedlichen Busstrukturen (Typen 1-5 (vgl. Tabelle 4.1)) entworfen. Die Strukturen werden derart gewählt, dass zum einen die Auswirkungen einer Variation der Fingeranzahl mit der verbundenen Änderung des Abstandes und der Abschattung analysierbar sind. Hierzu wird jeweils eine Maske mit 499 Fingern (Typ 1) und eine mit 249 Fingern (Typ 2) bei einer gleichbleibenden Fingerbreite von  $20\ \mu\text{m}$  hergestellt. Es folgt die Untersuchung der Auswirkungen einer veränderten Fingerbreite. Hierzu wird bei zwei weiteren Masken die Fingerbreite auf  $100\ \mu\text{m}$  vergrößert. Damit die

---

<sup>18</sup>Chromstruktur der Maske und Lack sind in direktem Kontakt miteinander.

Tabelle 4.1.: Busstrukturen mit Angaben zur Abschattung

Struktur	<i>Finger</i>	<i>Fingerweite</i> [ $\mu\text{m}$ ]	<i>Busbreite</i> [ $\mu\text{m}$ ]	<i>Abschattung</i> [%]
Typ 1	499	20	600	16,8
Typ 2	249	20	600	11,6
Typ 3	99	100	600	16,8
Typ 4	49	100	600	11,6
Typ 5	249	20	1000	15,7

Abschattung vergleichbar zu den Typen 1 und 2 ist, werden 99 (Typ 3) bzw. 49 (Typ 4) Finger vorgesehen. Mit den Typen 3 und 4 lässt sich folglich ebenfalls die Auswirkung eines veränderten Abstandes untersuchen. Anhand der Typen 2 und 5 lässt sich die Veränderung der Busstruktur untersuchen. Während bei den Typen 1-4 die Busleitungen eine Breite von  $600 \mu\text{m}$  aufweisen, wird im Falle der Struktur des Typs 5 bei gleichbleibenden Fingerstrukturen die Busbreite auf  $1000 \mu\text{m}$  erhöht. Die Anzahl der Busstreifen wird in den Untersuchungen nicht verändert. Der Widerstand des einzelnen Fingers erhöht sich mit steigender Länge. Wird die Anzahl der Busstreifen vergrößert, so reduziert sich der Anteil des Fingerwiderstandes am gesamten effektiven Serienwiderstand. Der bislang höchste erzielte Wirkungsgrad einer industriell gefertigten PERC-Zelle<sup>19</sup> beläuft sich auf 21,2% [HDB<sup>+</sup>14]. Hierbei wurden 5 Busstreifen verwendet. Da als Material für die Strukturen unter anderem Titan mit einem hohen spezifischen Widerstand von  $0,8 \Omega \cdot \text{mm}^2 / \text{m}$  genutzt wird [Häb07], werden für die Farbstoffsolarzellen 9 Busstreifen vorgesehen.

Um die effektiven Widerstände der einzelnen Strukturen zu berechnen, muss beachtet werden, dass die Stromstärke in einem Finger bzw. einer Busleitung nicht konstant ist. Betrachtet man beispielsweise eine Busleitung, so wird in Richtung der Kontaktierung der Strom immer weiterer Finger eingekoppelt (vgl. Abbildung 4.1). Das heißt, dass die Stromstärke in der Busleitung in Richtung des Kontaktes zunimmt. Gleiches gilt für die einzelnen Finger, in denen die Stromstärke in Richtung der Busleitung ansteigt. Um diesen

<sup>19</sup>PERC=Passivated Emitter and Rear Cell

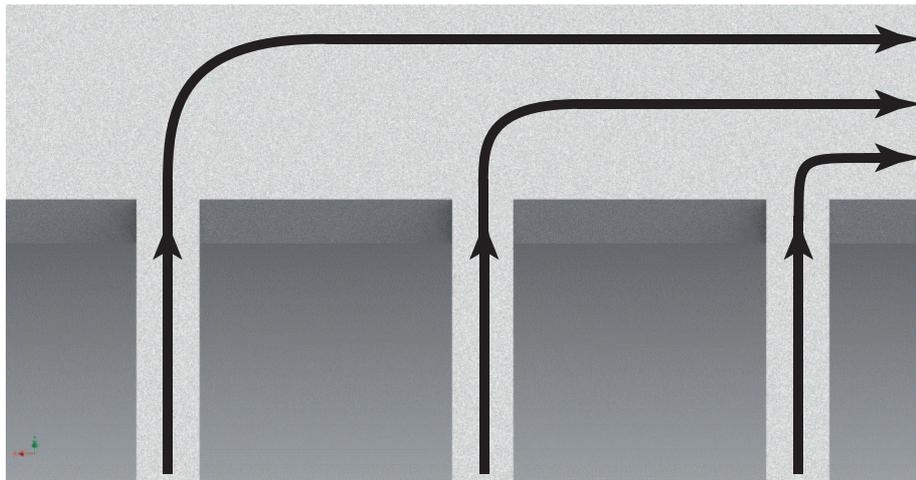


Abbildung 4.1.: Stromverteilung in dem Busstreifen

Einfluss zu berücksichtigen, wird der effektive Serienwiderstand  $R_{eff}$  über die entsprechende Verlustleistung

$$P_v = R_{eff,i} \cdot I^2 \quad (4.1)$$

bestimmt. Zunächst kann die Solarzelle in einzelne Einheitszellen aufgeteilt werden (vgl. Abbildung 4.2). In der ersten Einheitszelle wird der Stromfluss in einem Finger betrachtet,

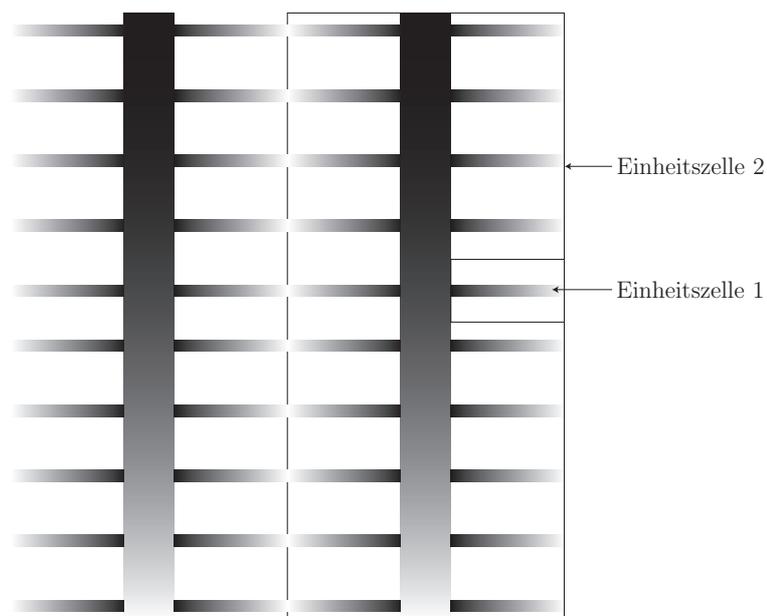


Abbildung 4.2.: Einheitszellen zur Berechnung der effektiven Widerstände

wohingegen die zweite Einheitszelle die Busleitung berücksichtigt. Wird eine Fingerstruktur betrachtet, so kann der Widerstand des Elements  $dx$  nach

$$R_{dx} = \frac{dx \cdot \rho}{w_f \cdot d_f} \quad (4.2)$$

bestimmt werden.  $w_f$  steht hierbei für die Weite des Fingers,  $d_f$  für die Dicke der abgetrennten Schicht und  $\rho$  für den spezifischen Widerstand des Materials. Der eingepreßte Strom ist wiederum abhängig von der Fläche, sodass mit Hilfe der Stromdichte  $J$  und dem Abstand zwischen den Fingerstrukturen  $s_f$  die Gleichungen 4.1 und 4.2 für einen Finger zu

$$I^2 \cdot dR_{eff,f} = \frac{dx \cdot \rho}{w_f \cdot d_f} \cdot (x \cdot s_f \cdot J)^2 \quad (4.3)$$

zusammengefasst werden können. Der effektive Widerstand des Fingers kann nun durch Integration über dessen Länge  $l_f$  zu

$$R_{eff,f} = \int_0^{l_f} \frac{x^2 \cdot s_f^2 \cdot \rho \cdot J^2}{w_f \cdot d_f \cdot I^2} dx = \frac{1}{3} \cdot \frac{l_f}{w_f \cdot d_f} \cdot \rho \quad (4.4)$$

berechnet werden. Für die effektiven Widerstände der Busstreifen und der ITO-Schicht kann nach dem selben Prinzip vorgegangen werden, sodass sich diese zu

$$R_{eff,b} = \frac{1}{3} \cdot \frac{l_b}{w_b \cdot d_b} \cdot \rho \quad (4.5)$$

im Falle der Busstreifen und zu

$$R_{eff,ITO} = \frac{1}{6} \cdot \frac{s_f}{l_f} \cdot R_{\square} \quad (4.6)$$

im Falle der ITO-Schicht ergeben. Für tieferegehende Informationen bezüglich der Herleitungen sei an dieser Stelle auf [Met07] verwiesen.

## 4.1. Titanbusstruktur

Zunächst werden auf Grund der hohen chemischen Stabilität die Busstrukturen aus Titan hergestellt. Wie bereits erwähnt ist zur Herstellung der Strukturen die Verwendung eines Lift-Off Prozesses erforderlich. Hierzu erfolgt zunächst das Aufbringen der Opferschicht aus Fotolack auf die ITO-Folie. Für die Prozessierung speziell während der Schleuderbeschichtung müssen die Folien auf einem Trägersubstrat fixiert werden. Versuche, die Folien mittels doppelseitiger Klebestreifen temporär auf einem Siliziumsubstrat zu fixieren, führen zu ungleichmäßigen Dicken der Lackschicht und folglich zu einer schlechteren lithografischen Auflösung. Daraufhin wird eine von VIDOR und MEYERS im Fachgebiet entwickelte Technik verwendet [VMWH16]. In diesem Verfahren werden die Folien temporär über einen Unterdruck fixiert, sodass keine Unebenheiten entstehen. Im Anschluss erfolgen die Belichtung des Lackes durch die Folienmasken und die anschließende Entwicklung der Strukturen. Analysen nach der Entwicklung zeigen, dass die Strukturen auf den ersten Blick gut übertragen wurden. Bei genauerer Betrachtung zeigt sich jedoch, dass die Lackkanten nicht senkrecht sind (vgl. Abbildung 4.3). Wird auf derartige Kanten anschließend eine Metallisierung abgeschieden, so wird, wie in Abbildung 4.4 (b) zu sehen, eine geschlossene Schicht entstehen. Bei senkrechten Kanten hingegen werden die Seitenwände der Lackschicht, wie in Abbildung 4.4 (a) zu sehen, nicht bedeckt und verbleiben somit frei. Eine vollständig geschlossene Metallschicht verhindert den Lift-Off Prozess, da das Lösemittel die Lackstruktur nur langsam bzw. nicht entfernen kann. Zusätzlich führt die mechanische Verbindung, ähnlich zu den in Abbildung 2.7 illustrierten Platin-

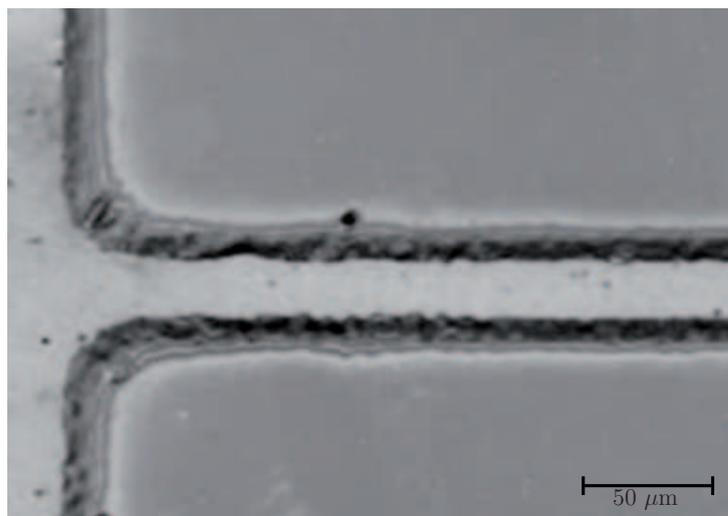


Abbildung 4.3.: Lackstruktur nach der Entwicklung

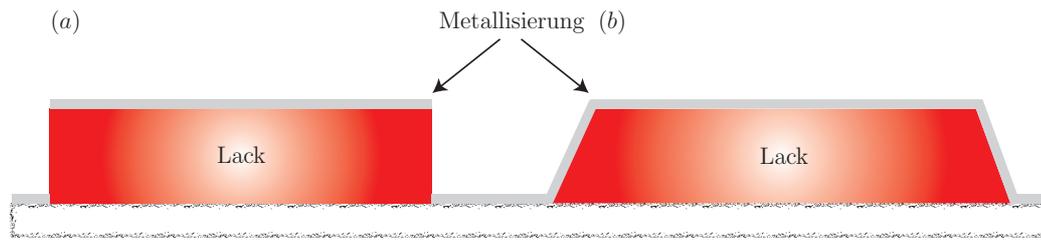


Abbildung 4.4.: Metallisierung auf Lack mit unterschiedlicher Kantenausprägung

hohlkugeln, zu einem Verbleib der Metallisierung selbst in jenen Bereichen, in denen der Lack durch kleine Öffnungen entfernt werden kann. Ursächlich hierfür sind die verwendeten Folienmasken. Die Kanten weisen im Vergleich zu den restlichen Bereichen durch die Drucktechnik eine abnehmende Pixeldichte auf. Hierdurch wird der Lack mit steigender Intensität belichtet, wodurch mehr und mehr Lack beim entwickeln entfernt wird.

Findet im Anschluss an die Lithographie ein Ätzprozess statt, so sind die erhaltenen Lackstrukturen ausreichend. Um einen erfolgreichen Lift-Off Prozess durchführen zu können, werden daher Arbeitsmasken aus aluminiumbeschichteten Glaswafern hergestellt. Hierzu wird zunächst 150 nm Aluminium auf Glassubstraten abgeschieden. Anschließend wird eine Lithographie mit Hilfe der Folienmasken durchgeführt. Die Strukturierung der Aluminiumschicht erfolgt dabei durch eine gezielte Überentwicklung. Reines Aluminium weist nur eine sehr geringe chemische Stabilität auf und kann durch das Natriumhydroxid aus der Entwicklerlösung geätzt werden. Ein zusätzlicher Ätzschritt ist folglich nicht notwendig. Die mit Hilfe dieser Arbeitsmasken hergestellten Lackstrukturen weisen deutlich verbesserte Kanten auf, sodass eine weitergehende Prozessierung möglich ist.

Ähnlich wie bei einer unzureichenden Steilheit der Kanten kann eine zu hohe Konformität der Metallisierungstechnik zu einer Bedeckung der Seitenwände führen. Die Konformität der Aufdampftechnologie ist, bedingt durch den niedrigen Prozessdruck in der Kammer und der damit einhergehenden großen mittleren freien Weglänge der Titanteilchen, im Vergleich zur Kathodenstrahlzerstäubungstechnik deutlich geringer. Folglich wird für die Abscheidung der Leiterstrukturen erstere Technologie verwendet. Trotz der geringen Konformität ist die Schichtdicke auf 100 nm limitiert, da eine perfekte Ausrichtung der Strukturen in Richtung des Targets speziell bei der Verwendung von Foliensubstraten nicht vollständig gewährleistet werden kann und eine größere Schichtdicke erneut zu einer zu starken Seitenbedeckung und folglich zu schlechteren Ergebnissen nach dem Lift-Off

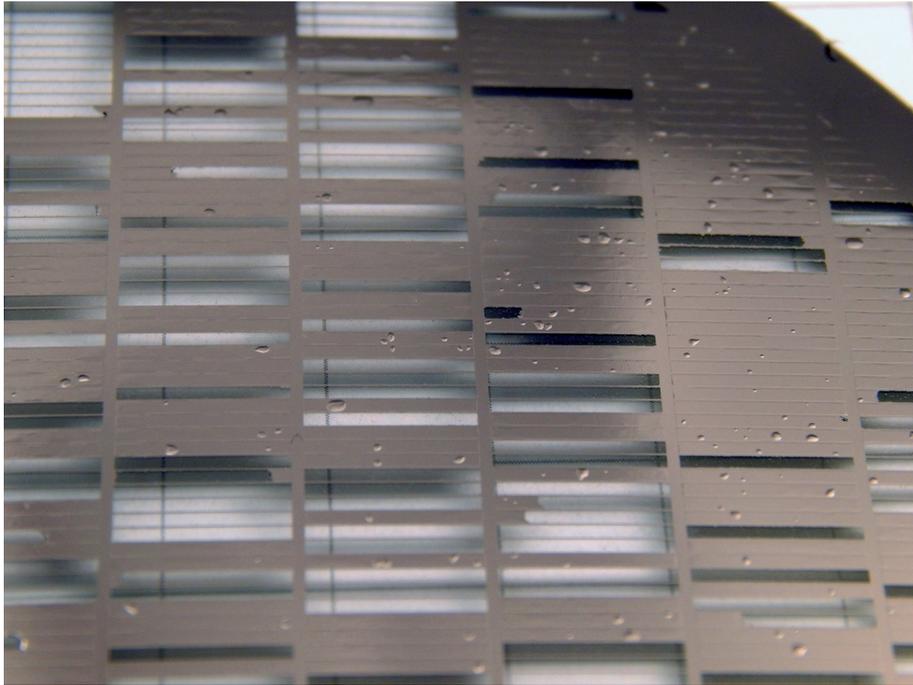


Abbildung 4.5.: Strukturen auf ITO-Folie nach dem Lift-Off bei zu großer Kantenbedeckung der Lackschicht

führt. In Abbildung 4.5 ist eine solche Struktur dargestellt. Zu erkennen sind die nicht abgelösten Bereiche. Des Weiteren zeigen sich in manchen Bereichen kleine Blasen, welche durch eingedrungenes Lösungsmittel hervorgerufen wurden. Dass die Struktur dennoch nicht gelöst wurde, ist auf die hohe mechanische Stabilität durch die metallisierten Seitenwände zurückzuführen.

Im Anschluss an die Herstellung der Busstrukturen und einer Reinigung erfolgt die Deposition einer 8 nm dicken Blockierschicht. Da durch die Verwendung der Foliensubstrate die Prozesstemperatur auf 150 °C begrenzt ist, ist eine Vergrößerung der Blockierschichtdicke, wie in Kapitel 3.2 erwähnt, nicht möglich. Bevor die Nanopartikelschicht aufgebracht wird, erfolgt durch eine gepulste UV-Bestrahlung eine Reinigung der Substratoberfläche (vgl. Kapitel 3.5). Anschließend wird eine einfache Beschichtung, Temperung und erneute gepulste UV-Bestrahlung durchgeführt und die Nanopartikelschicht mit Hilfe des Hibiskusfarbstoffes gefärbt.

Da die Auswirkung der Busstruktur untersucht werden soll, besteht die Rückelektrode aus palladiumbeschichteten Siliziumwafern (vgl. Kapitel 3.4). Somit wird eine ausreichende Leitfähigkeit der Rückelektrode gewährleistet und folglich der Einfluss der Rückelektrode auf die Leistung der Zelle reduziert. Während für kleinere, stabilere Zellen ein geringfügiges

austreten des Elektrolyts toleriert werden kann, muss aufgrund der Größe und Flexibilität der Frontelektrode die Zelle verkapselt werden. Doppelseitige Klebebänder weisen keine ausreichende Stabilität auf. Durch seine hohe Flexibilität und gute chemische Stabilität ist Silikon hingegen sehr gut geeignet. Nachdem Frontelektrode und Gegenelektrode um  $180^\circ$  gegeneinander gedreht verbunden wurden, bleiben die an den Flats überragenden Bereiche zur Kontaktierung der Zelle.

Da für eine erfolgreiche Passivierung die Randbereiche frei von Verunreinigungen sein müssen, wird der Elektrolyt erst im Anschluss hinzugefügt. Hierfür wird mit Hilfe einer Spritze die Folie im Randbereich durchstoßen und der Elektrolyt injiziert. Die Injektion durch den Randbereich bietet die Vorteile, dass hier keine Strukturen durch die Nadel beeinträchtigt werden und das im Randbereich vorhandene Silikon ein anschließendes Auslaufen weitestgehend verhindert. Zusätzlich können durch die Einstichstelle vorhandene Lufteinschlüsse entfernt werden. Abbildung 4.6 zeigt eine fertiggestellte Solarzelle, bevor diese mit Elektrolyt befüllt wird.



Abbildung 4.6.: Farbstoffsolarzelle mit einer Busstruktur vom Typ 4

Für die elektrischen Charakterisierungen kann wegen des zu kleinen Strahlungsdurchmessers nicht auf den Sonnensimulator zurückgegriffen werden. Alternativ wird ein herkömmlicher Halogenstrahler verwendet, welcher ein ähnliches Spektrum aufweist. Der Abstand zum Strahler wird so gewählt, dass die Leistungen von Referenzzellen vergleichbar zu

der Verwendung des Sonnensimulators sind. Eine genaue Aussage über den Wirkungsgrad kann nicht mehr getroffen werden. Die Auswirkungen der Busstrukturen können dennoch analysiert werden.

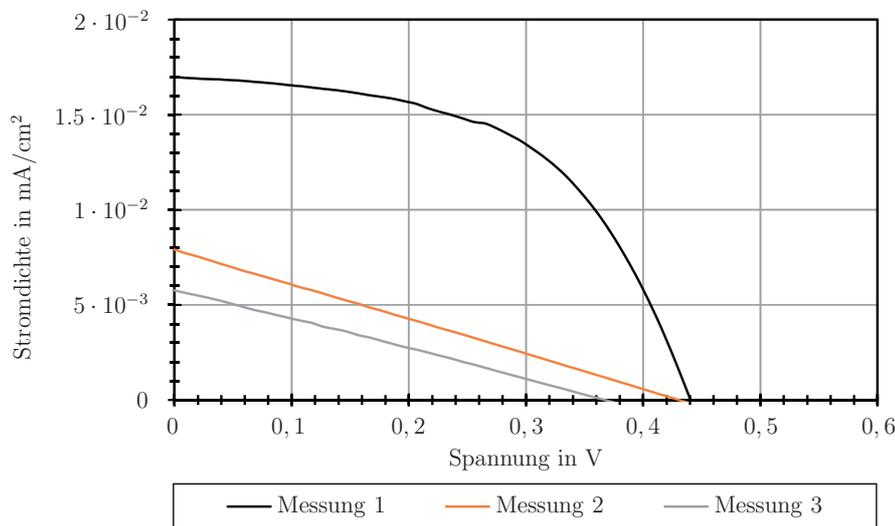


Abbildung 4.7.: Stromdichtekennlinien einer flexiblen Farbstoffsolarzelle mit jeweils ca. 30 s Abstand zwischen den Messreihen

Ein großer Nachteil des Halogenstrahlers ist dessen Wärmeentwicklung. Bereits nach kurzer Zeit werden die Proben derart erwärmt, dass sich die erhaltenen Kennlinien von aufeinanderfolgenden Messungen deutlich voneinander unterscheiden (vgl. Abbildung 4.7). Bereits nach einer Minute kann ein Temperaturanstieg auf ca. 60 °C beobachtet werden. Nach fünf Minuten steigt die Temperatur auf über 80 °C an, was wiederum zur Zersetzung des Elektrolyts führt (vgl. Abbildung 4.8). Folglich werden die hergestellten Farbstoffsolarzellen nur für die Zeit der Messung der Beleuchtung durch den Strahler ausgesetzt.

Die Dauer einer Messung sollte aufgrund der Wärmeentwicklung möglichst gering gehalten werden. Zur Füllung der Zellen wird mit 2 ml eine vergleichsweise große Menge Elektrolyt benötigt. Während der Messung entstehen bei zu schneller Umpolarisierung des Stromflusses im Bereich nach der Leerlaufspannung Fluktuationen, welche eine weitere Auswertung verhindern. Folglich wird die Erwärmung während der Messung toleriert.

Abbildung 4.9 zeigt die erhaltenen Stromdichtekennlinien. Bedingt durch den fehlenden Sinterprozess und die nicht optimalen Messbedingungen, sind die erzielbaren Stromdichten sehr gering. Wird die Auswirkung einer erhöhten Fingeranzahl analysiert, so zeigt

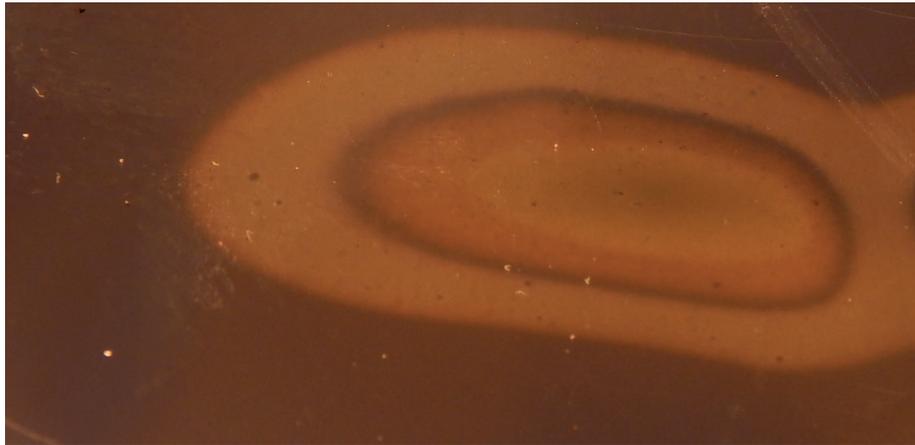


Abbildung 4.8.: Durch den Halogenstrahler induzierte thermische Zersetzung des Elektrolyts

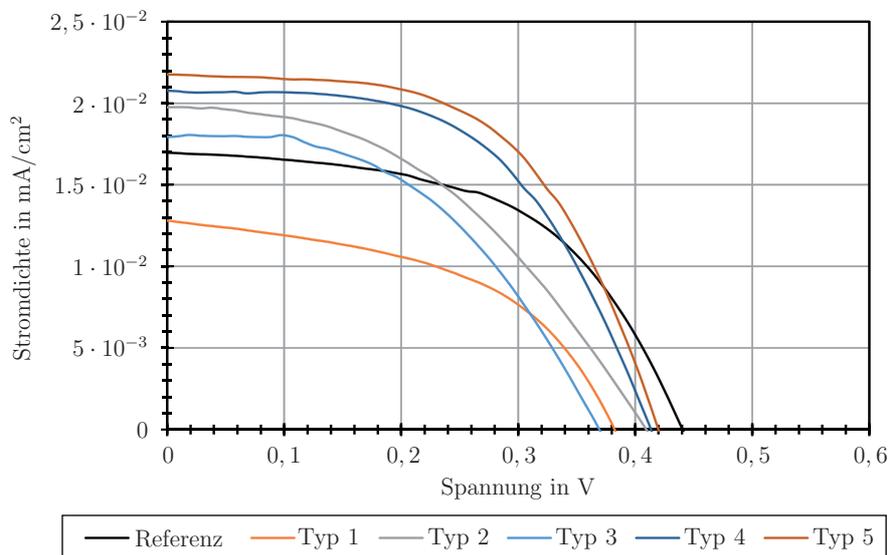


Abbildung 4.9.: Stromdichtekennlinien der verschiedenen Busstrukturen mit Titanmetallisierung

sich, dass ein verringerter Abstand zwischen den Fingern nicht zu einer Verbesserung der Leistung führt. Dies macht eine Gegenüberstellung der Stromdichtekennlinien der Typen 1 ( $J_{SC} = 1,27 \cdot 10^{-2} \text{ mA/cm}^2$ ) und 2 ( $J_{SC} = 1,98 \cdot 10^{-2} \text{ mA/cm}^2$ ) bzw. der Zelltypen 3 ( $J_{SC} = 1,37 \cdot 10^{-2} \text{ mA/cm}^2$ ) und 4 ( $J_{SC} = 1,80 \cdot 10^{-2} \text{ mA/cm}^2$ ) deutlich. In beiden Fällen führt die vermehrte Abschattung zu einer reduzierten Stromdichte. Dieses mindert den Vorteil, dass sich der Stromfluss auf weitere Finger aufteilen kann. Die Gegenüberstellung der Zelltypen 1 und 3 bzw. 2 und 4 zeigt hingegen, dass eine Verbreiterung der Fingerstrukturen bei gleichbleibendem Abschattungsgrad zu einer Erhöhung der Stromdichten führt. Gleiches gilt für eine Verbreiterung der Busstreifen. Werden die Kennlinien der Typen 2 und 5 ( $J_{SC} = 2,18 \cdot 10^{-2} \text{ mA/cm}^2$ ) betrachtet, so ist zu erkennen, dass eine Verbreiterung

zu einer verbesserten Leistung der Zelle führt. Trotz der dünneren Fingerstrukturen übertrifft die Stromdichte sogar jene mit einer Fingerbreite von  $100\ \mu\text{m}$  und zeigt die Höchste der ermittelten Leistungen.

Erklärt werden kann dieses Verhalten anhand der effektiven Serienwiderstände der Strukturen. Werden die Kenngrößen der Busstruktur in die Gleichung 4.5 eingesetzt, so ergibt sich für den effektiven Widerstand der mittleren und somit längsten Busstruktur im Falle der  $600\ \mu\text{m}$  breiten Leitung ein Wert von  $400\ \Omega$ . Da der Widerstand mit der Vergrößerung der Busstruktur linear abnimmt, kann der effektive Widerstand im Falle der  $1000\ \mu\text{m}$ -Leiterbahn auf  $240\ \Omega$  reduziert werden. Gleiches gilt für die Vergrößerung der Fingerweiten. Mit Hilfe der Gleichung 4.4 kann der effektive Widerstand für einen Finger mit  $20\ \mu\text{m}$  Weite zu  $533\ \Omega$  berechnet werden. Da auch hier ein linearer Zusammenhang besteht, führt die Vergrößerung der Weite zu einer Reduzierung auf ca.  $106\ \Omega$ . Für die effektiven Widerstände der ITO-Schicht mit einem Schichtwiderstand von  $60\ \Omega/\square$  ergeben sich mit Gleichung 4.6 Widerstände von  $0,4\ \Omega$  (Typ 1),  $0,85\ \Omega$  (Typ 2),  $2\ \Omega$  (Typ 3) und  $4,25\ \Omega$  (Typ 4).

Die Leistung der flexiblen Farbstoffsolarzelle lässt sich trotz der zusätzlichen Abschattung durch den Einsatz der Busstrukturen vergrößern. Die Leistungsdichte der Referenzsolarzellen ohne Busstrukturen beträgt im MPP  $4 \cdot 10^{-3}\ \text{mW}/\text{cm}^2$ . Durch die Verwendung der Strukturen des Typs 4 kann die Leistung um  $17,5\%$  auf  $4,7 \cdot 10^{-3}\ \text{mW}/\text{cm}^2$  gesteigert werden. Die höchste Leistung der hier aufgezeigten Zellen wird mit der vergrößerten Busleitung erzielt. Eine Leistungsdichte von  $5,1 \cdot 10^{-3}\ \text{mW}/\text{cm}^2$  entspricht einer Steigerung von  $27,5\%$  bezogen auf die Referenzzelle. Diese Leistungssteigerung beruht auf dem reduzierten Serienwiderstand. Im Falle der Referenzzelle kann mit Hilfe der Gleichung 2.23 der Serienwiderstand zu  $99\ \Omega$  bestimmt werden. Durch den Einsatz der Busstruktur wird dieser um  $9,4\%$  auf  $89,7\ \Omega$  (Typ 4) bzw. um  $25,5\%$  auf  $73,8\ \Omega$  (Typ 5) gesenkt.

Die effektiven Widerstände der ITO-Schicht sind durch den Einsatz der Busstrukturen mit  $0,4$ - $4,25\ \Omega$  vergleichsweise gering. Die hohen effektiven Widerstände der Finger- bzw. Busstrukturen verhindern eine weitere Reduzierung des Serienwiderstandes. Um diese zu senken, können anstelle des hochohmigen Titans Materialien mit geringerem spezifischen Widerstand verwendet werden. Folglich werden nun Strukturen aus Aluminium hergestellt.

Tabelle 4.2.: Leistungsdaten der Titanbusstrukturen

Struktur	$U_{OC}$ [mV]	$J_{SC}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$FF$	$S_{MPP}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$R_S$ [Ω]	$A$ [cm <sup>2</sup> ]
Referenz	433	$1,69 \cdot 10^{-2}$	0,55	$4,04 \cdot 10^{-3}$	99,3	63,6
Typ 1	512	$1,27 \cdot 10^{-2}$	0,50	$2,40 \cdot 10^{-3}$	107,7	63,6
Typ 2	512	$1,98 \cdot 10^{-2}$	0,44	$3,54 \cdot 10^{-3}$	139,1	63,6
Typ 3	512	$1,37 \cdot 10^{-2}$	0,64	$3,17 \cdot 10^{-3}$	117,1	63,6
Typ 4	492	$1,8 \cdot 10^{-2}$	0,65	$4,71 \cdot 10^{-3}$	89,7	63,6
Typ 5	492	$2,18 \cdot 10^{-2}$	0,57	$5,13 \cdot 10^{-3}$	73,8	63,6

## 4.2. Aluminiumbusstrukturen

Aluminium weist mit  $0,0278 \Omega \cdot \text{mm}^2 / \text{m}$  einen im Vergleich zum Titan geringeren spezifischen Widerstand auf [Häb07]. Hierdurch können die effektiven Widerstände der einzelnen Strukturteile um 96,5% reduziert werden. Die Widerstände der Finger verringern sich somit auf  $18,5 \Omega$  (Typ 1+2) bzw.  $3,7 \Omega$  (Typ 3+4). Die Widerstände der Busleitungen können gleichzeitig auf  $13,9 \Omega$  (Typen 1-4) bzw.  $8,4 \Omega$  (Typ 5) gesenkt werden. Dieses allein zeigt das Potenzial einer Busstruktur aus Aluminium.

Während der eigentliche Herstellungsprozess nahezu unverändert bleibt, erhöht sich durch das aufgedampfte Aluminium der Anspruch an die Blockierschicht. Wie bereits erwähnt, besitzt Aluminium keine hohe chemische Stabilität. Im Falle eines Kontaktes mit dem Elektrolyt würde dieser die Aluminiumschicht ätzen. Bei den Strukturen aus Titan kann die Blockierschicht wahlweise aufgedampft oder durch Kathodenstrahlzerstäubung abgeschieden werden. Wird Aluminium verwendet, ist der Schutz und folglich eine vollständige Bedeckung auch der seitlichen Wände der Struktur erforderlich. Somit muss ein Verfahren mit ausreichender Konformität verwendet werden. Folglich ist das Kathodenstrahlzerstäubungsverfahren die bessere Wahl.

Bereits während der Beschichtung der Busstrukturen mit den  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikeln zeigen sich erste punktuelle Mängel (vgl. Abbildung 4.10). Wie in Abbildung 4.11 zu sehen ist, verstärken sich diese Defekte nach der Befüllung mit Hilfe des Elektrolyts. Die Bus- und



Abbildung 4.10.: Defekte in der Struktur und der  $\text{TiO}_2$ -Schicht direkt nach der Beschichtung mit Hilfe der Suspension

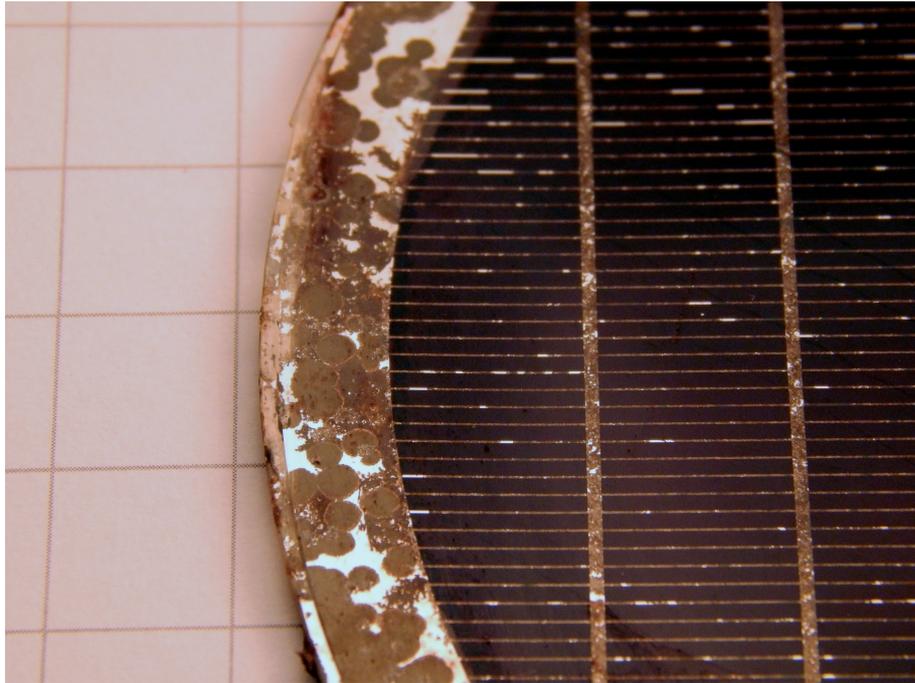


Abbildung 4.11.: Zerstörte Strukturen nach der Befüllung mit Hilfe des Elektrolyts

Fingerstrukturen sind nahezu vollständig zerstört. Im Randbereich der Zelle sind große, kreisförmige Fehler zu erkennen. Die Form dieser Defekte lässt Rückschlüsse auf deren Ursache zu. Säuren und Laugen weisen ein isotropes Ätzverhalten auf. Das heißt, dass sie in alle Richtung gleichermaßen ätzen. Die kreisförmigen Defekte weisen folglich darauf hin, dass der Elektrolyt durch eine Öffnung in der Blockierschicht zum Aluminium vordringen konnte. Von dieser Defektstelle aus ätzt der Elektrolyt das Aluminium in alle Richtung gleichmäßig. Gleichzeitig deutet die vollständige Zerstörung der Bus- und Fingerstrukturen auf eine unzureichende Passivierung der Flanken hin.

In Abbildung 4.12 ist eine Mikroskopaufnahme einer Fingerstruktur nach dem Lift-Off dargestellt. Zu sehen sind eine Vielzahl kleiner punktförmiger Erhebungen auf der ITO-Folie. Diese Erhebungen zeichnen sich anschließend auch in der vorhandenen Aluminiumschicht ab und führen durch die unzureichende Passivierung mit der lediglich 8 nm dicken Blockierschicht zu den später vorhandenen kreisförmigen Defekten. Gleichzeitig ist die Kante der Struktur sichtbar. Durch den Lift-Off Prozess wird eine eventuell vorhandene dünne Schicht an den Flanken förmlich abgerissen. Hierdurch entstehen, wie in der Abbildung zu sehen, unsaubere Kanten, welche nicht durch eine gesputterte Schicht geschützt werden können.

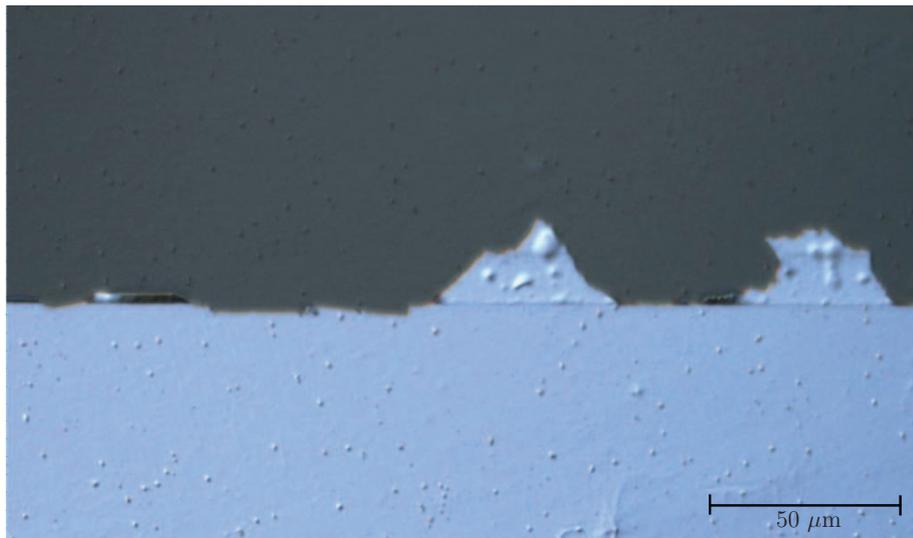


Abbildung 4.12.: Lichtmikroskopaufnahme einer Fingerstruktur nach der Entfernung der Opfer-schicht

Die Reaktion der Aluminiumschicht mit dem Kaliumiodid des Elektrolyts führt zur vollständigen Zerstörung der Busstrukturen aus Aluminium. Hierdurch ist eine Charakterisierung der Farbstoffsolarzelle nicht möglich. Es kann jedoch angenommen werden, dass durch den reduzierten Serienwiderstand einer derartigen Busstruktur die Leistung weiter deutlich gesteigert werden kann. Hierzu muss jedoch der Herstellungsprozess überarbeitet werden. Speziell wird eine neue Passivierungstechnik benötigt, welche in der Lage ist, die Aluminiumschicht zuverlässig zu schützen. Ein möglicher Ansatz wird im Ausblick beschrieben.

## KAPITEL 5

# GITTERELEKTRODEN ALS TCO-ERSATZ

In Kapitel 4 wurde der Versuch beschrieben, eine großflächige Anwendung durch die Verbesserung der Leitfähigkeit einer ITO-beschichteten Folie zu ermöglichen. Nun wird der vollständige Ersatz der TCO-Schicht thematisiert. Zu diesem Zweck wird erneut Titan beziehungsweise Aluminium ganzflächig abgeschieden und anschließend strukturiert. Die Abscheidung erfolgt in diesem Fall auf unbeschichtete Glaswafer. Hierdurch muss die Strukturierung der Metallisierung nicht über einen Lift-Off Prozess erfolgen, wodurch die Auflösung der Strukturen deutlich verbessert werden kann. Unter Verwendung der vorhandenen Belichtungsanlage ist bei optimalen Bedingungen die Herstellung von Strukturen mit Abmessungen im Bereich von  $0,8\ \mu\text{m}$  möglich. Um derartige Strukturen realisieren zu können, muss im Gegensatz zu den Versuchen in Kapitel 4 eine mit Chrom beschichtete Quarzglasmaske verwendet werden. Damit dennoch verschiedene Varianten untersucht werden können, werden mehrere Strukturen auf einem Wafer hergestellt und verglichen.

In Kapitel 4 konnten auch Elektronen weiter entfernt von den metallischen Fingern bzw. Busstrukturen durch die ITO-Schicht aufgenommen werden. Dieses ist unter Verwendung der unbeschichteten Substrate nicht möglich. Daher muss der Abstand vom generierten Elektron-Loch-Paar bis zur metallischen Struktur möglichst gering gehalten werden. Somit ist eine Anwendung von dünneren Fingern und größeren Busstrukturen nicht möglich. Als Grundstruktur dienen stattdessen symmetrische Gitter mit quadratischen Öffnungen (vgl. Abbildung 5.1). So können auch seitwärts wandernde Elektronen aufgenommen werden. Dieses setzt jedoch voraus, dass die gewählten Strukturabmessungen deutlich ge-

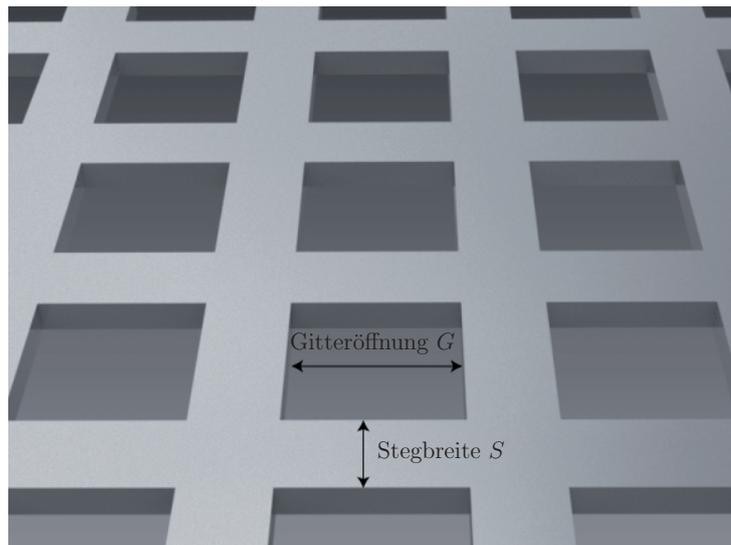


Abbildung 5.1.: Veranschaulichung der Gitterstrukturen

ringer dimensioniert werden. Bei zu großen Gitteröffnungen  $G$  führt der Random-Walk der Elektronen in Kombination mit der ohnehin begrenzten Diffusionslänge innerhalb der  $\text{TiO}_2$ -Schicht zu vermehrten Rekombinationen. Da die Stegbreite  $S$  technologisch bedingt nicht beliebig reduziert werden kann, führen zu kleine Öffnungen durch die zunehmende Abschattung ebenfalls zu Leistungseinbußen. Gleichzeitig ist es für die großflächige Anwendung wichtig, einen möglichst geringen Schichtwiderstand zu erhalten, was wiederum gegen eine Reduzierung der Stegbreite spricht. Somit gilt es, einen Kompromiss aus den Verlusten durch Abschattung, Schichtwiderstand und Rekombination zu finden.

Die Strukturen auf der Lithographiemaske werden so gewählt, dass eine möglichst umfassende Analyse ermöglicht wird. Zur Beschreibung der Strukturen wird folgende Notation verwendet: Die erste Größe steht für die verwendete Stegbreite, die zweite für die verwendete Gitteröffnung. Somit handelt es sich beispielsweise bei einem  $2\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$  Gitter um ein Gitter mit einer Stegbreite von  $2\ \mu\text{m}$  und einer Gitteröffnung von  $10\ \mu\text{m}$ . Zunächst sollen die Auswirkung der Gitteröffnung auf die Rekombinationsverluste analysiert werden. Hierzu soll sich nur die Gitteröffnung verändern, wobei Schichtwiderstand und Abschattungsgrad gleich bleiben. Der Schichtwiderstand eines Gitters lässt sich im Vergleich zum Widerstand zwischen verschiedenen Knotenpunkten relativ leicht bestimmen. Der Schichtwiderstand gibt den Widerstand bei gleichem Breiten-zu-Längen-Verhältnis an. Unter der Bedingungen, dass es sich bei der Veränderung der Abmessungen immer um ein Vielfaches der Gitterkonstanten handelt, ist es direkt übertragbar auf die Gitterstrukturen. Um dieses zu zeigen, wird ein Gitter mit nur vier Öffnung betrachtet (vgl. Abbildung 5.2). Jeder Steg

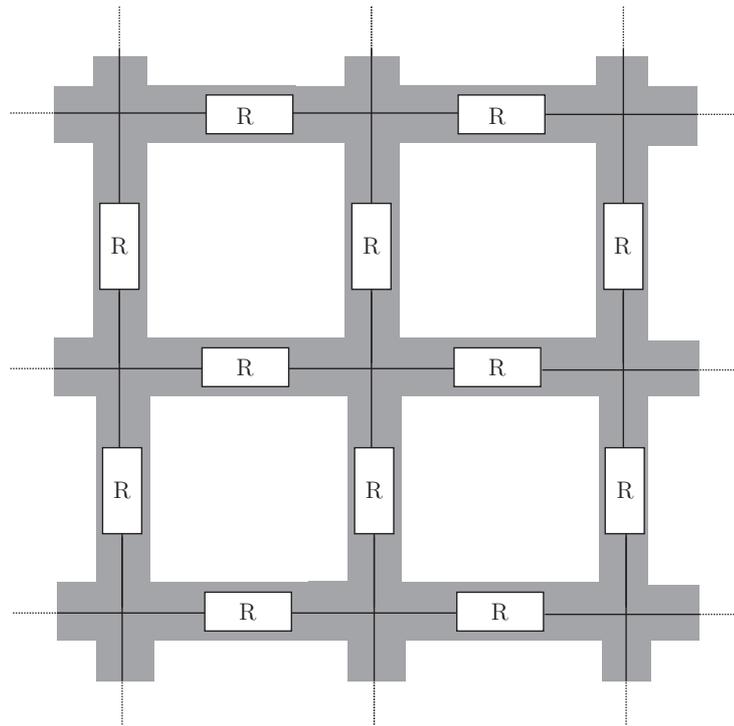


Abbildung 5.2.: Widerstände im symmetrischen Gitter

kann als ein Widerstandselement  $R$  dargestellt werden. Da bei späteren Erweiterungen die äußeren Stege auch von den Nachbarelementen genutzt werden, müssen diese dem zur Folge für die Berechnungen in der Breite halbiert werden, wodurch die Widerstandswerte verdoppelt werden. Wird nun ein Stromfluss von unten nach oben in der Abbildung 5.2 betrachtet, so können unter der Annahme gleicher Widerstandswerte die Widerstände der Querstege auf Grund des fehlenden Potenzialunterschiedes vernachlässigt werden. Herstellungsbedingt können die Widerstandswerte der einzelnen Stege voneinander abweichen, wodurch es zu Potenzialdifferenzen und somit zu Strömen in den Querstegen kommen kann. Für die erste Charakterisierung soll das Gitter jedoch als ideal betrachtet werden. Somit ergibt sich für das Netzwerk eine Parallelschaltung aus drei Reihenschaltungen. Für die beiden äußeren Reihenschaltungen ergibt sich durch den reduzierten Querschnitt ein Gesamtwiderstand von  $4R$ , der Widerstand des mittleren Längssteges beläuft sich auf  $2R$ . Somit wird der Schichtwiderstand des symmetrischen Gitters nach

$$R_{\square} = 4R \parallel 4R \parallel 2R = \left( \frac{1}{4} + \frac{1}{4} + \frac{1}{2} \right)^{-1} \cdot R = R \quad (5.1)$$

ausschließlich durch den Widerstand eines Steges bestimmt.

Um die Auswirkungen der verschiedenen Gitteröffnungen analysieren zu können, sollen die Schichtwiderstände trotz veränderter Gitteröffnung konstant bleiben. Da die Länge des Steges mit der Gitteröffnung zunimmt, muss die Breite des Steges dem entsprechend angepasst werden. Für die Analysen wurden Strukturen entwickelt, deren Stegbreiten der Gitteröffnung entspricht. Prinzipiell wäre auch ein anderes Verhältnis möglich gewesen. Bei Siliziumsolarzellen wurde bereits gezeigt, dass durch eine vermehrte Anzahl Finger bei gleichzeitiger Reduzierung der Fingerbreite bessere Leistungen erzielt werden können [Ser78]. Daher sollen  $0,8 \mu\text{m}$  große Gitteröffnungen untersucht werden. Dieses stellt die minimale Strukturgröße dar, sodass das Verhältnis aus gleicher Gitteröffnung und Stegbreite gewählt wird. Vorgesehen werden auf der Fotolithographiemaske Strukturen mit den Gittergrößen  $0,8 \mu\text{m} \times 0,8 \mu\text{m}$ ,  $1,2 \mu\text{m} \times 1,2 \mu\text{m}$ ,  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$  und  $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ .

Werden Strukturen mit diesem Verhältnis aus Gitteröffnung zu Stegbreite hergestellt, so sind nach

$$\frac{A_{\text{Metall}}}{A_{\text{Gesamt}}} = \frac{(G + 2 \cdot 0,5 \cdot S)^2 - G^2}{(G + 2 \cdot 0,5 \cdot S)^2} \quad (5.2)$$

75% der Oberfläche durch die Metallisierung bedeckt. Ein solcher Grad der Abdeckung ist für eine spätere Anwendung inakzeptabel, führt er doch zu deutlichen Leistungsver-schlechterungen. Daher werden weitere Strukturen vorgesehen, in denen das Verhältnis aus Gitteröffnung und Stegbreite variiert wird. Um die Auswirkung der Abschattung zu unter-suchen, werden Strukturen mit den Kenngrößen  $5 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ ,  $2 \mu\text{m} \times 1,2 \mu\text{m}$ ,  $1,2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ ,  $2 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$  und  $2 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$  hergestellt. Gleichzeitig verändert sich mit dem Grad der Abschattung der Schichtwiderstand des Gitters. Um auch hier eine getrennte Analyse durchführen zu können, wäre theoretisch eine Anpassung der Schichtdicke möglich. Hier-durch würden sich durch die Herstellungsverfahren wie die Strukturierung und die spätere Passivierung weitere Unterschiede einstellen, welche einen direkten Vergleich verhindern bzw. beeinträchtigen würden. Daher wird auf eine getrennte Analyse verzichtet. Zusätz-lich werden jene Strukturen, welche im Vorfeld als vielversprechend erschienen, auf der Maske größer dimensioniert, sodass mit ihnen Farbstoffsolarzellen mit einer Größe von  $7,59 \text{ cm}^2$  hergestellt werden können. Die übrigen Strukturen weisen eine Gesamtfläche von jeweils  $2,25 \text{ cm}^2$  auf. In der Abbildung 5.3 ist die entwickelte Fotolithographiemaske dar-gestellt und in der Tabelle 5.1 sind die entsprechenden Kenndaten inklusive der Angabe zur Position auf Maske aufgelistet.

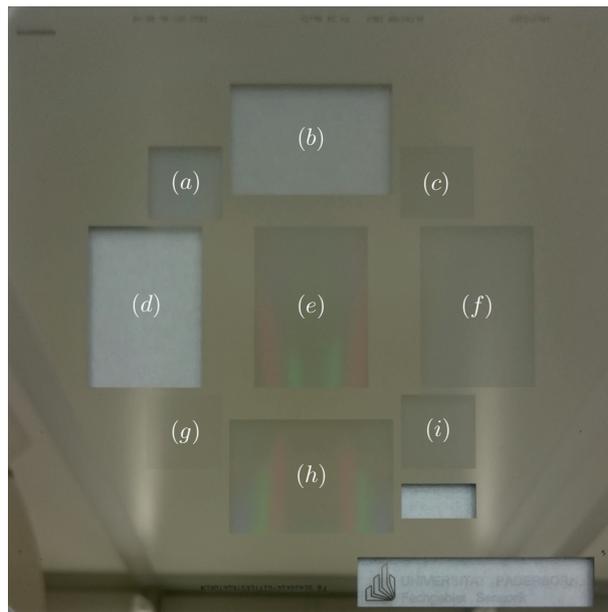


Abbildung 5.3.: Lichtbild der hergestellte Fotolithographiemaske mit den platzierten Gitterstrukturen

Tabelle 5.1.: Gitterstrukturen mit den Angaben zu Zellenfläche und Grad der Abschattung

Struktur	Abschattung	Zellfläche
$1,2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ (a)	61 %	$2,25 \text{ cm}^2$
$2 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ (b)	49 %	$7,59 \text{ cm}^2$
$2 \mu\text{m} \times 1,2 \mu\text{m}$ (c)	86 %	$2,25 \text{ cm}^2$
$2 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ (d)	31 %	$7,59 \text{ cm}^2$
$0,8 \mu\text{m} \times 0,8 \mu\text{m}$ (e)	75 %	$7,59 \text{ cm}^2$
$2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ (f)	75 %	$7,59 \text{ cm}^2$
$5 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ (g)	92 %	$2,25 \text{ cm}^2$
$1,2 \mu\text{m} \times 1,2 \mu\text{m}$ (h)	75 %	$7,59 \text{ cm}^2$
$5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ (i)	75 %	$2,25 \text{ cm}^2$

## 5.1. Titangitter

Zunächst wird mit einer Metallisierung aus Titan begonnen. Diese birgt wie bereits erwähnt den Vorteil, dass sie durch ihre natürliche Oxidschicht inert gegenüber dem verwendeten Elektrolyt ist. Gleichzeitig besitzt sie jedoch mit  $0,8 \Omega \text{mm}^2/\text{m}$  einen der höchsten spezifischen Widerstände unter den Metallen. Dies führt zu erhöhten Schichtwiderständen (vgl. Tabelle 5.2).

100 mm-Glaswafer dienen als Substrat. Vor der Titanabscheidung werden die Glaswafer gründlich durch den Einsatz von Ultraschall,  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung und VE-Wasser gereinigt. Anschließend wird die Titanschicht mittels Aufdampfen abgeschieden. Daraufhin erfolgt die Fototechnik unter der Verwendung der hergestellten Fotolithographiemaske. Hierbei zeigen sich die ersten negativen Effekte der Gitterstruktur. Durch die Verwendung der Gitter entstehen zusätzliche Beugungseffekte während der Belichtung, sodass der Lack auch unterhalb der Chromstrukturen der Maske teilweise belichtet wird. In Abbildung 5.4 werden die Beugungseffekte veranschaulicht. Ein prozessierter Wafer wurde nach der Strukturierung unter die AM 1,5-Quelle gehalten. Durch die Gitterstrukturen wird das Licht abhängig von der Wellenlänge unterschiedlich stark abgelenkt, wodurch das Spek-

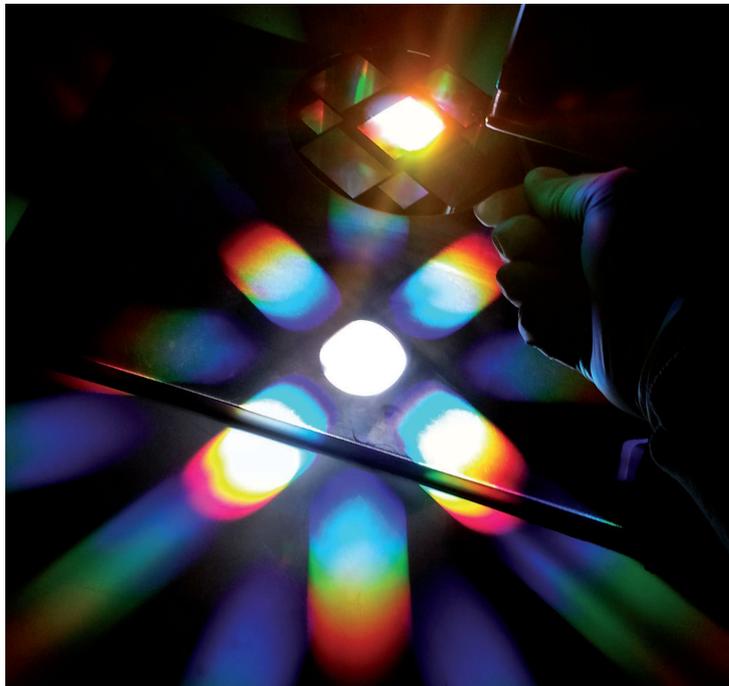


Abbildung 5.4.: Beugungseffekte an der  $0,8 \mu\text{m} \times 0,8 \mu\text{m}$  Struktur

trum in den Hauptmaxima sichtbar wird. Dieser Effekt führt auch bei der Belichtung mit UV-Licht zu einer Beschränkung der Auflösung.

Im Falle der  $0,8\ \mu\text{m} \times 0,8\ \mu\text{m}$ -Gitter kann anhand der Gleichung

$$\phi = \arcsin\left(\frac{n \cdot \lambda}{g}\right) \tag{5.3}$$

der Beugungswinkel  $\phi$  für die Hauptmaxima bestimmt werden.  $n$  steht hierbei für die Ordnung des Hauptmaximums,  $\lambda$  für die betrachtete Wellenlänge und  $g$  für den Abstand der Gitter. Im Fall der  $0,8\ \mu\text{m} \times 0,8\ \mu\text{m}$ -Struktur ergibt sich nach Gleichung 5.3 ein Winkel für das erste Hauptmaximum von ca.  $13^\circ$ . Anhand des Beugungswinkels kann nun bei gegebener Lackdicke  $d$  und der Gleichung

$$s = d \cdot \tan\phi \tag{5.4}$$

die Länge  $s$  unterhalb der Maskenstruktur zu  $0,3\ \mu\text{m}$  berechnet werden. Dadurch, dass dieser Beugungseffekt an beiden Seiten des Steges ansetzt, kann bei einer Stegbreite von  $0,8\ \mu\text{m}$  demnach insgesamt  $0,6\ \mu\text{m}$  unterhalb der Struktur trotzdem belichtet werden. Dieses erschwert die Fototechnik, sodass im Bereich der Struktur vermehrt Fehler entstehen.

Die Strukturierung der Titanschicht erfolgt im Anschluss an die Fototechnik mit Hilfe eines Tauchbades in einer Lösung aus VE-Wasser, Wasserstoffperoxid und Ammoniumhydroxid. Durch die Verwendung der Nasschemie wird ein isotropes Ätzverhalten erzielt. Das führt zu einem vermehrten Abtrag der Strukturen im oberen Bereich (vgl. Abbildung 5.5). Direkt unterhalb der Lackschicht entspricht der Abtrag der Dicke der aufgetragenen Metallschicht. Dies führt wiederum dazu, dass die Schichtdicke nicht beliebig erweitert werden kann. Im Falle der hier hergestellten Strukturen wird eine maximale Schichtdicke

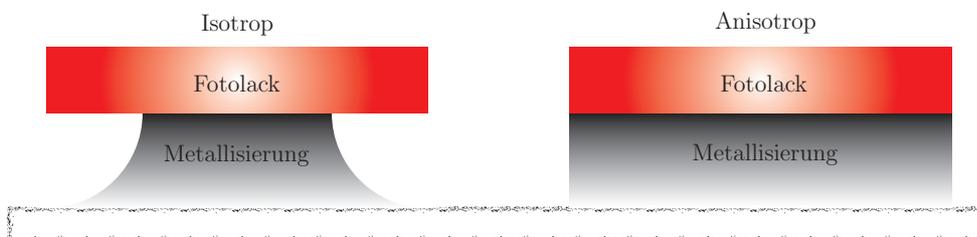


Abbildung 5.5.: Abhängig von der Isotropie der Strukturierungsmethode entstehen unterschiedliche Ätzprofile

von 200 nm verwendet. So kann gewährleistet werden, dass auch bei den  $0,8\ \mu\text{m}$  großen Strukturen noch die Hälfte des Materials unterhalb der Lackschicht verbleibt. Gleichzeitig führt das isotrope Ätzverhalten zu einer Aufrundung der Strukturen. In den Ecken der Strukturen ist der Austausch der Ätzlösung schlechter, sodass hier im Vergleich zu den restlichen Bereichen langsamer geätzt wird (vgl. Abbildung 5.6).

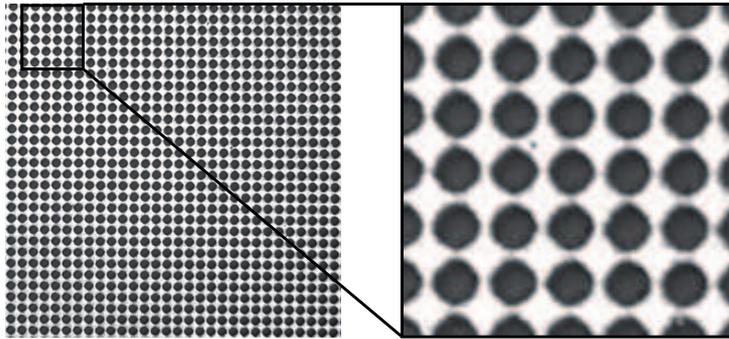


Abbildung 5.6.: Kreisförmige Gitteröffnungen, hervorgerufen durch den schlechten Austausch der Ätzlösung in den Ecken der Struktur

Soll die Isotropie während des Ätzvorganges kontrolliert werden, so eignet sich hierfür insbesondere das reaktive Ionenätzen (RIE)<sup>20</sup>. Hier kann durch eine Veränderung der Parameter wie Druck, Gaskonzentration und Leistung die Charakteristik von isotrop<sup>21</sup> bis anisotrop<sup>22</sup> eingestellt werden. Während das isotrope Ätzverhalten durch die Anteile der in die Kammer geleiteten reaktiven Gase verursacht wird, führen auf die Oberfläche beschleunigte Ionen zu einem anisotropen physikalischen Abtrag. Werden beim physikalischen Ätzen keine reaktiven Gase zugefügt, so werden die aus der Oberfläche herausgeschlagenen Bestandteile nicht gebunden und lagern sich unkontrolliert an den Reaktorwänden und auf dem Substrat an. Um dies zu verhindern, sollte auch bei gewünschtem anisotropen Ätzverhalten ein geringer Anteil reaktiven Gases zugeführt werden. Die mit Hilfe einer RIE durchgeführten Ätzversuche liefern aufgrund der hohen Stabilität der Titanschicht leider keine hinreichenden Ergebnisse, sodass für die weiteren Versuche auf die Strukturierung mittels der angegebenen Ätzlösung zurückgegriffen wird. Abbildung 5.7 zeigt einen Glaswafer nach der nasschemischen Strukturierung.

Auf die Strukturierung und anschließende Lackentfernung folgt das Aufbringen einer 10 nm dicken Blockierschicht. Anschließend wird eine Schicht aus Schutzlack aufgebracht

<sup>20</sup>RIE = **R**eactive **I**on **E**tching

<sup>21</sup>Chemisches Ätzverhalten durch erhöhte Gaskonzentration, erhöhten Druck und geringe Leistung

<sup>22</sup>Physikalisches Ätzverhalten durch geringe Gaskonzentration, geringen Druck und hohe Leistung

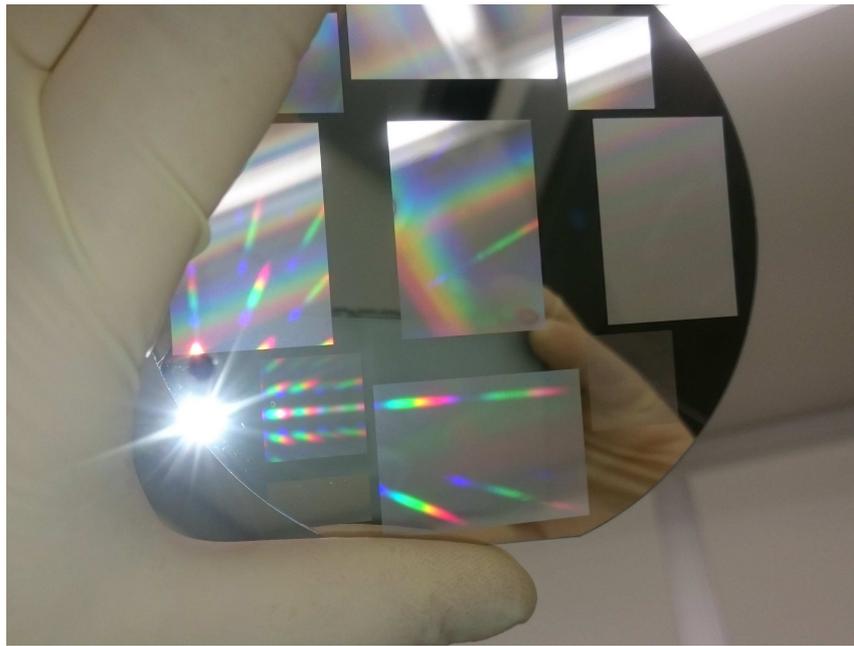


Abbildung 5.7.: Glaswafer nach der Strukturierung

und die verschiedenen Strukturen werden mit Hilfe einer Wafersäge herausgetrennt. Nachdem die gesägten Strukturen vom Bluetape gelöst und der Schutzlack entfernt sind, findet eine erste 30 minütige permanente UV-Bestrahlung statt, wodurch auch eventuell verbliebene Lackrückstände entfernen werden. Anschließend können die Gitter mit der  $\text{TiO}_2$ -Suspension beschichtet und gesintert werden. Die Sintertemperatur muss an die gewählte Metallisierung angepasst werden. Im verwendeten 3-Zonen-Ofen ist ein stetiger leichter Stickstofffluss von 3 l/min eingestellt. Hierdurch wird das Eindringen von Feuchtigkeit in das Rohr verhindert. Trotz dieses Stickstoffflusses kann ein Rest Sauerstoff in der Atmosphäre verbleiben. Zusätzlich kann am Substrat angelagerte Feuchtigkeit bereits während des Einfahrens der Wafer in den 3-Zonen-Ofen zur Ausbildung einer Oxidschicht führen. Hieraus resultieren bei der Sinterung der Strukturen ungleichmäßige Oberflächenreaktionen der Titanschichten, was unter anderem zu einer Variation der Oxiddicken von 10 nm bis hin zu 50 nm (vgl. Abbildung 5.8). Eine Absenkung der Sintertemperatur auf  $400^\circ\text{C}$  und eine Erhöhung des Stickstoffflusses auf 10 l/min führen zu gleichbleibend guten Ergebnissen und einer Oxiddicke im Bereich von ca. 10 nm, sodass für die weiteren Untersuchung diese Parameter beibehalten werden.

Nach der Sinterung erfolgt die Oberflächenaktivierung der  $\text{TiO}_2$ -Schicht durch eine 90-minütige UV-Bestrahlung. Direkt im Anschluss werden die Schichten mit Hilfe des Hibiskusfarbstoffes gefärbt. Nachdem der Farbstoff getrocknet ist, werden die Solarzellen

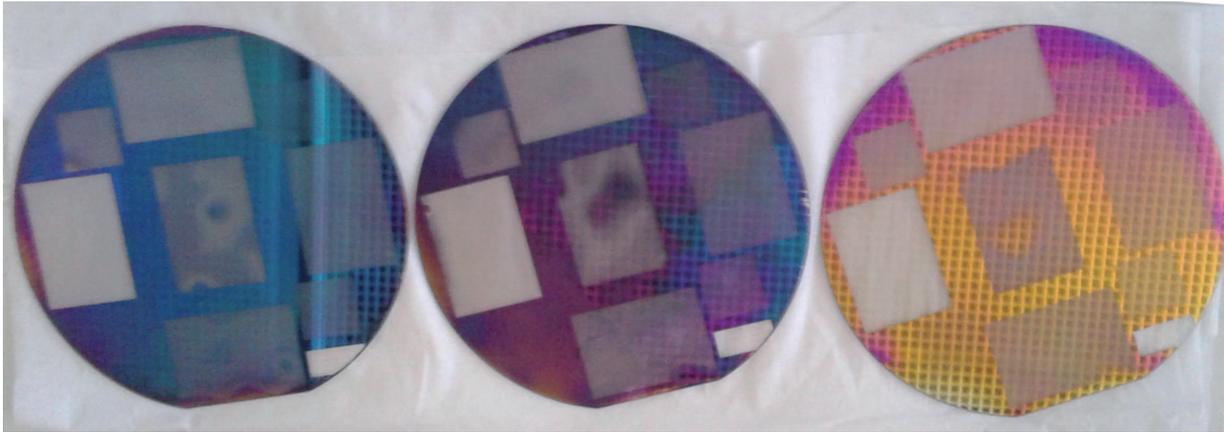


Abbildung 5.8.: Unterschiedliche Oberflächenreaktionen der strukturierten Titanschichten

vermessen. Als Gegenelektrode dient das in Kapitel 3.4 bereits beschriebene Platinblech. Um elektrische Kurzschlüsse zu vermeiden, wird zwischen den Elektroden erneut eine dünne Folie eingebracht. Hierdurch verringert sich jedoch gleichzeitig die Fläche, an der die Frontelektrode für die Messungen kontaktiert werden kann. Um eine sichere Kontaktierung zu gewährleisten, werden daraufhin die Kontaktbereiche im Vorfeld mit einer dünnen Silberleitlackschicht versehen.

Zunächst werden die Auswirkungen der Gitteröffnung untersucht. Hierzu werden jene Strukturen mit gleichem Verhältnis aus Gitteröffnung und Stegbreite verglichen (vgl. Abbildung 5.9). Entgegen den ersten Erwartungen zeigt sich, dass kleinere Gitteröffnungen nicht zu besseren Leistungsdaten führen. Erklärt werden kann dieses Verhalten anhand des erhaltenen Ätzprofils. Um die Auswirkung der Gitteröffnungen untersuchen zu können, sollen die Schichtwiderstände konstant gehalten werden. Bei einer idealen Übertragung der Strukturen wäre diese Bedingung erfüllt. Unter Vernachlässigung der Abschattungen in den Ecken der Strukturen ist der absolute Materialabtrag durch das isotrope Ätzverhalten für alle Strukturen gleich. Der relative Querschnittsverlust der Stege nimmt jedoch mit sinkender Stegbreite zu (vgl. Abbildung 5.10). Wird das Ätzverhalten und die Oberflächenoxidation in die Berechnung des effektiven Querschnitts mit einbezogen, so kann mit der Gleichung

$$A_{eff} = A_{ideal} - \frac{1}{2} \cdot \pi (d_{Schicht} + d_{Oxid})^2 - (S - 2 \cdot d_{Schicht}) \cdot d_{Oxid} \quad (5.5)$$

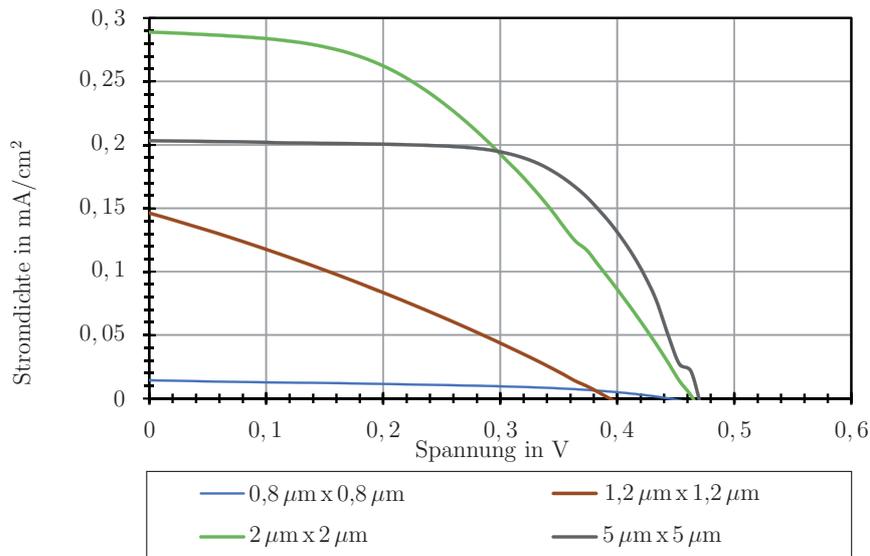


Abbildung 5.9.: Stromdichtekennlinien der Farbstoffsolarzellen mit gleichem Verhältnis aus Gitteröffnungen und Stegbreiten aus Titan

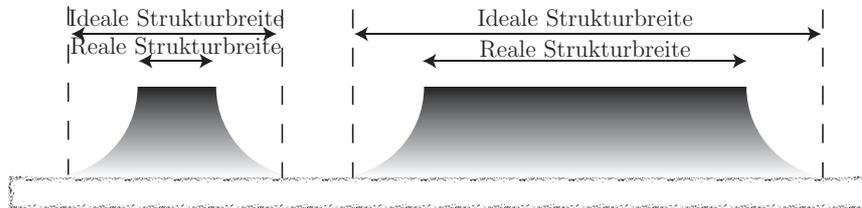


Abbildung 5.10.: Durch das isotrope Ätzverhalten während der nasschemischen Strukturierung der Titanschicht nimmt der relative Querschnittsverlust bei kleiner werden Strukturen zu

der effektive Querschnitt nach der Ätzung annähernd berechnet werden. Die Abschattungseffekte und damit verbundenen Aufrundungen der Strukturen sind in dieser Gleichung nicht berücksichtigt.

Mit Hilfe des neuen effektiven Querschnitts und der Gleichung 5.1 können die jeweiligen Schichtwiderstände bestimmt werden. Im Falle der  $0,8 \mu\text{m} \times 0,8 \mu\text{m}$  Struktur ergibt sich ein neuer Schichtwiderstand von ca.  $14,7 \Omega/\square$ . Dies entspricht einer Zunahme um mehr als 80% im Vergleich zu den vorherigen Berechnungen. Der Schichtwiderstand der  $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$

Strukturen ist hingegen „nur“ um ca. 13% auf einen Wert von  $9\Omega/\square$  angestiegen. Diese Unterschiede verhindern wiederum einen direkten Vergleich und eine Auswertung der Gitteröffnung selbst auf die Leistung der Solarzelle. Dass die Kennlinie der  $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$  Gitter jedoch unterhalb jener der  $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$  Gitter verläuft, lässt darauf schließen, dass hier die Rekombinationsverluste durch eine zu große Gitterlücke überwiegen. Diese Annahme wird dadurch weiter bestärkt, dass es sich bei der  $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$  Struktur als einzige der verglichenen Strukturen um eine kleine Zelle mit einer Fläche von  $2,25\text{cm}^2$  handelt. Durch die im Vergleich zu FTO-Gläsern ähnlichen Schichtwiderstände kommt es auch hier bei steigender Zellgröße zu den erhöhten Serienwiderständen und entsprechend schlechteren Füllfaktoren. Dennoch wird der Kurzschlussstrom der kleinen Zelle von jener Zelle mit der  $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$  Struktur deutlich übertroffen. Somit überwiegen ab einer Gitteröffnung von  $5\mu\text{m}$  die Rekombinationsverluste gegenüber den ohmschen Verlusten durch den Schichtwiderstand.

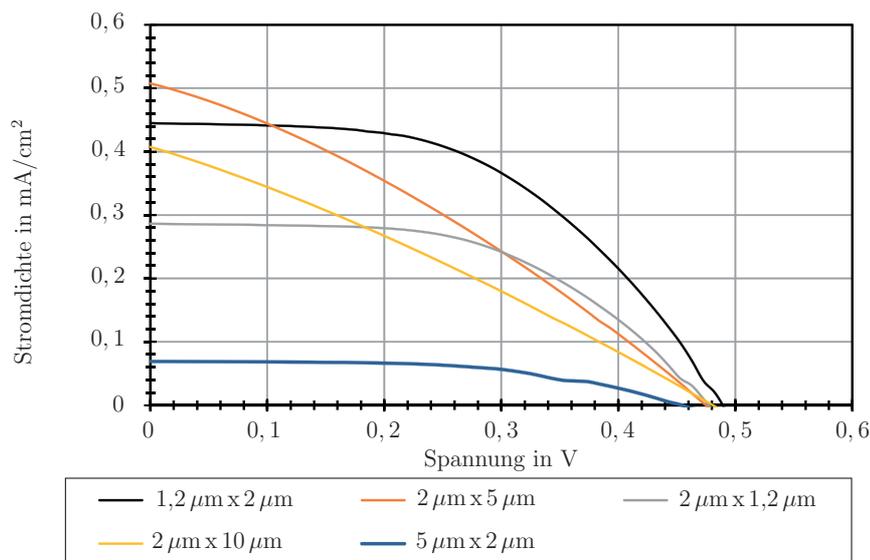


Abbildung 5.11.: Stromdichtekennlinien der Farbstoffsolarzellen mit unterschiedlich starken Abschattungsgraden

Ähnliches kann bei der Analyse der übrigen Strukturen beobachtet werden. In Abbildung 5.11 sind die Kennlinien gegenübergestellt. Ein Vergleich zeigt, dass die höchsten Kurzschlussstromdichten durch Strukturen mit Gitteröffnungen von  $5\mu\text{m}$  erzielt werden können. Diese weisen eine Abschattung von 49% auf. Obwohl die Strukturen mit einer Öffnung von  $10\mu\text{m}$  nur eine Abschattung von 31% zeigen, sind die erzielten Kurzschlussstromdichten geringer. Es wird deutlich, dass hier der steigende Schichtwiderstand und

die Rekombinationsverluste gegenüber der gewonnenen photoaktiven Fläche dominieren. Wird die  $2\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$  mit der  $1,2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$  Struktur mit einer Abschattung von 61% verglichen, so dominieren in diesem Fall die Abschattungseffekte gegenüber den geringeren Rekombinationsverlusten. Gleichzeitig zeigt sich der deutliche Einfluss der Zellgröße auf den Füllfaktor der Solarzelle. Die  $2\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$  und  $2\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$  Strukturen weisen im Gegensatz zu den übrigen in Abbildung 5.11 dargestellten Strukturen eine Größe von  $7,59\ \text{cm}^2$  auf. Dadurch, dass die Schichtwiderstände vergleichbar zu FTO beschichteten Gläsern sind, erhöht eine Vergrößerung der Solarzelle den Serienwiderstand, was wiederum eine Reduzierung des Füllfaktors bewirkt. Im Falle der größeren Strukturen führt dies zu Füllfaktoren im Bereich von 0,3, während die Füllfaktoren der kleineren Zellen sich im Bereich von 0,5 bis 0,6 bewegen, wobei der Füllfaktor mit steigender Stromdichte abnimmt. Die schlechteren Füllfaktoren führen dazu, dass die maximalen Leistungsdichten von durchschnittlich  $0,11\ \text{mW}/\text{cm}^2$  mit der  $1,2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$  Struktur erzielt werden.

Um die Auswirkungen der Gitteröffnungen trotz der unterschiedlichen Schichtwiderstände abschätzen zu können, werden die unterschiedlichen Strukturen erneut untereinander verglichen. Nun werden die gemessenen Ströme nicht auf die gesamte Fläche der Zelle, sondern auf die photoaktive Fläche bezogen. Auf diese Weise soll der Einfluss der unterschiedlichen Abschattungen minimiert werden (vgl. Abbildung 5.12). Werden die derart normierten Kennlinien untereinander verglichen, so zeigt sich der erwartete Einfluss der Gitteröffnung. Bis auf wenige Ausnahmen führen kleinere Gitteröffnungen zu höheren Kurzschlussstromdichten. Es ist ein Hinweis darauf, dass durch die höhere Wahrscheinlichkeit einer Aufnahme durch das Metallgitter weniger Elektronen rekombinieren.

Um die Leistung der Gitterelektroden einordnen zu können, werden zusätzlich Farbstoffsolarzellen mit gleicher Zellengröße auf FTO-beschichteten Gläsern hergestellt und charakterisiert. Es zeigt sich, dass die Farbstoffsolarzellen mit FTO-beschichtete Frontelektroden wie zu erwarten eine höhere Leistung besitzen. Durch die Verwendung des Titans mit seinem vergleichsweise hohen spezifischen Widerstand kann der Schichtwiderstand nicht ausreichend gesenkt werden. Vielmehr führt das beschriebene Ätzprofil sogar zu höheren Widerständen. Letzteres spiegelt sich in den Serienwiderständen der Zellen wieder. Während die FTO-Zellen Serienwiderstände von  $72\ \Omega$  ( $2,25\ \text{cm}^2$ ) bzw.  $395\ \Omega$  ( $7,59\ \text{cm}^2$ ) aufweisen, beträgt der Serienwiderstand bei der kleinen  $1,2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$  Gitterstruktur bereits  $325\ \Omega$ . Für die große  $2\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$  Gitterstruktur beläuft sich der ermittelte Serienwiderstand sogar auf  $632\ \Omega$ , welcher speziell in diesem Fall zu dem sehr schlechten Füllfaktor führt. Werden die Kennlinien der Zellen mit ähnlichen Serienwiderstand, wie in Abbildung

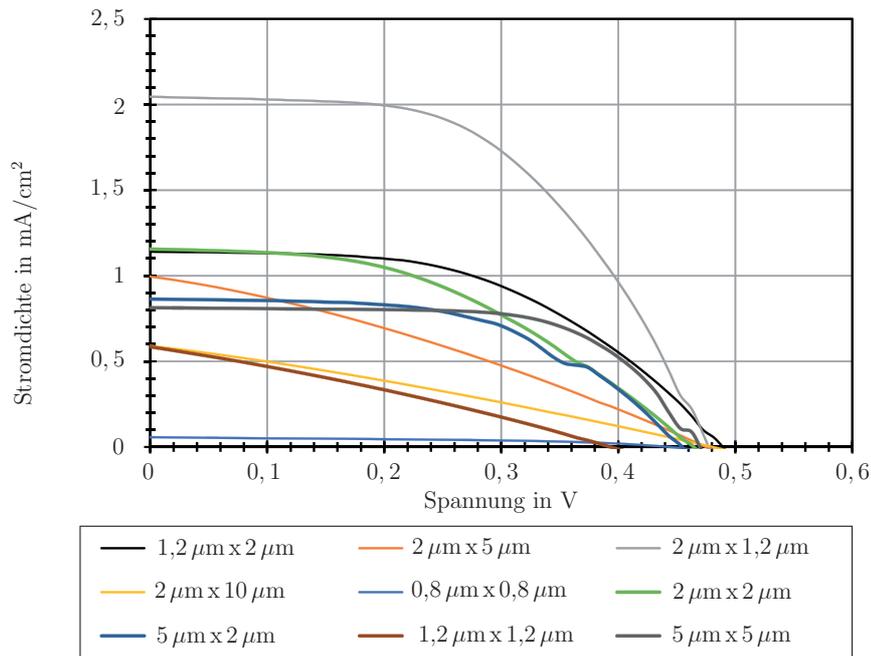


Abbildung 5.12.: Normierung der Stromdichten auf die aktive Fläche

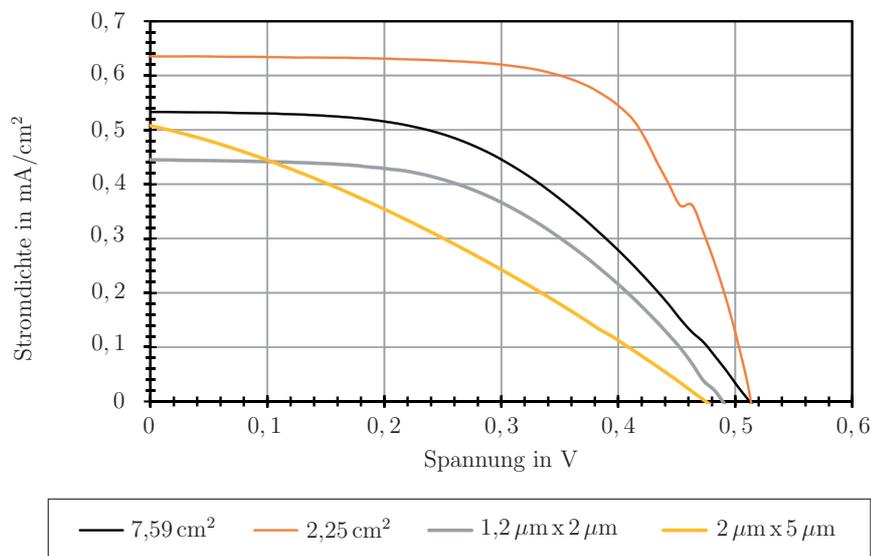


Abbildung 5.13.: Stromdichtekennlinien der Farbstoffsolarzellen mit Gitter- bzw. FTO-Elektroden

5.13 dargestellt, verglichen, so zeigt sich, dass trotz der hohen Abschattung die Verläufe ähnlich sind. Zieht man jedoch in Betracht, dass die Abschattung bei der 1,2  $\mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$  Gitterstruktur 61% beträgt, so ist der Unterschied zu der größeren FTO-Zelle, welche

einen ähnlichen Serienwiderstand besitzt, gering. Dieses zeigt die enorme Bedeutung eines reduzierten Schicht- und damit einhergehend reduzierten Serienwiderstandes. Da das mit dem verwendeten Titan nicht weiter möglich ist, wird das Material im folgenden erneut durch ein Aluminium-Titan-Schichtsystem ersetzt.

Tabelle 5.2.: Leistungsdaten der verschiedenen Gitterstrukturen

Struktur	$U_{OC}$ [mV]	$J_{SC}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$FF$	$S_{MPP}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$R_{\square ideal}$ [ $\Omega$ ]	$R_{\square isotrop}$ [ $\Omega$ ]	$R_S$ [ $\Omega$ ]	$A$ [cm <sup>2</sup> ]	$A_{aktiv}/A$ [%]
1,2 $\mu\text{m}$ x 2 $\mu\text{m}$	490	0,44	0,51	0,11	10,7	15,7	325	2,25	39
2 $\mu\text{m}$ x 5 $\mu\text{m}$	475	0,5	0,31	0,075	14	17,78	632	7,59	51
2 $\mu\text{m}$ x 1,2 $\mu\text{m}$	475	0,29	0,53	0,073	6,4	8,13	442	2,25	14
2 $\mu\text{m}$ x 10 $\mu\text{m}$	475	0,4	0,29	0,056	24	30,5	935	7,59	69
0,8 $\mu\text{m}$ x 0,8 $\mu\text{m}$	445	0,01	0,65	0,003	8	14,72	6155	7,59	25
2 $\mu\text{m}$ x 2 $\mu\text{m}$	468	0,29	0,43	0,059	8	10,16	644	7,59	25
5 $\mu\text{m}$ x 2 $\mu\text{m}$	458	0,07	0,53	0,017	5,6	6,32	1624	2,25	8
1,2 $\mu\text{m}$ x 1,2 $\mu\text{m}$	390	0,14	0,31	0,017	8	11,78	1912	7,59	25
5 $\mu\text{m}$ x 5 $\mu\text{m}$	470	0,2	0,66	0,062	8	9,04	312	2,25	25

## 5.2. Aluminiumgitter

Bedingt durch den Herstellungsprozess und den vergleichsweise hohen spezifischen Widerstand lässt sich der Schichtwiderstand der Gitter mit Hilfe von Titan nicht unter jenen eines FTO-beschichteten Glases senken. Daher wird das Titan im nächsten Schritt durch Aluminium ersetzt. Hierdurch muss der Herstellungsprozess auf die neuen Materialeigenschaften angepasst werden. In Kapitel 4.1 wurde zur Herstellung der Arbeitsmasken bereits Aluminium auf Glassubstrate abgeschieden. Anschließend wurden die Schichten durch gezieltes Überentwickeln mit Hilfe der Entwicklerlösung strukturiert. Während das Ätzverhalten für die Strukturierung der Arbeitsmaske hilfreich war, so erschwert es die Herstellung der feinen Gitterstrukturen. Die Entwicklung der einzelnen Strukturen verläuft unterschiedlich schnell. Im Falle der Titanschicht war dieses Verhalten nicht von Bedeutung, da Titan vollständig inert gegenüber der Entwicklerlösung ist. Wird Aluminium verwendet, so wird in den Bereichen, welche schneller entwickelt sind, dass Aluminium bereits geätzt, während die übrigen Bereiche noch nicht vollständig entwickelt sind. Dieses Verhalten führt zu starken Schwankungen der Qualität der Strukturen. Zusätzlich führt eine nasschemische Prozessierung wie in Kapitel 5.1 bereits beschrieben zu einer Reduzierung des Querschnitts der Leiterstrukturen. Im Falle der Aluminiumgitter sollen diese daher mit Hilfe einer RIE-Anlage anisotrop geätzt werden. Durch einen vermehrten physikalischen Abtrag können die Gitter ohne Beeinträchtigung der Querschnittsfläche hergestellt werden. Eine bereits angeätzte beziehungsweise vollständig geätzte Aluminiumschicht würde dies verhindern. Folglich muss die Aluminiumschicht vor dem Kontakt mit der Entwicklerlösung geschützt werden. Zu diesem Zweck wird bereits vor der Fototechnik eine Passivierschicht aus Titan aufgebracht. Die Schichtdicke darf nur wenige Nanometer betragen, da die Titanschicht sehr stabil gegenüber den RIE-Ätzverfahren ist. Eine zu große Schichtdicke würde folglich die Dauer des Prozesses unnötig vergrößern. Zusätzlich führt eine verlängerte Ätzzeit zu einem vermehrten physikalischen Abtrag der Lackschicht. Aus diesem Grund wird eine Schichtdicke von 10 nm gewählt. Diese Schichtdicke bietet für die Fototechnik einen ausreichenden Schutz der Aluminiumschicht, wengleich nach längerer Überentwicklung auch hier erste Beeinträchtigungen sichtbar werden. Hierauf wird im weiteren Verlauf noch näher eingegangen.

Nach der erfolgreichen Fototechnik muss die Aluminiumschicht strukturiert werden. Versuche, diese Strukturierung mit Hilfe einer Ätzlösung nasschemisch durchzuführen, liefern die erwarteten mangelhaften Ergebnisse. Daraufhin wird die weitere Strukturierung mit

Hilfe einer RIE-Anlage durchgeführt. Da Aluminium nur mit Chlor eine flüchtige Verbindung eingeht, werden für den Ätzprozess Chlor und Siliziumtetrachlorid verwendet. Das Chlor bindet die aus der Aluminiumschicht ausgelösten Partikel und würde ohne die Zugabe von Siliziumtetrachlorid oder einer ähnlichen Verbindung zu einem zusätzlichen isotropen Ätzanteil führen. Durch die Zugabe werden jedoch die während des Ätzens entstehenden Flanken gegenüber dem Chlor passiviert, was zu einem anisotropen Ätzprofil führt [Hil14]. Zu Beginn des Ätzvorgangs wird bei einem Druck von ca. 5,3 Pa die Passivierschicht aus oxidiertem Titan entfernt. Anschließend wird bei einem Druck von 8 Pa das Aluminium strukturiert. Durch den hohen physikalischen Abtrag werden verbliebene Lackrückstände in nicht vollständig entwickelten Bereichen ebenfalls entfernt. Dies führt dazu, dass, wie in Abbildung 5.14 zu sehen, sämtliche Strukturen mit guter Qualität hergestellt werden können.

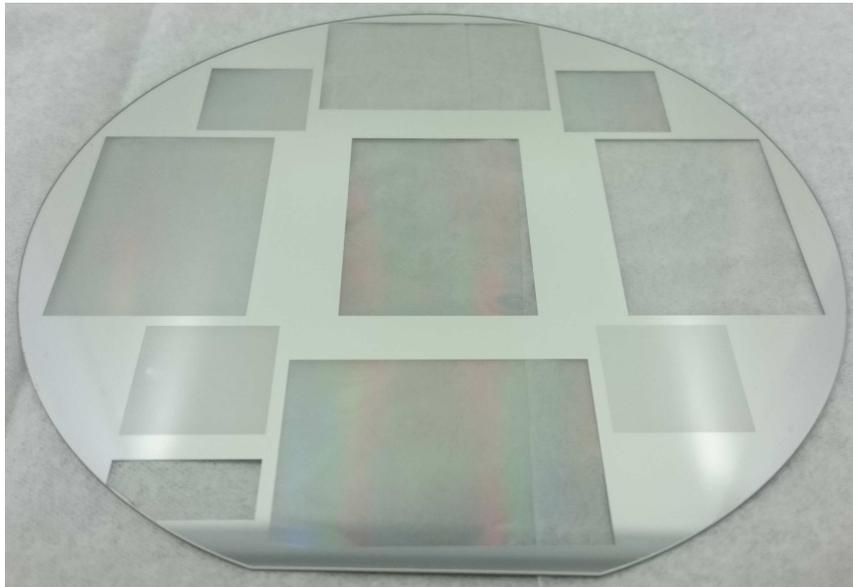


Abbildung 5.14.: Fotografie des strukturierten Glaswafers von der Rückseite

Nach der Entfernung der Lackschicht wird eine weitere 10 nm dicke Passivierschicht aus Ti/TiO<sub>2</sub> mittels Kathodenstrahlzerstäubung abgeschieden. Durch die Art der Strukturierung weisen die erhaltenen Strukturen im Vergleich zu Kapitel 4.2 deutlich glattere Oberflächen und Kanten auf. Es kommt zu einer verbesserten Passivierung durch die Titanschicht, wenngleich die Passivierung weiterhin keinen vollständigen Schutz bietet. Bereits beim Auftragen der TiO<sub>2</sub>-Suspension zeigen sich erste Defekte, welche nach dem Färbeschritt noch deutlicher zu erkennen sind (vgl. Abbildung 5.15). Kleine punktförmige Ablösungen führen zu einer Verschlechterung der TiO<sub>2</sub>-Schicht, welche sich auch in der

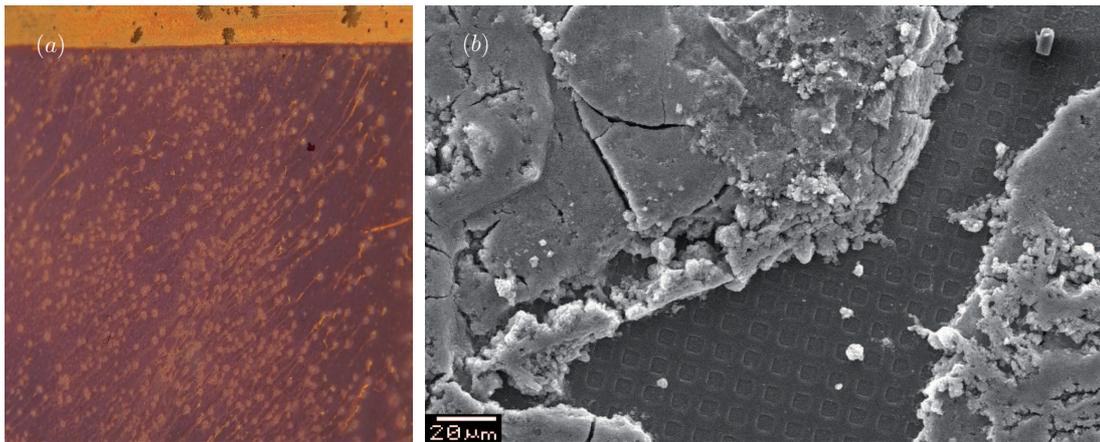


Abbildung 5.15.: Lichtbild einer gefärbten  $\text{TiO}_2$ -Schicht nach dem Färbeschritt (a), REM-Aufnahme der freiliegenden Strukturen (b)

späteren elektrischen Analyse zeigen. Erklärt werden kann dies anhand der unzureichenden Qualität der Passivierschicht. Zum einen kommt es während des Sputterprozesses zur Ausbildung sogenannter Pin-Holes. Hierbei handelt es sich um kleine Löcher, welche sich auch bei längerer Abscheidung und somit in dickeren Schichten bilden. Abbildung 5.16 zeigt eine Durchlichtmikroskopaufnahme einer 200 nm dicken Titanschicht. Selbst bei dieser Schichtdicke sind weiterhin Löcher in der Schicht vorhanden. Diese Pin-Holes führen zu einem Kontakt zwischen den Additiven der  $\text{TiO}_2$ -Suspension und den Aluminiumstrukturen. Des Weiteren werden die Ränder der Strukturen durch die begrenzte Konformität der PVD-Abscheidung unzureichend geschützt. In Abbildung 5.17 sind die großen Ablösungen sowohl der Nanopartikel- als auch der Passivierschicht zu erkennen. Zudem sind die



Abbildung 5.16.: Durchlichtmikroskopaufnahme von Pin-Holes in einer 200 nm dicken Titanschicht bei 100-facher Vergrößerung

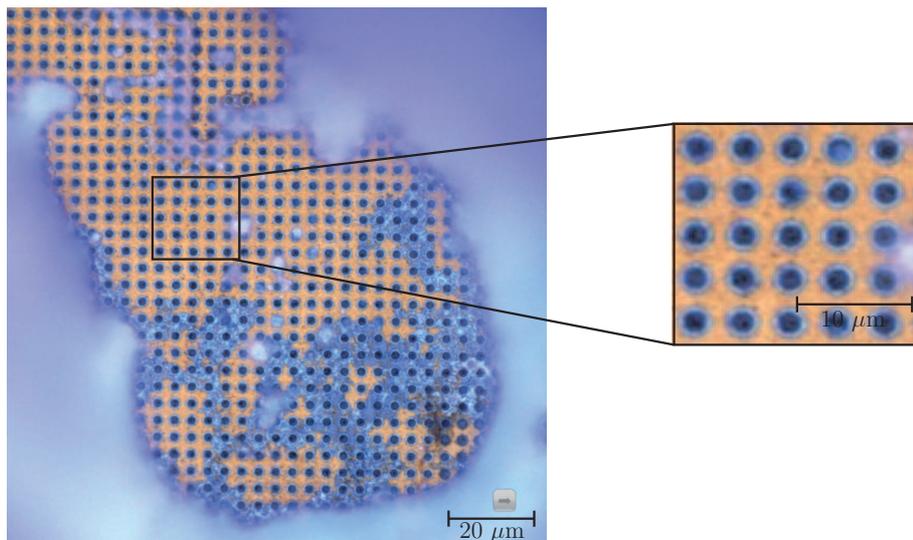


Abbildung 5.17.: Auflichtmikroskopaufnahmen zeigen die großflächigen Ablösungen und die freiliegenden seitlichen Wände der Strukturen

freiliegenden Kanten der Strukturen zu erkennen, welche neben den vorhandenen Pin-Holes zu den Ablösungserscheinungen führen. Die freiliegenden Kanten führen insbesondere bei kleineren Strukturen zu vermehrten Defekten.

Trotz der Defekte ist es möglich, die Strukturen elektrisch zu charakterisieren. Während des durchgeführten Sinterprozesses oxidieren die freiliegenden Bereiche. Das auf diese Weise gebildete Aluminiumoxid bietet einen ausreichenden Schutz gegenüber dem Elektrolyt, wodurch eine unerwünschte Reaktion und damit einhergehend eine Verfälschung der Messergebnisse verhindert wird. Dennoch werden die erhaltenen Kennlinien durch die verschlechterte  $\text{TiO}_2$ -Schichteigenschaft stark beeinträchtigt.

Zunächst werden die Auswirkungen der verschiedenen Gitteröffnungen bei identischem Schichtwiderstand untersucht. Durch den anisotropen Ätzprozess werden die Strukturen im Gegensatz zu den Titangittern besser abgebildet. Daher können die Schichtwiderstände als gleich angesehen werden. In Abbildung 5.18 sind die Stromdichtekennlinien der Strukturen mit gleichem Schichtwiderstand gegenübergestellt. Die Kennlinien der  $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$  und  $1,2\ \mu\text{m} \times 1,2\ \mu\text{m}$  weisen die höchsten Verläufe auf und unterscheiden sich nur geringfügig. Ebenfalls einen guten Verlauf zeigen die Strukturen mit einem  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$  Gitter. Die erhaltenen Stromdichten der  $0,8\ \mu\text{m} \times 0,8\ \mu\text{m}$  Strukturen hingegen sind deutlich geringer. Letzteres ist durch die vermehrten Ablösungen speziell bei diesen Strukturen zu erklären, wodurch die Schichteigenschaften weiter verschlechtert werden. Zusätzlich ist von einer vermehrten Oxidation durch die größere Oberfläche der Strukturen auszugehen, welche

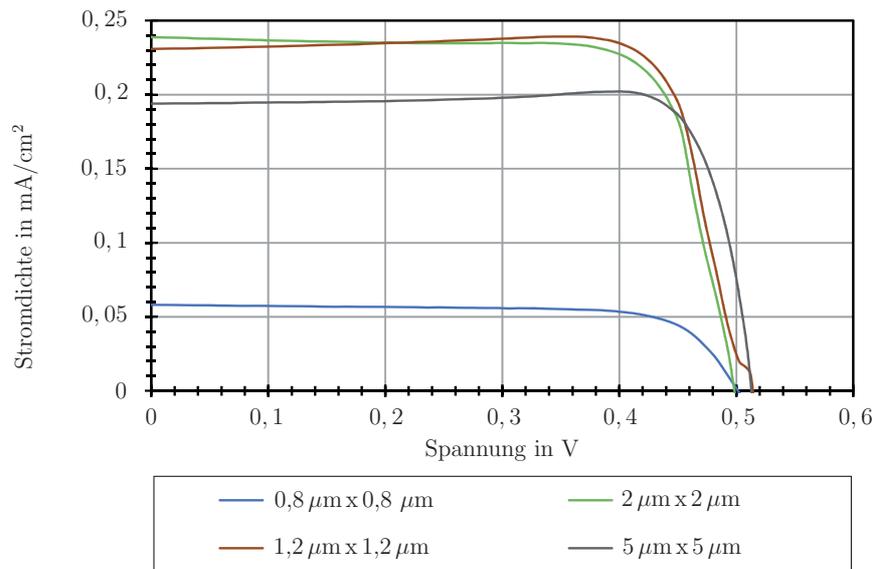


Abbildung 5.18.: Stromdichtekennlinien der Farbstoffsolarzellen mit gleichen Verhältnis aus Gitteröffnungen und Stegbreiten aus Aluminium

einen erhöhten Serienwiderstand hervorruft. Werden die Verläufe mit jenen der Titangitter in Abbildung 5.9 verglichen, so zeigt sich eine deutliche Verbesserung. Insbesondere anhand der größeren Strukturen wird dies deutlich. Die Kennlinien der Titangitter weisen im Bereich der Leerlaufspannung durch den hohen Serienwiderstand nur eine geringe Steigung auf. Im Falle der Aluminiumgitter ist die Steigung sichtbar größer, was folglich auf einen reduzierten Serienwiderstand hindeutet. Mit Hilfe der Gleichung 2.23 können die Serienwiderstände bestimmt werden. Vergleicht man diese mit den Serienwiderständen der Titangitter, so zeigt sich die enorme Verbesserung durch die Verwendung des Aluminiums (vgl. Tabelle 5.3). Im Falle der 1,2 μm x 1,2 μm Struktur kann der Widerstand um mehr als den Faktor 140 gesenkt werden. Durch diese Verbesserung ist der Größenunterschied der Zellen anhand der Kennlinienverläufe nicht mehr erkennbar.

Werden die Kennlinien der restlichen Strukturen gegenübergestellt, so zeigt sich auch hier, dass anhand der Verläufe im Gegensatz zum FTO oder Titangitter kein Rückschluss auf die Zellengröße getroffen werden kann (vgl. Abbildung 5.19). Vielmehr weisen alle Kennlinien gute Verläufe auf. Die höchste Stromdichte wird mit Hilfe der 2 μm x 5 μm Strukturen erreicht. Wie durch die Titangitter bereits gezeigt werden konnte, führt eine weitere Vergrößerung der Lücken zu höheren Rekombinationen innerhalb der TiO<sub>2</sub>-Schicht. Die Kennlinie der 2 μm x 10 μm Gitterstrukturen belegt diese Vermutung. Trotz der größeren photoaktiven Fläche ist die erzielte Leistung geringer. Im Falle der 1,2 μm x 2 μm

Tabelle 5.3.: Serienwiderstände der Farbstoffsolarzellen mit Aluminium- bzw. Titangitterelektroden

Struktur	$R_{S,Al}$ [ $\Omega$ ]	$R_{S,Ti}$ [ $\Omega$ ]
$0,8 \mu\text{m} \times 0,8 \mu\text{m}$	106	6155
$1,2 \mu\text{m} \times 1,2 \mu\text{m}$	13,4	1912
$2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$	30,7	644
$5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$	52,5	312

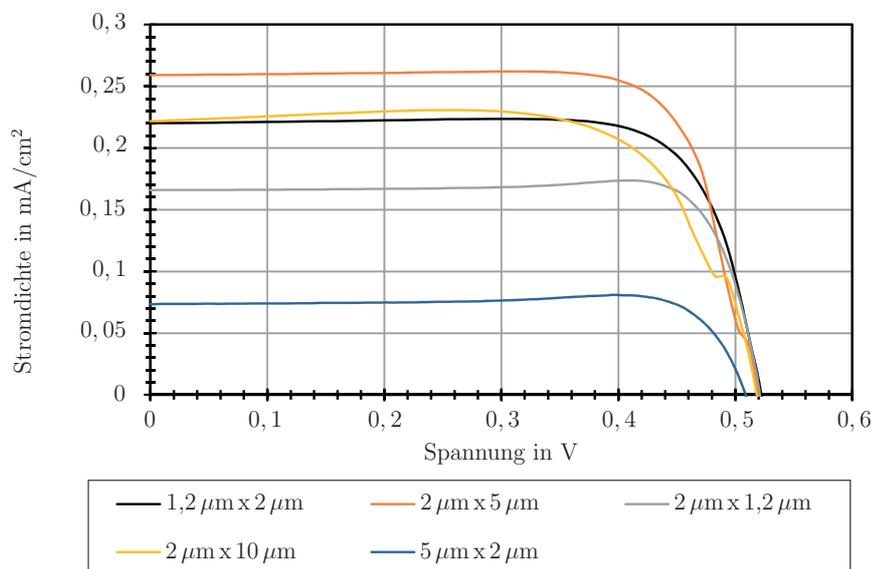


Abbildung 5.19.: Stromdichtekennlinien der Farbstoffsolarzellen mit unterschiedlich starken Abschattungsgraden

Strukturen überwiegt die zusätzliche Abschattung gegenüber den geringeren Rekombinationsverlusten. Dieser Effekt konnte bereits bei den Titangittern beobachtet werden. Hier führte jedoch der schlechte Füllfaktor der  $7,59 \text{ cm}^2$  großen Zelle zu einer Reduzierung der Leistung im MPP. Wird Aluminium verwendet, so besitzt die  $2 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$  Struktur mit 0,76 den geringsten Füllfaktor aller Strukturen. Im Gegensatz hierzu weisen die selben Strukturen aus Titan einen Füllfaktor von 0,29 auf.

Werden die erzielten Stromdichten der Titan- und Aluminiumgitter miteinander verglichen, so offenbaren sich die schlechteren Eigenschaften der  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikelschicht. Die

Serienwiderstände sind durch den reduzierten Schichtwiderstand deutlich geringer. Dies führt dazu, dass für Zellen mit verhältnismäßig großer Abschattung der Gewinn durch den reduzierten Schichtwiderstand dem Verlust der  $\text{TiO}_2$ -Schicht überwiegt. Für Zellen mit größerer photoaktiver Fläche führen die Defekte zu einer sichtbaren Reduzierung des möglichen Kurzschlussstromes. Während mit den  $2\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$  Titanstrukturen Kurzschlussstromdichten von  $0,5\ \text{mA}/\text{cm}^2$  erzielt wurden, so belaufen sich jene für die Aluminiumstruktur lediglich auf  $0,26\ \text{mA}/\text{cm}^2$ . Die Kurzschlussstromdichte wird somit durch die Defekte nahezu halbiert. Dennoch führt der deutlich verbesserte Füllfaktor zu einer Leistungssteigerung im MPP. Diese beträgt für das vergleichbare Titangitter  $0,075\ \text{mW}/\text{cm}^2$ , während die Leistungsdichte der Aluminiumstruktur trotz halbiertes Kurzschlussstromdichte mit  $0,1\ \text{mW}/\text{cm}^2$  33% höher liegt. Folglich ist die Reduzierung des Schichtwiderstandes von enormer Bedeutung.

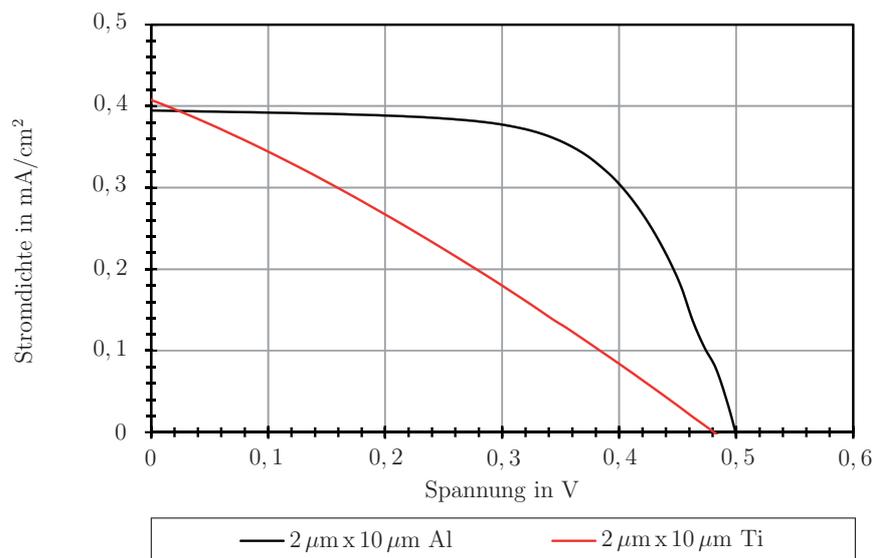


Abbildung 5.20.: Gegenüberstellung der Kennlinien der Titangitter und des Aluminiumgitters mit guter Schichtqualität

Ein weiterer Beleg für das Potenzial der Aluminiumgitter kann an der in Abbildung 5.20 gezeigten Kennlinie gesehen werden. Es zeigt eine Farbstoffsolarzelle mit relativ wenigen Defekten in der  $\text{TiO}_2$ -Schicht. Es handelt sich hierbei um ein  $2\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$  Gitter. Die Kurzschlussstromdichte ist ähnlich wie bei den entsprechenden Titangittern. Gleichzeitig ist durch den reduzierten Serienwiderstand der Füllfaktor deutlich verbessert. Das führt dazu, dass die Leistung gegenüber dem Titangitter mehr als verdoppelt werden kann (vgl. Abbildung 5.21). Im Falle des Aluminiumgitters kann eine Leistung von  $0,126\ \text{mW}/\text{cm}^2$  im

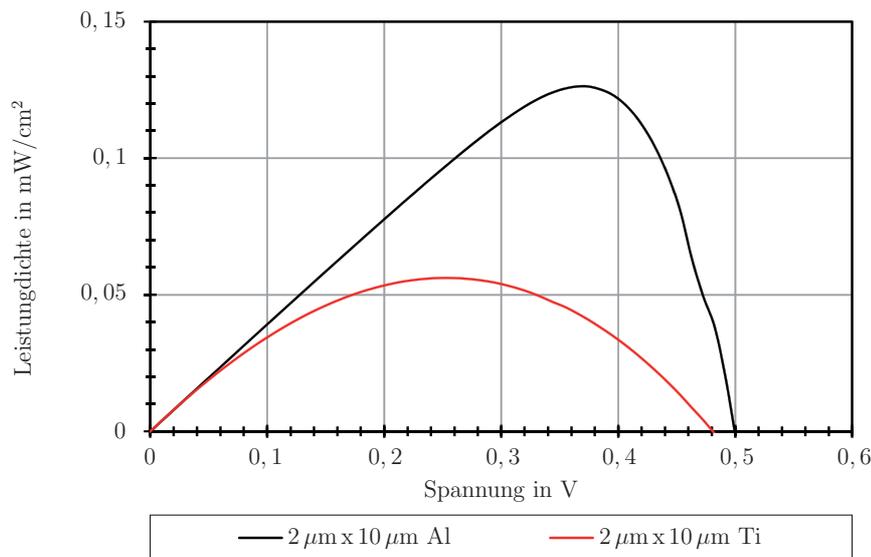


Abbildung 5.21.: Vergleich der Leistungsdichten der Aluminium- und Titanstruktur

MPP erzielt werden, während sich diese im Falle des Titangitters auf  $0,056 \text{ mW/cm}^2$  beläuft. Die Leistung der hergestellten FTO-Referenzzelle ist mit einem Wert von  $0,134 \text{ mW/cm}^2$  nur noch geringfügig größer (vgl. Abbildung 5.22). Auf die aktive Fläche bezogen beträgt die Leistungsdichte  $0,183 \text{ mW/cm}^2$  und übertrifft sogar die Leistungsdichte der FTO-beschichteten Zelle. Gegenüber der  $7,59 \text{ cm}^2$  großen Zelle kann die Effizienz um 37 % gesteigert werden. Die generierten Ladungsträger können folglich deutlich effektiver genutzt werden, was ein weiterer Beleg für das Potenzial der Gitterelektroden ist. Da die  $\text{TiO}_2$ -Schicht auch in diesem Fall nicht vollständig frei von Defekten ist, kann bei einer entsprechenden Passivierung und damit verbundenen weiter verbesserten Schichtqualität die Leistung voraussichtlich weiter gesteigert werden. Dass die Effektivität des Ladungsträgertransportes im direkten Verhältnis zum Schichtwiderstand steht, zeigen die in Tabelle 5.4 aufgelisteten auf die aktive Fläche bezogenen Wirkungsgrade der übrigen Aluminiumstrukturen, welche mit abnehmenden Schichtwiderstand zunehmen.

Im Falle der  $2 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$  Struktur überwiegen die Rekombinationsverluste gegenüber den Abschattungsverlusten. Wird das Ergebnis auf die  $2 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$  übertragen, so ist eine weitere deutliche Leistungssteigerung wahrscheinlich. Nutzt man den aus der in Abbildung 5.20 dargestellten Kennlinie extrahierten Füllfaktor, den Kurzschlussstrom des entsprechenden Titangitters und die Leerlaufspannung der Aluminiumstruktur, so kann die potenzielle Leistung der Zelle auf  $0,166 \text{ mW/cm}^2$  geschätzt werden.

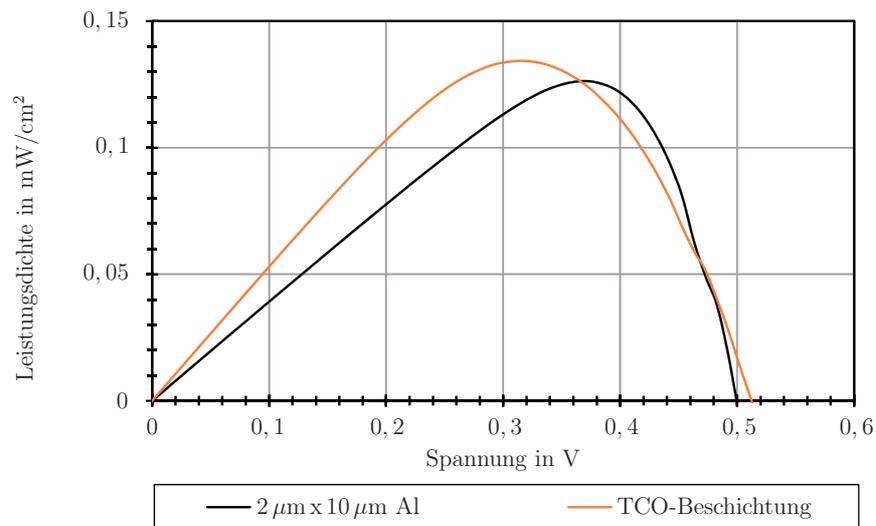


Abbildung 5.22.: Vergleich zwischen den Leistungsdichten der Aluminiumgitterelektrode und einer TCO-Beschichtung

Im Vergleich zu den FTO-beschichteten Gläsern weisen Elektroden mit strukturierten Aluminiumschichten einen stark reduzierten Schichtwiderstand auf. Somit hatten Größenänderungen keinen bzw. einen reduzierten Einfluss auf den Serienwiderstand der Zelle. Mehr noch werden die geringsten Serienwiderstände bei den Zellen mit  $2\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$  und  $1,2\ \mu\text{m} \times 1,2\ \mu\text{m}$  Strukturen ermittelt, welche eine Größe von  $7,59\ \text{cm}^2$  aufweisen. Folglich wird die Leistung der Zelle nicht mehr durch deren Größe beeinträchtigt. Mit der gewonnenen Größenunabhängigkeit ist jedoch auch ein Verlust durch zusätzliche Abschattungen und Rekombinationen verbunden. Dies führt dazu, dass für kleine Farbstoffsolarzellen geschlossene transparente FTO-Schichten gegenüber den Gitterelektroden im Vorteil sind. Für große Zellen dominiert jedoch der positive Effekt, dass im Falle der  $2\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$  Struktur der Schichtwiderstand um mehr als den Faktor 20 reduziert werden kann.

Tabelle 5.4.: Leistungsdaten der verschiedenen Aluminiumgitterstrukturen inkl. der auf die aktive Fläche bezogenen Wirkungsgrade  $\eta^*$ 

Struktur	$U_{OC}$ [mV]	$J_{SC}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$FF$	$S_{MPP}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$R_{\square}$ [ $\Omega$ ]	$R_S$ [ $\Omega$ ]	$A$ [cm <sup>2</sup> ]	$A_{aktiv}/A$ [%]	$\eta^*$ [%]
1,2 $\mu\text{m}$ x 2 $\mu\text{m}$	512	0,22	0,79	0,089	0,37	55,6	2,25	39	0,14
2 $\mu\text{m}$ x 5 $\mu\text{m}$	512	0,26	0,78	0,104	0,49	15,3	7,59	51	0,20
2 $\mu\text{m}$ x 1,2 $\mu\text{m}$	512	0,17	0,88	0,075	0,22	41,7	2,25	14	0,53
2 $\mu\text{m}$ x 10 $\mu\text{m}$	512	0,22	0,73	0,083	0,83	33,6	7,59	69	0,12
0,8 $\mu\text{m}$ x 0,8 $\mu\text{m}$	492	0,06	0,76	0,022	0,28	106,0	7,59	25	0,08
2 $\mu\text{m}$ x 2 $\mu\text{m}$	492	0,24	0,78	0,092	0,28	30,7	7,59	25	0,37
5 $\mu\text{m}$ x 2 $\mu\text{m}$	502	0,07	0,91	0,034	0,19	169,5	2,25	8	0,42
1,2 $\mu\text{m}$ x 1,2 $\mu\text{m}$	512	0,23	0,80	0,095	0,28	13,4	7,59	25	0,38
5 $\mu\text{m}$ x 5 $\mu\text{m}$	512	0,19	0,86	0,085	0,28	52,5	2,25	25	0,34
FTO (2,25 cm <sup>2</sup> )	512	0,64	0,68	0,219	10	72,3	2,25	100	0,22
FTO (7,59 cm <sup>2</sup> )	502	0,53	0,50	0,134	10	395,0	7,59	100	0,13

## KAPITEL 6

### ZUSAMMENFASSUNG

Das Ziel dieser Arbeit bestand darin, neuartige Frontelektroden für die Farbstoffsolarzellen zu entwickeln. Diese Frontelektroden sollten eine großflächige Anwendung ermöglichen, welche bislang durch die hohen Schichtwiderstände der TCO-beschichteten Substrate verhindert wurde. Da die neuartigen Elektroden einen zu Standardzellen veränderten Herstellungsprozess benötigen, wurden zunächst die Auswirkungen anhand von Standardzellen belegt.

Zu Anfang wurde eine geeignete Depositionsmethode für die  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel entwickelt. Obwohl hierfür häufig ein Siebdruckverfahren verwendet wird, kann dieses für die strukturierten Frontelektroden nicht angewendet werden. Der mechanische Kontakt des benötigten Gewebes kann zu Beschädigungen führen. Alternative kontaktlose Rakelexperimente waren nicht erfolgreich, sodass ein Tauchbadprozess gewählt wurde. Eine mit den Nanopartikeln AEROXIDE<sup>®</sup> P25 der Firma textscEvonik hergestellte Schicht weist eine ca. 375-fach vergrößerte Oberfläche auf, d.h. eine  $4\text{ cm}^2$  große Zelle besitzt eine Oberfläche von ca.  $1500\text{ cm}^2$ . Es wurde gezeigt, dass eine Mehrfachbeschichtung durch die höhere Schichtdicke und die dadurch wiederum vergrößerte Oberfläche zu einer Leistungssteigerung führt. Gleichzeitig wurde in diesem Zusammenhang eine Temperatur- und Richtungsabhängigkeit der Messergebnisse festgestellt, welche zu einer Verfälschung der Messergebnisse führen kann und dementsprechend berücksichtigt werden muss.

Die Verwendung einer Blockierschicht aus  $\text{TiO}_2$  führt zu einer Reduzierung der Rekombinationen an der Frontelektrode. Eine hierfür häufig verwendete Herstellungsmethode

besteht aus einem Tauchbad in einer wässrigen  $\text{TiCl}_4$ -Lösung. Für metallisierte Elektroden konnte dieser Prozess auf Grund der korrosiven Eigenschaften nicht angewendet werden. Daher wurden Schichten aus Titan im Kathodenstrahlzerstäubungsverfahren abgeschieden und anschließend oxidiert. Eine Schicht bis zu einer Dicke von 10 nm konnte im anschließenden Sinterprozess oxidiert werden. Für flexible Solarzellen mit limitierter Temperaturresistenz darf eine Schichtdicke von 8 nm nicht übertroffen werden, da andernfalls verbliebenes nicht oxidiertes Titan zu einer vermehrten Lichtabsorption führt.

Im Rahmen der Arbeit wurden verschiedene Farbstoffe hinsichtlich ihres Absorptionsspektrums und ihrer Leistung in der Solarzelle untersucht. Der Hibiskusfarbstoff besaß dabei die beste Leistung der verglichenen natürlichen Farbstoffe. Weiterhin wurde anhand der Messergebnisse bestätigt, dass das Absorptionsverhalten alleine nicht ausschlaggebend für die Eignung in der Farbstoffsolarzelle ist. Vielmehr ist die Interaktion mit den Nanopartikeln und dem Elektrolyt von großer Bedeutung.

Um die Auswirkungen der Größenänderung in direkten Bezug mit der Frontelektrode bringen zu können, musste der Einfluss der Gegenelektrode reduziert werden. Hierzu wurden verschiedene Katalysatoren hinsichtlich ihres Durchtritts- und Serienwiderstandes analysiert. Ein Ergebnis war, dass Graphit eine gute katalytische Aktivität besitzt. Der hohe Schichtwiderstand und der damit einhergehende Serienwiderstand verhindern jedoch eine Anwendung für großflächige Solarzellen. Platin und Palladium hingegen besitzen eine verhältnismäßig hohe elektrische Leitfähigkeit bei gleichzeitig geringen Durchtrittswiderständen. Im Falle des Palladiums traten nach einiger Zeit Degradationserscheinung auf. Daher wurde für die Gitteranalyse ein Platinblech gewählt. Die Verwendung der platinhaltigen Lösung wurde aufgrund von herstellungsbedingten Schwankungen in der Schichtqualität ausgeschlossen. Da die Größe des zur Verfügung stehenden Platinbleches für die Busstrukturen nicht ausreichend war, wurden hierfür palladiumbeschichtete Siliziumwafer verwendet.

Werden metallische Busstrukturen auf ITO-beschichtete Folien abgeschieden, so verhindert das PET-Substrat hohe Sintertemperaturen. Um die beschriebene Suspension dennoch verwenden zu können, musste eine neue Methode zur Entfernung der Suspensionsrückstände gefunden werden. In vorangegangenen Arbeiten wurde bereits festgestellt, dass eine intensive UV-Bestrahlung zu einer Leistungssteigerung führt. Die vorliegende Arbeit konnte zeigen, dass dieser Effekt zum einen auf die benötigte Reinigung der Schicht zurückzuführen ist, die anhand von EDX-Analysen bestätigt wurde. Zusätzlich führte die UV-

Bestrahlung zu einer Oberflächenaktivierung durch angelagerte OH-Gruppen. Für die benötigte gepulste Bestrahlung wurde eine Automatisierung entwickelt und die Puls-Pausenzeit unter Verwendung eines gekühlten Chucks optimiert.

Ein Ansatz zur Realisierung einer großflächigen Anwendung bestand darin, die Leitfähigkeit einer ITO-beschichteten Folie durch zusätzliche metallische Busstrukturen zu vergrößern. Es zeigte sich, dass bedruckte Folienmasken zu einer schlechten Kantenauflösung der Lackstrukturen führen, wodurch ein anschließender Lift-Off nicht möglich war. Daraufhin wurden für den Lithographieprozess Arbeitsmasken bestehend aus einem Glaswafer mit strukturierter Aluminiumschicht hergestellt. Durch eine geeignete Wahl der Strukturen konnten die Auswirkungen eines veränderten Fingerabstandes, einer veränderten Fingerbreite und einer veränderten Busbreite untersucht werden. Es zeigte sich, dass eine Vergrößerung der Strukturen durch den reduzierten effektiven Widerstand gegenüber einer weiteren Vergrößerung der Fingeranzahl zu bevorzugen ist. Vielmehr führte der hohe effektive Widerstand in Verbindung mit einer vermehrten Abschattung im direkten Vergleich zu einer verschlechterten Leistung. Der Serienwiderstand der Farbstoffsolarzelle kann mit Hilfe der Busstrukturen gesenkt werden. Um den Serienwiderstand noch weiter zu senken, wurden Strukturen aus Aluminium hergestellt. Hierdurch konnte der effektive Widerstand der Strukturen auf unter 5% seines ursprünglichen Wertes reduziert werden. Gleichzeitig führte die unzureichende Passivierung jedoch zu einer Zerstörung der Zellen, wodurch eine elektrische Charakterisierung nicht möglich war. Es konnte jedoch bereits anhand der vergleichsweise hochohmigen Titanbusstrukturen das Potential derartiger Frontelektroden gezeigt und eine Leistungssteigerung von 17,5% bis 27,5% erzielt werden.

Während der Herstellung der Gitterstrukturen wurde vollständig auf eine TCO-Schicht verzichtet. Demnach mussten die Abstände zwischen den Leiterbahnen reduziert werden. Durch den *Random-Walk* der Elektronen war die Verwendung einer H-förmigen Busstruktur wie bei den Foliensubstraten nicht möglich. Daher wurden symmetrische Gitter hergestellt und charakterisiert. Die Untersuchungen der Titangitter zeigten, dass durch die gitterförmige Anordnung auf eine TCO-Schicht verzichtet werden kann. Eine verringerte Gitteröffnung führte zu geringeren Rekombinationsverlusten. Gleichzeitig stellte sich jedoch heraus, dass, bedingt durch den hohen spezifischen Widerstand des Titans und den Herstellungsprozess, die Schichtwiderstände höher als die des FTO-Substrates lagen. Somit war weiterhin eine Größenabhängigkeit gegeben, was anhand der Serienwiderstände und Füllfaktoren belegt werden konnte. Bedingt durch den gegenüber den Foliensubstraten veränderten Herstellungsprozess konnten im Falle der Gitterstrukturen auch jene aus

Aluminium charakterisiert werden. Zwar traten weiterhin Defekte auf, welche die Leistung der Zelle im Nachhinein reduzierten, der Sinterprozess führte jedoch zu einer Oxidation der schadhaften Bereiche und hierdurch zu dessen Passivierung. Die erhaltenen Kennlinien zeigten das Potenzial einer solchen Metallisierung. Die Farbstoffsolarzellen mit Aluminiumbusstrukturen wiesen hervorragende Verläufe auf. Die Ladungsträger konnten durch die Verwendung einer  $2\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$  Struktur im Vergleich zu einem FTO-beschichteten Glas um 37% effektiver genutzt werden. Es wurden Füllfaktoren zwischen 0,73 und 0,91 erreicht. Die Zelle mit den besten Leistungsdaten mit einer  $2\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$  Gitterstruktur zeigte einen Füllfaktor von 0,78 bei einer Größe von  $7,59\ \text{cm}^2$ . Der Serienwiderstand konnte in diesem Fall auf  $15,3\ \Omega$  gesenkt werden. Weiterhin war keine Größenabhängigkeit der Solarzellen zu erkennen. Somit ist durch die Verwendung einer hochleitfähigen Schicht für die Gitterstrukturen eine großflächige Anwendung ohne den Einsatz von TCO-Schichten möglich. Die erhaltenen Ergebnisse belegen, dass eine Vergrößerung der Zellen bei einer geeigneten Passivierung auf diese Weise möglich ist. Zwar verbleiben die abschattungsbedingten Verluste, diese werden aber bei größeren Zellen durch die deutlich verbesserte Leitfähigkeit aufgehoben. Da eine Größenänderung keinen oder nur noch einen geringen Einfluss auf die Leistung der Zelle hat, ist das gesetzte Ziel erreicht worden.

## Ausblick

Die Verwendung der neuartigen Frontelektroden zeigt vielversprechende Ergebnisse. Speziell durch die Verwendung von Aluminium kann der Serienwiderstand deutlich gesenkt werden. Das setzt jedoch eine zuverlässige Passivierung der Schicht voraus. Mit Hilfe des verwendeten PVD-Verfahren konnte dies nicht gewährleistet werden. Eine Möglichkeit, die Passivierschicht zu verbessern, besteht in der direkten Abscheidung von  $\text{TiO}_2$ -Schichten durch reaktives Sputtern. Hierdurch könnte eine dickere Schicht abgeschieden werden, da keine anschließende Oxidation erfolgen müsste. Wie in [YPU<sup>+</sup>09] bereits gezeigt werden konnte, schützt jedoch selbst eine 400 nm dicke gesputterte Schicht aus Titan bzw.  $\text{TiO}_2$  nicht zuverlässig. Auch die eigenen Versuche zeigten das Vorhandensein von Pin-Holes in einer 200 nm dicken gesputterten Schicht. Zusätzlich wäre hiermit weiterhin keine ausreichende Passivierung der abgerissenen Kanten nach dem Lift-Off Prozess möglich. Hierfür wird eine Technologie mit deutlich erhöhter Konformität benötigt, welche durch

CVD<sup>23</sup>-Verfahren erzielt werden kann. In diesem Fall führen Reaktionen an der Substratoberfläche mit einem in der Atmosphäre vorhandenen Gas zur Ausbildung der gewünschten Schicht. Während im LPCVD<sup>24</sup>-Verfahren weiterhin die Ausbildung von Pin-Holes möglich ist, stellt das ALD<sup>25</sup>-Verfahren eine zuverlässige Alternative dar. Durch die selbstbegrenzende Reaktion wird in diesem Fall pro Zyklus jeweils nur eine Monolage des Materials abgeschieden. Im Falle einer Abscheidung von TiO<sub>2</sub> im ALD-Verfahren besteht der erste Reaktant häufig aus TiCl<sub>4</sub>, welches sich somit auf der Oberfläche anlagert [AAMU01]. Werden Aluminiumstrukturen verwendet, so führt die korrosive Eigenschaft des TiCl<sub>4</sub> und die sich bildende Salzsäure zur Beschädigung bzw. Zerstörung der Strukturen. Neben TiCl<sub>4</sub> können jedoch auch andere Reaktanten wie beispielsweise Titanisopropoxid, Titanethoxid oder Titanmethoxid verwendet werden [PRL<sup>+</sup>04]. Da keine spätere Oxidation erfolgen muss, kann die Schichtdicke gegenüber dem angewendeten PVD-Verfahren gesteigert werden. Die Entwicklung eines ALD-Verfahrens unter Verwendung dieser Gase ist folglich von großer Bedeutung für die weiteren Untersuchungen der Aluminiumstrukturen.

Im Falle der Entwicklung eines ALD-Prozesses könnte der Herstellungsprozess der Busstrukturen verändert werden. Wie anhand der Gitterstrukturen gezeigt werden konnte, kann mit Hilfe einer TiO<sub>2</sub>-Schicht der Kontakt zur Ätzlösung verhindert werden. Wird eine dünne Schicht auf die ITO-Folie aufgebracht, so könnte die Aluminiumschicht anschließend wie bei der Herstellung der Arbeitsmasken nasschemisch strukturiert werden. Dadurch würden bessere, leichter zu passivierende Strukturanten erzielt. Weiterhin könnte die Dicke der zu strukturierenden Aluminiumschicht vergrößert werden, da keine Kantenbedeckung vom Fotolack berücksichtigt werden muss. Da durch die größeren Strukturabmessungen ein isotropes Ätzverhalten verhältnismäßig geringe Auswirkungen hat, kann dieses bei der Wahl der Schichtdicke ebenfalls vernachlässigt werden. Eine hierzu benötigte Abscheidung der TiO<sub>2</sub>-Schicht zwischen der Aluminium- und FTO-Schicht war bislang wegen der auf lediglich 8 nm limitierten Dicke der Blockierschicht nicht möglich. Anschließend können die durch die Titanbusstrukturen gewonnenen Erkenntnisse mit jenen der Aluminiumstrukturen verglichen und weitere Designs entwickelt werden. Eine Möglichkeit besteht beispielsweise darin, die Struktur in Richtung der späteren Kontakte zu vergrößern, um so den vermehrten Stromfluss und den damit einhergehenden Anstieg der Stromdichte zu kompensieren [Ser78].

---

<sup>23</sup>CVD=Chemical Vapour Deposition

<sup>24</sup>LPCVD=Low Pressure Chemical Vapour Deposition

<sup>25</sup>ALD=Atomic Layer Deposition

Weiterhin wird durch eine verbesserte Passivierung die Anwendung der synthetischen Farbstoffe ermöglicht. Diese sind in Ethanol und Chenodesoxycholsäure gelöst. Um den Farbstoff aufzubringen, müssen die beschichteten Frontelektroden für einen Tag in der Farbstofflösung belassen werden. Ohne eine zuverlässige Passivierung war dies bisher nicht möglich.

Es konnte bewiesen werden, dass die Größenänderung der Zelle bei der Verwendung von Aluminiumgitters einen deutlich reduzierten Einfluss besitzt. Somit kann eine weitere Chrommaske angefertigt werden, mit deren Hilfe mehrere kleine Zellen mit unterschiedlichen Gitterstrukturen hergestellt werden können. Die Gittereigenschaften sollten ausgehend von der  $2\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$  Struktur variiert werden. Zusätzlich ist auch eine Variation des Designs möglich. Durch die Verwendung einer Wabenstruktur könnte der Abschattungsgrad um ca. 30 % reduziert werden. Die Ladungsträger konnten im Falle eines Aluminiumgitters im Vergleich zum FTO-beschichteten Glas um 37 % effektiver genutzt werden. In Kombination mit einer reduzierten Abschattung kann dies zu einer weiteren Leistungssteigerung führen.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [AAMU01] AARIK, J.; AIDLA, A.; MAENDAR, H.; UUSTARE, T.: Atomic layer deposition of titanium dioxide from  $\text{TiCl}_4$  and  $\text{H}_2\text{O}$ : Investigation of growth mechanism. In: *Applied Surface Science* 172 (2001), Nr. 1-2, S. 148–158. [http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332\(00\)00842-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332(00)00842-4)
- [AK15] ALHARBI, Fahhad H.; KAIS, Sabre: Theoretical limits of photovoltaics efficiency and possible improvements by intuitive approaches learned from photosynthesis and quantum coherence. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 43 (2015), S. 1073–1089. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.11.101>
- [ALC<sup>+</sup>14] ANDREI, Codrin; LESTINI, Elena; CROSBIE, Stephen; FREIN, Caoimhe d.; O'REILLY, Thomas; ZERULLA, Dominic; ROZHKOVA, Elena A.: Plasmonic Enhancement of Dye Sensitized Solar Cells via a Tailored Size-Distribution of Chemically Functionalized Gold Nanoparticles. In: *PLoS ONE* 9 (2014), Nr. 10, S. e109836. <http://dx.doi.org/10.1371/journal.pone.0109836>
- [Arb15] ARBEITSGEMEINSCHAFT ENERGIEBILANZEN; BUNDESMINISTERIUM FÜR WIRTSCHAFT UND ENERGIE (Hrsg.): *BMWi - Energiegewinnung und Energieverbrauch*. 16.12.2015. <http://www.bmwi.de/DE/Themen/Energie/Energiedaten-und-analysen/Energiedaten/energiegewinnung-energieverbrauch.html>

- [BFK11] BHATTACHARYA, Pallab; FORNARI, R.; KAMIMURA, Hiroshi: *Comprehensive semiconductor science and technology*. Amsterdam and London : Elsevier Science, 2011. – ISBN 0080932282
- [BGS01] BELITZ, Hans-Dieter; GROSCH, Werner; SCHIEBERLE, Peter: *Lehrbuch der Lebensmittelchemie: Mit über 900 Formeln und 620 Tabellen*. 5., vollst. überarb. Aufl. Berlin and Heidelberg [u.a.] : Springer, 2001 (Springer-Lehrbuch). – ISBN 9783540410966
- [BKJ13] BALASINGAM, Suresh K.; KANG, Man G.; JUN, Yongseok: Metal substrate based electrodes for flexible dye-sensitized solar cells: Fabrication methods, progress and challenges. In: *Chemical Communications* 49 (2013), Nr. 98, S. 11457. <http://dx.doi.org/10.1039/c3cc46224b>
- [BP15] BP: *Weltweiter Primärenergieverbrauch nach Energieträger im Jahresvergleich 2008 und 2014 (in Millionen Tonnen Öläquivalent)*. 2015. <http://de.statista.com/statistik/daten/studie/42454/umfrage/weltweiter-primaerenergieverbrauch-nach-brennstoffen-in-oelaequivalent/> (BP Statistical Review of World Energy 2015)
- [Bun16a] BUNDESMINISTERIUM FUER WIRTSCHAFT UND ENERGIE; BUNDESMINISTERIUM FUER WIRTSCHAFT UND ENERGIE (Hrsg.): *Überblick über den Ausbau der erneuerbaren Energien im Jahr 2015 im Vergleich zum Jahr 2014*. Februar / 2016. <http://www.bmwi.de/DE/Themen/Energie/Energiedaten-und-analysen/arbeitsgruppe-erneuerbare-energien-statistik,did=630368.html>
- [Bun16b] BUNDESMINISTERIUM FUER WIRTSCHAFT UND ENERGIE; BUNDESMINISTERIUM FUER WIRTSCHAFT UND ENERGIE (Hrsg.): *Energiedaten: Gesamtausgabe*. Januar / 2016. <http://www.bmwi.de/BMWi/Redaktion/PDF/E/energiestatistiken-grafiken,property=pdf,bereich=bmwi2012,sprache=de,rwb=true.pdf>
- [Cha13] CHAPMAN, David L.: LI. A contribution to the theory of electrocapillarity. In: *Philosophical Magazine Series 6* 25 (1913), Nr. 148, S. 475–481. <http://dx.doi.org/10.1080/14786440408634187>

- [CJW<sup>+</sup>07] CAMPBELL, Wayne M.; JOLLEY, Kenneth W.; WAGNER, Pawel; WAGNER, Klaudia; WALSH, Penny J.; GORDON, Keith C.; SCHMIDT-MENDE, Lukas; NAZEERUDDIN, Mohammad K.; WANG, Qing; GRÄTZEL, Michael; OFFICER, David L.: Highly Efficient Porphyrin Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007), Nr. 32, S. 11760–11762. <http://dx.doi.org/10.1021/jp0750598>
- [CLL<sup>+</sup>98] CHEREPY, Nerine J.; LISTON, Dorion B.; LOVEJOY, Jennifer A.; DENG, Hongmei; ZHANG, Jin Z.: Ultrafast Studies of Photoexcited Electron Dynamics in gamma- and alpha-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Semiconductor Nanoparticles. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 102 (1998), Nr. 5, S. 770–776. <http://dx.doi.org/10.1021/jp973149e>
- [CLW<sup>+</sup>14] CHIU, P. T.; LAW, D. C.; WOO, R. L.; SINGER, S. B.; BHUSARI, D.; HONG, W. D.; ZAKARIA, A.; BOISVERT, J.; MESROPIAN, S.: 35.8% space and 38.8% terrestrial 5J direct bonded cells. In: *40th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, 2014. – ISBN 978-1-4799-4397-5
- [CP05] CAMERON, P. J.; PETER, L. M.: How Does Back-Reaction at the Conducting Glass Substrate Influence the Dynamic Photovoltage Response of Nanocrystalline Dye-Sensitized Solar Cells? In: *The Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005), Nr. 15, S. 7392–7398. <http://dx.doi.org/10.1021/jp0407270>
- [CSGZ97] CHEREPY, Nerine J.; SMESTAD, Greg P.; GRÄTZEL, Michael; ZHANG, Jin Z.: Ultrafast Electron Injection: Implications for a Photoelectrochemical Cell Utilizing an Anthocyanin Dye-Sensitized TiO<sub>2</sub> Nanocrystalline Electrode. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 101 (1997), Nr. 45, S. 9342–9351. <http://dx.doi.org/10.1021/jp972197w>
- [CYS<sup>+</sup>12] CALOGERO, Giuseppe; YUM, Jun-Ho; SINOPOLI, Alessandro; DI MARCO, Gaetano; GRÄTZEL, Michael; NAZEERUDDIN, Mohammad K.: Anthocyanins and betalains as light-harvesting pigments for dye-sensitized solar cells. In: *Solar Energy* 86 (2012), Nr. 5, S. 1563–1575. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2012.02.018>
- [DC13] DAO, Van-Duong; CHOI, Ho-Suk: An optimum morphology of platinum nanoparticles with excellent electrocatalytic activity for a highly efficient dye-sensitized solar cell. In: *Electrochimica Acta* 93 (2013), S. 287–292. <http://>

[dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.01.085](http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.01.085)

- [DKC<sup>+</sup>11] DAO, Van-Duong; KIM, Seong-Hoon; CHOI, Ho-Suk; KIM, Jae-Ha; PARK, Han-Oh; LEE, Joong-Kee: Efficiency Enhancement of Dye-Sensitized Solar Cell Using Pt Hollow Sphere Counter Electrode. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011), Nr. 51, S. 25529–25534. <http://dx.doi.org/10.1021/jp208295b>
- [DTB<sup>+</sup>09] DING, I-Kang; TÉTREAULT, Nicolas; BRILLET, Jérémie; HARDIN, Brian E.; SMITH, Eva H.; ROSENTHAL, Samuel J.; SAUVAGE, Frédéric; GRÄTZEL, Michael; MCGEHEE, Michael D.: Pore-Filling of Spiro-OMeTAD in Solid-State Dye Sensitized Solar Cells: Quantification, Mechanism, and Consequences for Device Performance. In: *Advanced Functional Materials* 19 (2009), Nr. 15, S. 2431–2436. <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.200900541>
- [DWW<sup>+</sup>05] DAI, Songyuan; WANG, Kongjia; WENG, Jian; SUI, Yifeng; HUANG, Yang; XIAO, Shangfeng; CHEN, Shuanghong; HU, Linhua; KONG, Fantai; PAN, Xu; SHI, Chengwu; GUO, Li: Design of DSC panel with efficiency more than 6%. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 85 (2005), Nr. 3, S. 447–455. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2004.10.001>
- [Eng99] ENGELHARDT, Ulrich: Gruener und schwarzer Tee - Gemeinsamkeiten und Unterschiede. In: DEUTSCHER TEEVERBAND E.V. (Hrsg.): *Wissenschaftlicher Informationsdienst Tee*. 1999
- [Ern01] ERNST, Katja: *Die eta-Solarzelle: Ein neues Solarzellenkonzept mit extrem dünnem Absorber auf der Basis einer strukturierten TiO<sub>2</sub>/CdTe-Grenzfläche*. Berlin, Freie Universität Berlin, Diss., 2001. <http://webdoc.sub.gwdg.de/ebook/diss/2003/fu-berlin/2001/102/index.html>
- [FAK<sup>+</sup>13] FAKHARUDDIN, Azhar; ARCHANA, Panikar S.; KALIDIN, Zulkeflee; YUSOFF, Mashitah M.; JOSE, Rajan: Standardization of photoelectrode area of dye-sensitized solar cells. In: *RSC Advances* 3 (2013), Nr. 8, S. 2683. <http://dx.doi.org/10.1039/c2ra22047d>
- [FAK<sup>+</sup>14] FAKHARUDDIN, Azhar; AHMED, Irfan; KHALIDIN, Zulkeflee; YUSOFF, Mashitah M.; JOSE, Rajan: Channeling of electron transport to improve collection efficiency in mesoporous titanium dioxide dye sensitized solar cell stacks. In:

- Applied Physics Letters* 104 (2014), Nr. 5, S. 053905. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4864316>
- [Fle04] FLESCHHUT, Jens: *Untersuchungen zum Metabolismus, zur Bioverfügbarkeit und zur antioxidativen Wirkung von Anthocyanen*. Karlsruhe, Diss., 2004
- [FMG<sup>+</sup>04] FANG, Xiaoming; MA, Tingli; GUAN, Guoqing; AKIYAMA, Morito; KIDA, Tetsya; ABE, Eiichi: Effect of the thickness of the Pt film coated on a counter electrode on the performance of a dye-sensitized solar cell. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 570 (2004), Nr. 2, S. 257–263. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2004.04.004>
- [FP99] FILLINGER, Akiko; PARKINSON, B. A.: The Adsorption Behavior of a Ruthenium-Based Sensitizing Dye to Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Coverage Effects on the External and Internal Sensitization Quantum Yields. In: *Journal of The Electrochemical Society* 146 (1999), Nr. 12, S. 4559. <http://dx.doi.org/10.1149/1.1392674>
- [FWC<sup>+</sup>07] FAN, Xing; WANG, Fuzhi; CHU, Zengze; CHEN, Lin; ZHANG, Chao; ZOU, Dechun: Conductive mesh based flexible dye-sensitized solar cells. In: *Applied Physics Letters* 90 (2007), Nr. 7, S. 073501. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2475623>
- [GEH<sup>+</sup>15] GREEN, Martin A.; EMERY, Keith; HISHIKAWA, Yoshihiro; WARTA, Wilhelm; DUNLOP, Ewan D.: Solar cell efficiency tables (version 46). In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 23 (2015), Nr. 7, S. 805–812. <http://dx.doi.org/10.1002/pip.2637>
- [GEK<sup>+</sup>06] GREEN, Martin A.; EMERY, Keith; KING, David L.; HISHIKAWA, Yoshihiro; WARTA, Wilhelm: Solar cell efficiency tables (version 28). In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 14 (2006), Nr. 5, S. 455–461. <http://dx.doi.org/10.1002/pip.720>
- [GK08] GORLOV, Mikhail; KLOO, Lars: Ionic liquid electrolytes for dye-sensitized solar cells. In: *Dalton Transactions* (2008), Nr. 20, S. 2655. <http://dx.doi.org/10.1039/b716419j>
- [GLS12] GONG, Jiawei; LIANG, Jing; SUMATHY, K.: Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Fundamental concepts and novel materials. In: *Renewable and*

- Sustainable Energy Reviews* 16 (2012), Nr. 8, S. 5848–5860. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2012.04.044>
- [Gou10] GOUY, M.: Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. In: *Journal de Physique Théorique et Appliquée* 9 (1910), Nr. 1, S. 457–468. <http://dx.doi.org/10.1051/jphys:019100090045700>
- [GPFF01] GREGG, Brian A.; PICHOT, François; FERRERE, Suzanne; FIELDS, Clark L.: Interfacial Recombination Processes in Dye-Sensitized Solar Cells and Methods To Passivate the Interfaces. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 105 (2001), Nr. 7, S. 1422–1429. <http://dx.doi.org/10.1021/jp003000u>
- [GR85] GRÄTZEL, Michael; ROTZINGER, François P.: The influence of the crystal lattice structure on the conduction band energy of oxides of titanium(IV). In: *Chemical Physics Letters* 118 (1985), Nr. 5, S. 474–477. [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614\(85\)85335-5](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(85)85335-5)
- [Grä00] GRÄTZEL, Michael: Perspectives for dye-sensitized nanocrystalline solar cells. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 8 (2000), Nr. 1, S. 171–185. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-159X\(200001/02\)8:1<171::AID-PIP300>3.0.CO;2-U](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1099-159X(200001/02)8:1<171::AID-PIP300>3.0.CO;2-U)
- [Grä03] GRÄTZEL, Michael: Dye-sensitized solar cells. In: *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 4 (2003), Nr. 2, S. 145–153. [http://dx.doi.org/10.1016/S1389-5567\(03\)00026-1](http://dx.doi.org/10.1016/S1389-5567(03)00026-1)
- [GVAB10] GONZALEZ-VAZQUEZ, J. P.; ANTA, Juan A.; BISQUERT, Juan: Determination of the Electron Diffusion Length in Dye-Sensitized Solar Cells by Random Walk Simulation: Compensation Effects and Voltage Dependence. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010), Nr. 18, S. 8552–8558. <http://dx.doi.org/10.1021/jp100874e>
- [GWX<sup>+</sup>12] GONG, Feng; WANG, Hong; XU, Xin; ZHOU, Gang; WANG, Zhong-Sheng: In Situ Growth of Co<sub>0.85</sub>Se and Ni<sub>0.85</sub>Se on Conductive Substrates as High-Performance Counter Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells. In: *Journal of the American Chemical Society* 134 (2012), Nr. 26, S. 10953–10958. <http://dx.doi.org/10.1021/ja303034w>

- [GXL<sup>+</sup>13] GONG, Feng; XU, Xin; LI, Zhuoqun; ZHOU, Gang; WANG, Zhong-Sheng: NiSe<sub>2</sub> as an efficient electrocatalyst for a Pt-free counter electrode of dye-sensitized solar cells. In: *Chemical Communications* 49 (2013), Nr. 14, S. 1437. <http://dx.doi.org/10.1039/c2cc38621f>
- [Häb07] HÄBERLE, Gregor D.: *Tabellenbuch Elektrotechnik: Tabellen, Formeln, Normenanwendung*. 22., neu bearb. und erw. Aufl., 1. Dr. Haan-Gruiten : Verl. Europa-Lehrmittel Nourney, Vollmer, 2007 (Europa-Fachbuchreihe für elektrotechnische, elektronische und informationstechnische Berufe). – ISBN 978–3–8085–3218–8
- [HBMG14] HUG, Hubert; BADER, Michael; MAIR, Peter; GLATZEL, Thilo: Biophotovoltaics: Natural pigments in dye-sensitized solar cells. In: *Applied Energy* 115 (2014), S. 216–225. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.10.055>
- [HBT08] HOSSAIN, M. F.; BISWAS, S.; TAKAHASHI, T.: The effect of sputter-deposited TiO<sub>2</sub> passivating layer on the performance of dye-sensitized solar cells based on sol-gel derived photoelectrode. In: *Thin Solid Films* 517 (2008), Nr. 3, S. 1294–1300. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2008.06.027>
- [HDB<sup>+</sup>14] HANNEBAUER, Helge; DULLWEBER, Thorsten; BAUMANN, Ulrike; FALCON, Tom; BRENDEL, Rolf: 21.2%-efficient fineline-printed PERC solar cell with 5 busbar front grid. In: *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters* 8 (2014), Nr. 8, S. 675–679. <http://dx.doi.org/10.1002/pssr.201409190>
- [Hel79] HELMHOLTZ, H.: Studien über elektrische Grenzschichten. In: *Annalen der Physik und Chemie* 243 (1879), Nr. 7, S. 337–382. <http://dx.doi.org/10.1002/andp.18792430702>
- [HG95] HAGFELDT, Anders.; GRAETZEL, Michael.: Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems. In: *Chemical Reviews* 95 (1995), Nr. 1, S. 49–68. <http://dx.doi.org/10.1021/cr00033a003>
- [HG01] HAUCH, Anneke; GEORG, Andreas: Diffusion in the electrolyte and charge-transfer reaction at the platinum electrode in dye-sensitized solar cells. In: *Electrochimica Acta* 46 (2001), Nr. 22, S. 3457–3466. [http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00540-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00540-0)

- [HGW<sup>+</sup>11] HELANDER, M. G.; GREINER, M. T.; WANG, Z. B.; TANG, W. M.; LU, Z. H.: Work function of fluorine doped tin oxide. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 29 (2011), Nr. 1, S. 011019. <http://dx.doi.org/10.1116/1.3525641>
- [Hil08] HILLERINGMANN, Ulrich: *Mikrosystemtechnik: Prozessschritte, Technologien, Anwendungen*. Wiesbaden : B.G. Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, 2008. – ISBN 3835190229
- [Hil14] HILLERINGMANN, Ulrich: *Silizium-Halbleitertechnologie: Grundlagen mikroelektronischer Integrationstechnik*. 6., korr. und verb. Aufl. 2014. Wiesbaden : Springer Vieweg, 2014. – ISBN 978-3-8348-1335-0. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-8348-2085-3>
- [HKS<sup>+</sup>08] HIROSE, Fumihiko; KURIBAYASHI, Koei; SUZUKI, Takahiko; NARITA, Yuzuru; KIMURA, Yasuo; NIWANO, Michio: UV Treatment Effect on TiO<sub>2</sub> Electrodes in Dye-Sensitized Solar Cells with N719 Sensitizer Investigated by Infrared Absorption Spectroscopy. In: *Electrochemical and Solid-State Letters* 11 (2008), Nr. 7, S. A109. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2908188>
- [HM98] HULTEEN, John C.; MARTIN, Charles R.: Template Synthesis of Nanoparticles in Nanoporous Membranes. In: FENDLER, Janos H. (Hrsg.): *Nanoparticles and nanostructured films*. Weinheim : Wiley-VCH, 1998. – ISBN 3-527-29443-0, S. 235-262
- [HOK13] HILLERINGMANN, Ulrich; OHMS, Benjamin; KLEINE, A.: Resistivity reduction in flexible dye sensitized solar cells by UV irradiation and carbon nanotubes. In: *ICIT 2013-2013 IEEE International Conference on Industrial Technology (ICIT)*. Piscataway, NJ : IEEE, 2013, S. 776-780
- [HV05] HAMANN, Carl H.; VIELSTICH, Wolf: *Elektrochemie*. 4., vollst. überarb. und aktualisierte Aufl. Weinheim : Wiley-VCH, 2005. – ISBN 3-527-31068-1
- [HWY<sup>+</sup>15] HUANG, Jie; WANG, Dandan; YUE, Zongkuan; LI, Xia; CHU, Dongmei; YANG, Ping: Ruthenium Dye N749 Covalently Functionalized Reduced Graphene Oxide: A Novel Photocatalyst for Visible Light H<sub>2</sub> Evolution. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 119 (2015), Nr. 50, S. 27892-27899. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b09483>

- [ICC<sup>+</sup>07] ITO, Seigo; CHEN, Peter; COMTE, Pascal; NAZEERUDDIN, Mohammad K.; LISKA, Paul; PÉCHY, Péter; GRÄTZEL, Michael: Fabrication of screen-printing pastes from TiO<sub>2</sub> powders for dye-sensitized solar cells. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 15 (2007), Nr. 7, S. 603–612. <http://dx.doi.org/10.1002/pip.768>
- [IHR<sup>+</sup>06] ITO, Seigo; HA, Ngoc-Le C.; ROTHENBERGER, Guido; LISKA, Paul; COMTE, Pascal; ZAKEERUDDIN, Shaik M.; PECHY, Peter; NAZEERUDDIN, Mohammad K.; GRATZEL, Michael: High-efficiency (7.2%) flexible dye-sensitized solar cells with Ti-metal substrate for nanocrystalline-TiO<sub>2</sub> photoanode. In: *Chemical communications (Cambridge, England)* (2006), Nr. 38, S. 4004–4006. <http://dx.doi.org/10.1039/b608279c>
- [IMC<sup>+</sup>08] ITO, Seigo; MURAKAMI, Takuro N.; COMTE, Pascal; LISKA, Paul; GRÄTZEL, Carole; NAZEERUDDIN, Mohammad K.; GRÄTZEL, Michael: Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10%. In: *Thin Solid Films* 516 (2008), Nr. 14, S. 4613–4619. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2007.05.090>
- [IMU<sup>+</sup>08] ITO, Seigo; MIURA, Hidetoshi; UCHIDA, Satoshi; TAKATA, Masakazu; SUMIOKA, Koichi; LISKA, Paul; COMTE, Pascal; PÉCHY, Peter; GRÄTZEL, Michael: High-conversion-efficiency organic dye-sensitized solar cells with a novel indoline dye. In: *Chemical Communications* (2008), Nr. 41, S. 5194. <http://dx.doi.org/10.1039/b809093a>
- [JMS10] JOHAN, N.; MOHAMAD SHAHIMIN, M.; SHAARI, S.: Texturisation of single crystalline silicon solar cell. In: *2010 Student Conference on Research and Development (SCOReD)*, 2010, S. 377–380
- [Jun07] JUNGHÄNEL, Matthias: *Novel aqueous electrolyte films for hole conduction in dye sensitized solar cells and development of an electron transport model*. Berlin, Freie Hochschule Berlin, Diss., 2007
- [JV96] JONGH, P. E. d.; VANMAEKELBERGH, D.: Trap-Limited Electronic Transport in Assemblies of Nanometer-Size Ti O<sub>2</sub> Particles. In: *Physical Review Letters* 77 (1996), Nr. 16, S. 3427–3430. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3427>

- [KEO<sup>+</sup>04] KAWASHIMA, Takuya; EZURE, Tetsuya; OKADA, Kenichi; MATSUI, Hiroshi; GOTO, Kenji; TANABE, Nobuo: FTO/ITO double-layered transparent conductive oxide for dye-sensitized solar cells. In: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 164 (2004), Nr. 1-3, S. 199–202. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2003.12.028>
- [Ker01] KERN, Rainer: *Untersuchungen zur Langzeitstabilität von Farbstoffsolarzellen mittels optischer und elektrischer Impedanzspektroskopie*. Freiburg, Diss., 2001
- [KKK<sup>+</sup>06] KUMARA, G. R. A.; KANEKO, S.; KONNO, A.; OKUYA, M.; MURAKAMI, K.; ONWONA-AGYEMAN, B.; TENNAKONE, K.: Large area dye-sensitized solar cells: Material aspects of fabrication. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 14 (2006), Nr. 7, S. 643–651. <http://dx.doi.org/10.1002/pip.695>
- [KKKG08] KANG, Myung-Gyu; KIM, Myung-Su; KIM, Jinsang; GUO, L. J.: Organic Solar Cells Using Nanoimprinted Transparent Metal Electrodes. In: *Advanced Materials* 20 (2008), Nr. 23, S. 4408–4413. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200800750>
- [KL98] KEBEDE, Zerihun; LINDQUIST, Sten-Eric: The obstructed diffusion of the I<sup>3-</sup> ion in mesoscopic TiO<sub>2</sub> membranes. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 51 (1998), Nr. 3-4, S. 291–303. [http://dx.doi.org/10.1016/S0927-0248\(97\)00229-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0927-0248(97)00229-8)
- [Kle11] KLEINE, A.: *Entwicklung einer auf Silizium und organischen Farbstoffen basierenden Tandem-Solarzelle*. Paderborn, 2011
- [KMM<sup>+</sup>15] KESHAVARZI, Reza; MIRKHANI, Valiollah; MOGHADAM, Majid; TANGESTANINEJAD, Shahram; MOHAMMADPOOR-BALTORK, Iraj: Performance Enhancement of Dye-Sensitized Solar Cells Based on TiO<sub>2</sub> Thick Mesoporous Photoanodes by Morphological Manipulation. In: *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 31 (2015), Nr. 42, S. 11659–11670. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b02718>
- [KNGA14] KAZIM, Samrana; NAZEERUDDIN, Mohammad K.; GRÄTZEL, Michael; AHMAD, Shahzada: Perovskite as Light Harvester: A Game Changer in Photovoltaics. In: *Angewandte Chemie International Edition* 53 (2014), Nr. 11, S.

- 2812–2824. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201308719>
- [Köh99] KÖHLER, J. M.: *Etching in microsystem technology*. Weinheim and New York : Wiley-VCH, 1999. – ISBN 3–527–29561–5
- [Kon13] KONIECZNA, Dagny D.: *Application of Ionic Liquids in the Heterogeneous Photoreduction of CO<sub>2</sub> on TiO<sub>2</sub> and Studies of New Dyes Based on Imidazolium-Carbodithioates*. Paderborn, 2013
- [Kro03] KRON, Gregor: *Ladungsträgertransport in farbstoffsensibilisierten Solarzellen auf Basis von nanoporösem TiO<sub>2</sub>*. Stuttgart, Universität Stuttgart, Diss., 2003
- [KYV<sup>+</sup>08] KIM, Youngsoo; YOO, Beom J.; VITTAL, R.; LEE, Yeonhee; PARK, Nam-Gyu; KIM, Kang-Jin: Low-temperature oxygen plasma treatment of TiO<sub>2</sub> film for enhanced performance of dye-sensitized solar cells. In: *Journal of Power Sources* 175 (2008), Nr. 2, S. 914–919. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.09.112>
- [LAB<sup>+</sup>14] LUDIN, Norasikin A.; AL-ALWANI MAHMOUD, A. M.; BAKAR MOHAMAD, Abu; KADHUM, Abd. Amir H.; SOPIAN, Kamaruzzaman; ABDUL KARIM, Nor S.: Review on the development of natural dye photosensitizer for dye-sensitized solar cells. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 31 (2014), S. 386–396. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2013.12.001>
- [LCC<sup>+</sup>10] LEE, Yuh-Lang; CHEN, Ching-Lun; CHONG, Lai-Wan; CHEN, Chien-Heng; LIU, Yung-Fang; CHI, Ching-Fa: A platinum counter electrode with high electrochemical activity and high transparency for dye-sensitized solar cells. In: *Electrochemistry Communications* 12 (2010), Nr. 11, S. 1662–1665. <http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2010.09.022>
- [LGED10a] LEE, K. E.; GOMEZ, M. A.; ELUATIK, S.; DEMOPOULOS, George P.: Confocal Raman Imaging of N719 Complex Adsorbed onto Anatase TiO<sub>2</sub> Film in High Wavenumber Region: Examining the Involvement of TI-OH Surface Groups. In: RAMANI, V. (Hrsg.): *Combinatorial screening of materials for energy conversion and storage* Bd. vol. 28, no. 10. Pennington, N.J : The Electrochemical Society, 2010 (ECS transactions Batteries, fuel cells, and energy conversion). – ISBN 1566778360, S. 1–7

- [LGED10b] LEE, Kee E.; GOMEZ, Mario A.; ELOUATIK, Samir; DEMOPOULOS, George P.: Further understanding of the adsorption mechanism of N719 sensitizer on anatase TiO<sub>2</sub> films for DSSC applications using vibrational spectroscopy and confocal Raman imaging. In: *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 26 (2010), Nr. 12, S. 9575–9583. <http://dx.doi.org/10.1021/la100137u>
- [LHT<sup>+</sup>15] LIM, Andery; HAJI MANAF, Noramaliyana; TENNAKON, Kushan; CHANDRAKANTHI, R. L. N.; LIM, Linda Biaw L.; BANDARA, J. M. R. SARATH; EKANAYAKE, Piyasiri: Higher Performance of DSSC with Dyes from *Cladophora* sp. as Mixed Cosensitizer through Synergistic Effect. In: *Journal of Biophysics* 2015 (2015), Nr. 3, S. 1–8. <http://dx.doi.org/10.1155/2015/510467>
- [LJ95] LEWERENZ, H.-J; JUNGBLUT, H.: *Photovoltaik: Grundlagen und Anwendungen*. 1995. – ISBN 978-3-642-79335-6
- [LKS14] LEE, Kiyoung; KIRCHGEORG, Robin; SCHMUKI, Patrik: Role of Transparent Electrodes for High Efficiency TiO<sub>2</sub> Nanotube Based Dye-Sensitized Solar Cells. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 118 (2014), Nr. 30, S. 16562–16566. <http://dx.doi.org/10.1021/jp412351g>
- [LRM<sup>+</sup>09] LI, Gonghu; RICHTER, Christiaan P.; MILOT, Rebecca L.; CAI, Lawrence; SCHMUTTENMAER, Charles A.; CRABTREE, Robert H.; BRUDVIG, Gary W.; BATISTA, Victor S.: Synergistic effect between anatase and rutile TiO<sub>2</sub> nanoparticles in dye-sensitized solar cells. In: *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)* (2009), Nr. 45, S. 10078–10085. <http://dx.doi.org/10.1039/b908686b>
- [LSS<sup>+</sup>97] LINDSTRÖM, Henrik; SÖDERGREN, Sven; SOLBRAND, Anita; RENSMO, Håkan; HJELM, Johan; HAGFELDT, Anders; LINDQUIST, Sten-Eric: Li + Ion Insertion in TiO<sub>2</sub> (Anatase). 2. Voltammetry on Nanoporous Films. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 101 (1997), Nr. 39, S. 7717–7722. <http://dx.doi.org/10.1021/jp970490q>
- [LTY<sup>+</sup>09] LU, Hsueh-Pei; TSAI, Chen-Yuan; YEN, Wei-Nan; HSIEH, Chou-Pou; LEE, Cheng-Wei; YEH, Chen-Yu; DIAU, Eric Wei-Guang: Control of Dye Aggregation and Electron Injection for Highly Efficient Porphyrin Sensitizers Ad-

- sorbed on Semiconductor Films with Varying Ratios of Coadsorbate. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009), Nr. 49, S. 20990–20997. <http://dx.doi.org/10.1021/jp908100v>
- [LXZ<sup>+</sup>15] LI, Luping; XU, Cheng; ZHAO, Yang; CHEN, Shikai; ZIEGLER, Kirk J.: Improving Performance via Blocking Layers in Dye-Sensitized Solar Cells Based on Nanowire Photoanodes. In: *ACS Applied Materials & Interfaces* 7 (2015), Nr. 23, S. 12824–12831. <http://dx.doi.org/10.1021/acsami.5b02041>
- [Mar59] MARCUS, R. A.: ON THE THEORY OF ELECTROCHEMICAL AND CHEMICAL ELECTRON TRANSFER PROCESSES. In: *Canadian Journal of Chemistry* 37 (1959), Nr. 1, S. 155–163. <http://dx.doi.org/10.1139/v59-022>
- [Mar08] MARKUS ZISTLER: *Bestimmung kritischer elektrochemischer Parameter von Elektrolyten auf der Basis von Mischungen ionischer Flüssigkeiten für den Einsatz in Farbstoffsolarzellen*. Regensburg, Universität Regensburg, Diss., 2008
- [MDE<sup>+</sup>83] MILAZZO, Giulio; DEFAY, R.; EPELBOIN, I.; GALLONE, P.; GARREAU, M.; HILBERT, F.; HJERTÉN, S.; IBL, N.; OESTERLE, K. M.; PUNGOR, E.; ROY, A.; SCHMIDT, A.; TOTH, K.: *Chemische Reihe*. Bd. 27: *Elektrochemie: Grundlagen und Anwendungen*. 2., neu bearbeitete und erweiterte Auflage. Basel : Birkhäuser Basel and Imprint: Birkhäuser, 1983. – ISBN 303485367X
- [Met07] METTE, Ansgar: *New Concepts for Front Side Metallization of Industrial Silicon Solar Cells*. Freiburg im Breisgau, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Diss., 2007
- [MFK<sup>+</sup>06] MAZILLE, Fellicien; FEI, Zhaofu; KUANG, Daibin; ZHAO, Dongbin; ZAKEERUDDIN, Shaik M.; GRÄTZEL, Michael; DYSON, Paul J.: Influence of Ionic Liquids Bearing Functional Groups in Dye-Sensitized Solar Cells. In: *Inorganic Chemistry* 45 (2006), Nr. 4, S. 1585–1590. <http://dx.doi.org/10.1021/ic051751a>
- [MIW<sup>+</sup>06] MURAKAMI, Takurou N.; ITO, Seigo; WANG, Qing; NAZEERUDDIN, Md. K.; BESSHO, Takeru; CESAR, Ilkay; LISKA, Paul; HUMPHRY-BAKER, Robin; COMTE, Pascal; PÉCHY, Péter; GRÄTZEL, Michael: Highly Efficient Dye-

- Sensitized Solar Cells Based on Carbon Black Counter Electrodes. In: *Journal of The Electrochemical Society* 153 (2006), Nr. 12, S. A2255. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2358087>
- [MK04] MIYASAKA, Tsutomu; KIJITORI, Yujiro: Low-Temperature Fabrication of Dye-Sensitized Plastic Electrodes by Electrophoretic Preparation of Mesoporous TiO<sub>2</sub> Layers. In: *Journal of The Electrochemical Society* 151 (2004), Nr. 11, S. A1767. <http://dx.doi.org/10.1149/1.1796931>
- [MSH<sup>+</sup>14] MASUKO, Keiichiro; SHIGEMATSU, Masato; HASHIGUCHI, Taiki; FUJISHIMA, Daisuke; KAI, Motohide; YOSHIMURA, Naoki; YAMAGUCHI, Tsutomu; ICHIHASHI, Yoshinari; MISHIMA, Takahiro; MATSUBARA, Naoteru; YAMANISHI, Tsutomu; TAKAHAMA, Tsuyoshi; TAGUCHI, Mikio; MARUYAMA, Eiji; OKAMOTO, Shingo: Achievement of More Than 25% Conversion Efficiency With Crystalline Silicon Heterojunction Solar Cell. In: *IEEE Journal of Photovoltaics* 4 (2014), Nr. 6, S. 1433–1435. <http://dx.doi.org/10.1109/JPHOTOV.2014.2352151>
- [MSP<sup>+</sup>05] MOR, Gopal K.; SHANKAR, Karthik; PAULOSE, Maggie; VARGHESE, Oomman K.; GRIMES, Craig A.: Enhanced Photocleavage of Water Using Titania Nanotube Arrays. In: *Nano Letters* 5 (2005), Nr. 1, S. 191–195. <http://dx.doi.org/10.1021/nl1048301k>
- [MTC13] MIAO, Fengjuan; TAO, Bairui; CHU, Paul K.: Enhancement of the efficiency of dye-sensitized solar cells with highly ordered Pt-decorated nanostructured silicon nanowires based counter electrodes. In: *Electrochimica Acta* 96 (2013), S. 61–65. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.02.059>
- [MVPG03] MOR, G. K.; VARGHESE, Oomman K.; PAULOSE, Maggie; GRIMES, Craig A.: A Self-Cleaning, Room-Temperature Titania-Nanotube Hydrogen Gas Sensor. In: *Sensor Letters* 1 (2003), Nr. 1, S. 42–46. <http://dx.doi.org/10.1166/sl.2003.013>
- [MYG<sup>+</sup>14] MATHEW, Simon; YELLA, Aswani; GAO, Peng; HUMPHRY-BAKER, Robin; CURCHOD, BASILE F E; ASHARI-ASTANI, Negar; TAVERNELLI, Ivano; ROTH LISBERGER, Ursula; NAZEERUDDIN, Md K.; GRÄTZEL, Michael: Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers. In: *Nature chemistry* 6 (2014), Nr. 3, S.

- 242–247. <http://dx.doi.org/10.1038/nchem.1861>
- [Nar12] NARAYAN, Monishka R.: Review: Dye sensitized solar cells based on natural photosensitizers. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16 (2012), Nr. 1, 208–215. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.148>
- [NKR<sup>+</sup>93] NAZEERUDDIN, M. K.; KAY, A.; RODICIO, I.; HUMPHRY-BAKER, R.; MUELLER, E.; LISKA, P.; VLACHOPOULOS, N.; GRAETZEL, M.: Conversion of light to electricity by cis-X<sub>2</sub>bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes. In: *Journal of the American Chemical Society* 115 (1993), Nr. 14, S. 6382–6390. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00067a063>
- [NM96] NOZIK, Arthur J.; MEMMING, Rüdiger: Physical Chemistry of Semiconductor–Liquid Interfaces. In: *The Journal of Physical Chemistry* 100 (1996), Nr. 31, S. 13061–13078. <http://dx.doi.org/10.1021/jp953720e>
- [NZHB<sup>+</sup>99] NAZEERUDDIN, Md. K.; ZAKEERUDDIN, S. M.; HUMPHRY-BAKER, R.; JIROUSEK, M.; LISKA, P.; VLACHOPOULOS, N.; SHKLOVER, V.; FISCHER, Christian-H.; GRÄTZEL, M.: Acid–Base Equilibria of (2,2'-Bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid)ruthenium(II) Complexes and the Effect of Protonation on Charge-Transfer Sensitization of Nanocrystalline Titania. In: *Inorganic Chemistry* 38 (1999), Nr. 26, S. 6298–6305. <http://dx.doi.org/10.1021/ic990916a>
- [OG91] O'REGAN, Brian; GRÄTZEL, Michael: A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. In: *Nature* 353 (1991), Nr. 6346, S. 737–740. <http://dx.doi.org/10.1038/353737a0>
- [Ohm14] OHMS, Benjamin: *Integration und Optimierung von farbstoffsensibilisierten Low-Cost Solarzellen*. Paderborn, Universität Paderborn, Diss., 2014
- [OMK<sup>+</sup>04] OKADA, Kenichi; MATSUI, Hiroshi; KAWASHIMA, Takuya; EZURE, Tetsuya; TANABE, Nobuo: 100 mm × 100 mm large-sized dye sensitized solar cells. In: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 164 (2004), Nr. 1-3, S. 193–198. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2004.01.028>

- [Pap97] PAPAGEORGIOU, N.: An Iodine/Triiodide Reduction Electrocatalyst for Aqueous and Organic Media. In: *Journal of The Electrochemical Society* 144 (1997), Nr. 3, S. 876. <http://dx.doi.org/10.1149/1.1837502>
- [Par83] PARTRIDGE, R. H.: Electroluminescence from polyvinylcarbazole films: 4. Electroluminescence using higher work function cathodes. In: *Polymer* 24 (1983), Nr. 6, S. 755–762. [http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861\(83\)90015-0](http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861(83)90015-0)
- [PBL<sup>+</sup>06] PARK, Hyunwoong; BAE, Eunyoung; LEE, Jae-Joon; PARK, Jaiwook; CHOI, Wonyong: Effect of the anchoring group in Ru-bipyridyl sensitizers on the photoelectrochemical behavior of dye-sensitized TiO<sub>2</sub> electrodes: carboxylate versus phosphonate linkages. In: *The journal of physical chemistry. B* 110 (2006), Nr. 17, S. 8740–8749. <http://dx.doi.org/10.1021/jp060397e>
- [PRL<sup>+</sup>04] PORE, V.; RAHTU, A.; LESKELAE, M.; RITALA, M.; SAJAVAARA, T.; KEINONEN, J.: Atomic Layer Deposition of Photocatalytic TiO<sub>2</sub> Thin Films from Titanium Tetramethoxide and Water. In: *Chemical Vapor Deposition* 10 (2004), Nr. 3, S. 143–148. <http://dx.doi.org/10.1002/cvde.200306289>
- [PvF00] PARK, N.-G.; VAN DE LAGEMAAT, J.; FRANK, A. J.: Comparison of Dye-Sensitized Rutile- and Anatase-Based TiO<sub>2</sub> Solar Cells. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000), Nr. 38, S. 8989–8994. <http://dx.doi.org/10.1021/jp9943651>
- [Qua15] QUASCHNING, V.: *Regenerative Energiesysteme: Technologie - Berechnung - Simulation*. Carl Hanser Verlag GmbH & Company KG, 2015. – ISBN 9783446443334. <https://books.google.de/books?id=Rjn1CAAQBAJ>
- [SCM<sup>+</sup>11] SAUVAGE, Frédéric; CHHOR, Sarine; MARCHIORO, Arianna; MOSER, Jacques-E.; GRAETZEL, Michael: Butyronitrile-Based Electrolyte for Dye-Sensitized Solar Cells. In: *Journal of the American Chemical Society* 133 (2011), Nr. 33, S. 13103–13109. <http://dx.doi.org/10.1021/ja203480w>
- [Ser78] SERREZE, H. B.: Optimizing Solar Cell Performance by Simultaneous Consideration of Grid Pattern Design and Interconnect Configurations. In: INSTITUTE OF ELECTRICAL AND ELECTRONICS ENGINEERS (Hrsg.): *13th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 1978, S. 609–614

- [SGA10] SIMA, Cornelia; GRIGORIU, Constantin; ANTOHE, Stefan: Comparison of the dye-sensitized solar cells performances based on transparent conductive ITO and FTO. In: *Thin Solid Films* 519 (2010), Nr. 2, S. 595–597. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2010.07.002>
- [SHOL94] SOEDERGREN, Sven; HAGFELDT, Anders; OLSSON, Joergen; LINDQUIST, Sten-Eric: Theoretical Models for the Action Spectrum and the Current-Voltage Characteristics of Microporous Semiconductor Films in Photoelectrochemical Cells. In: *The Journal of Physical Chemistry* 98 (1994), Nr. 21, S. 5552–5556. <http://dx.doi.org/10.1021/j100072a023>
- [SIOS00] SUGIYAMA, Kiyoshi; ISHII, Hisao; OUCHI, Yukio; SEKI, Kazuhiko: Dependence of indium–tin–oxide work function on surface cleaning method as studied by ultraviolet and x-ray photoemission spectroscopies. In: *Journal of Applied Physics* 87 (2000), Nr. 1, S. 295. <http://dx.doi.org/10.1063/1.371859>
- [SMK01] SCHLAF, R.; MURATA, H.; KAFABI, Z.H: Work function measurements on indium tin oxide films. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 120 (2001), Nr. 1-3, S. 149–154. [http://dx.doi.org/10.1016/S0368-2048\(01\)00310-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0368-2048(01)00310-3)
- [SMP<sup>+</sup>07] SHANKAR, Karthik; MOR, Gopal K.; PRAKASAM, Haripriya E.; YORIYA, Sorachon; PAULOSE, Maggie; VARGHESE, Oomman K.; GRIMES, Craig A.: Highly-ordered TiO<sub>2</sub> nanotube arrays up to 220µm in length: Use in water photoelectrolysis and dye-sensitized solar cells. In: *Nanotechnology* 18 (2007), Nr. 6, S. 065707. <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/18/6/065707>
- [SSH09] STANDRIDGE, Stacey D.; SCHATZ, George C.; HUPP, Joseph T.: Toward Plasmonic Solar Cells: Protection of Silver Nanoparticles via Atomic Layer Deposition of TiO<sub>2</sub>. In: *Langmuir* 25 (2009), Nr. 5, S. 2596–2600. <http://dx.doi.org/10.1021/la900113e>
- [SSM07] SNAITH, H. J.; SCHMIDT-MENDE, L.: Advances in Liquid-Electrolyte and Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells. In: *Advanced Materials* 19 (2007), Nr. 20, S. 3187–3200. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200602903>

- [SSv<sup>+</sup>03] SPÄTH, M.; SOMMELING, P. M.; VAN ROOSMALEN, J. A. M.; SMIT, H. J. P.; VAN DER BURG, N. P. G.; MAHIEU, D. R.; BAKKER, N. J.; KROON, J. M.: Reproducible manufacturing of dye-sensitized solar cells on a semi-automated baseline. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 11 (2003), Nr. 3, S. 207–220. <http://dx.doi.org/10.1002/pip.481>
- [Ste24] STERN, Otto: Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht. (1924), Nr. 30, S. 508–516
- [Sze81] SZE, S. M.: *Physics of semiconductor devices*. 2nd ed. New York : Wiley, 1981. – ISBN 9780471098379
- [TI07] TVINGSTEDT, K.; INGANÄS, O.: Electrode Grids for ITO Free Organic Photovoltaic Devices. In: *Advanced Materials* 19 (2007), Nr. 19, S. 2893–2897. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200602561>
- [TSN<sup>+</sup>04] TOYODA, Tatsuo; SANO, Toshiyuki; NAKAJIMA, Jyunji; DOI, Syouichi; FUKUMOTO, Syungo; ITO, Atsushi; TOHYAMA, Tomoyuki; YOSHIDA, Motoharu; KANAGAWA, Tetsuo; MOTOHIRO, Tomoyoshi; SHIGA, Tohru; HIGUCHI, Kazuo; TANAKA, Hiromitsu; TAKEDA, Yasuhiko; FUKANO, Tatsuo; KATOH, Naohiko; TAKEICHI, Akihiro; TAKECHI, Kensuke; SHIOZAWA, Masahito: Outdoor performance of large scale DSC modules. In: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 164 (2004), Nr. 1-3, S. 203–207. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2003.11.022>
- [vBF01] VAN DE LAGEMAAT, Jao; BENKSTEIN, Kurt D.; FRANK, Arthur J.: Relation between Particle Coordination Number and Porosity in Nanoparticle Films: Implications to Dye-Sensitized Solar Cells. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 105 (2001), Nr. 50, S. 12433–12436. <http://dx.doi.org/10.1021/jp013369z>
- [Vig85] VIG, John R.: UV/ozone cleaning of surfaces. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 3 (1985), Nr. 3, S. 1027. <http://dx.doi.org/10.1116/1.573115>
- [VMWH16] VIDOR, Fábio F.; MEYERS, Thorsten; WIRTH, Gilson I.; HILLERINGMANN, Ulrich: ZnO nanoparticle thin-film transistors on flexible substrate using spray-coating technique. In: *Microelectronic Engineering* 159 (2016), S. 155–

158. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mee.2016.02.059>
- [vPF00] VAN DE LAGEMAAT, J.; PARK, N.-G.; FRANK, A. J.: Influence of Electrical Potential Distribution, Charge Transport, and Recombination on the Photopotential and Photocurrent Conversion Efficiency of Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Solar Cells: A Study by Electrical Impedance and Optical Modulation Techniques. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000), Nr. 9, S. 2044–2052. <http://dx.doi.org/10.1021/jp993172v>
- [VPS<sup>+</sup>05] VARGHESE, Oomman K.; PAULOSE, Maggie; SHANKAR, Karthik; MOR, Gopal K.; GRIMES, Craig A.: Water-Photolysis Properties of Micron-Length Highly-Ordered Titania Nanotube-Arrays. In: *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 5 (2005), Nr. 7, S. 1158–1165. <http://dx.doi.org/10.1166/jnn.2005.195>
- [Wis03] *Energiewende zur Nachhaltigkeit*. Berlin : Springer, 2003 (Welt im Wandel). – ISBN 3–540–40160–1
- [WJ13] WOO, Jong-Su; JANG, Gun-Eik: A Comparative Study on the Various Blocking Layers for Performance Improvement of Dye-sensitized Solar Cells. In: *Transactions on Electrical and Electronic Materials* 14 (2013), Nr. 6, S. 312–316. <http://dx.doi.org/10.4313/TEEM.2013.14.6.312>
- [WLH<sup>+</sup>09] WANG, Hai; LIU, Yong; HUANG, Hong; ZHONG, Minyi; SHEN, Hui; WANG, Yuanhao; YANG, Hongxing: Low resistance dye-sensitized solar cells based on all-titanium substrates using wires and sheets. In: *Applied Surface Science* 255 (2009), Nr. 22, S. 9020–9025. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.06.085>
- [WLL<sup>+</sup>15] WU, Jihuai; LAN, Zhang; LIN, Jianming; HUANG, Miaoliang; HUANG, Yunfang; FAN, Leqing; LUO, Genggeng: Electrolytes in Dye-Sensitized Solar Cells. In: *Chemical Reviews* 115 (2015), Nr. 5, S. 2136–2173. <http://dx.doi.org/10.1021/cr400675m>
- [WM14] WU, Mingxing; MA, Tingli: Recent Progress of Counter Electrode Catalysts in Dye-Sensitized Solar Cells. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 118 (2014), Nr. 30, S. 16727–16742. <http://dx.doi.org/10.1021/jp412713h>

- [Wol11] WOLFF, Karsten: *Integrationstechniken für Feldeffekttransistoren mit halbleitenden Nanopartikeln: Einzel- und Multipartikel-Bauelemente*. 2011 (SpringerLink : Bücher). – ISBN 3834882712
- [Wür06] WÜRFEL, Uli: Untersuchung zum Elektronentransport in nanoporösen TiO<sub>2</sub> von Farbstoffsolarzellen. (2006)
- [Wyl69] WYLER, Hugo: Die Betalaine. In: *Chemie in unserer Zeit* 3 (1969), Nr. 5, S. 146–151. <http://dx.doi.org/10.1002/ciuz.19690030504>
- [XHC<sup>+</sup>13] XU, Xiaobao; HUANG, Dekang; CAO, Kun; WANG, Mingkui; ZAKEERUDDIN, Shaik M.; GRÄTZEL, Michael: Electrochemically Reduced Graphene Oxide Multilayer Films as Efficient Counter Electrode for Dye-Sensitized Solar Cells. In: *Scientific Reports* 3 (2013). <http://dx.doi.org/10.1038/srep01489>
- [YPU<sup>+</sup>09] YOSHIDA, Yoshikazu; PANDEY, Shyam S.; UZAKI, Kenshiro; HAYASE, Shuzi; KONO, Mitsuru; YAMAGUCHI, Yoshihiro: Transparent conductive oxide layerless dye-sensitized solar cells consisting of floating electrode with gradient TiO<sub>x</sub> blocking layer. In: *Applied Physics Letters* 94 (2009), Nr. 9, S. 093301. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3089845>
- [YTM<sup>+</sup>10] YAMAGUCHI, Takeshi; TOBE, Nobuyuki; MATSUMOTO, Daisuke; NAGAI, Takuma; ARAKAWA, Hironori: Highly efficient plastic-substrate dye-sensitized solar cells with validated conversion efficiency of 7.6%. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 94 (2010), Nr. 5, S. 812–816. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2009.12.029>
- [ZNO13] ZHENG, Huiqin; NEO, Chin Y.; OUYANG, Jianyong: Highly Efficient Iodide/Triiodide Dye-Sensitized Solar Cells with Gel-Coated Reduce Graphene Oxide/Single-Walled Carbon Nanotube Composites as the Counter Electrode Exhibiting an Open-Circuit Voltage of 0.90 V. In: *ACS Applied Materials & Interfaces* 5 (2013), Nr. 14, S. 6657–6664. <http://dx.doi.org/10.1021/am401392k>
- [ZPX<sup>+</sup>13] ZHANG, Zhongyi; PANG, Shuping; XU, Hongxia; YANG, Zhenzhong; ZHANG, Xiaoying; LIU, Zhihong; WANG, Xiaogang; ZHOU, Xinhong; DONG, Shanmu; CHEN, Xiao; GU, Lin; CUI, Guanglei: Electrodeposition of nanostructured cobalt selenide films towards high performance counter electrodes in dye-

- sensitized solar cells. In: *RSC Advances* 3 (2013), Nr. 37, S. 16528. <http://dx.doi.org/10.1039/c3ra42360c>
- [ZSH<sup>+</sup>06] ZHANG, Suojiang; SUN, Ning; HE, Xuezhong; LU, Xingmei; ZHANG, Xiangping: Physical Properties of Ionic Liquids: Database and Evaluation. In: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 35 (2006), Nr. 4, S. 1475. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2204959>
- [ZWW<sup>+</sup>06] ZISTLER, M.; WACHTER, P.; WASSERSCHIED, P.; GERHARD, D.; HINSCH, A.; SASTRAWAN, R.; GORES, H. J.: Comparison of electrochemical methods for triiodide diffusion coefficient measurements and observation of non-Stokesian diffusion behaviour in binary mixtures of two ionic liquids. In: *Electrochimica Acta* 52 (2006), Nr. 1, S. 161–169. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2006.04.050>



## FORMELZEICHEN UND ABKÜRZUNGEN

### Formelzeichen

$A$	.....	Fläche
$A_{Metall}$	.....	Metallisierte Fläche
$A_{Gesamt}$	.....	Gesamtfläche
$A^{**}$	.....	RICHARDSON-Konstante
$\alpha$	.....	Austauschkoeffizient
$\chi$	.....	Elektronenaffinität
$c_{ox}$	.....	Konzentration oxidierte Spezies
$c_{red}$	.....	Konzentration reduzierte Spezies
$C_{DL}$	.....	Doppelschichtkapazität
$D^*$	.....	Angeregter Farbstoff
$D^+$	.....	Oxidierter Farbstoff
$D^0$	.....	Farbstoff im Grundzustand
$D_{ox}$	.....	Zustandsdichtefunktion Oxidation
$D_{red}$	.....	Zustandsdichtefunktion Reduktion
$d_f$	.....	Schichtdicke Fingerstruktur
$d_{UV}$	.....	Distanz zwischen Strahlenquelle und Probe
$d_b$	.....	Schichtdicke Busstruktur
$e$	.....	Elementarladung Elektron
$E_F$	.....	Fermienergie

---

$E_C$	.....	Energie Leitungsband
$E_{Redox}$	.....	Redoxenergie
$E_V$	.....	Energie Valenzband
$E_{Redox}^0$	.....	Standardredoxpotenzial
$\epsilon$	.....	Permittivität
$\eta$	.....	Wirkungsgrad
$FF$	.....	Füllfaktor
$\gamma$	.....	Photon
$G$	.....	Breite Öffnung Gitter
$\Delta G$	.....	Aktivierungsenthalpie
$h$	.....	Plancksches Wirkungsquantum
$I_{SC}$	.....	Kurzschlussstrom
$I_{MPP}$	.....	Stromstärke im Maximum Power Point
$IPCE$	.....	Incident Photon to Current Efficiency
$J$	.....	Stromdichte
$j_0$	.....	Austauschstromdichte
$J_{SC}$	.....	Kurzschlussstromdichte
$k$	.....	Boltzmannkonstante
$\lambda_{ox}$	.....	Reorganisationsenergie Oxidation
$\lambda_{red}$	.....	Reorganisationsenergie Reduktion
$\lambda$	.....	Wellenlänge
$l_b$	.....	Länge Busstruktur
$l_f$	.....	Länge Fingerstruktur
$\Phi_{Bn}$	.....	Differenz aus Austrittsarbeit Metall und Elektronenaffinität
$\Phi_M$	.....	Potenzial Metall
$P_{MPP}$	.....	Leistung im Maximum Power Point
$P_{Licht}$	.....	Lichtleistung
$p$	.....	mittlerer Ozondruck
$P_V$	.....	Verlustleistung
$q$	.....	Ladung
$R$	.....	Widerstand
$R_{\square}$	.....	Schichtwiderstand
$\rho$	.....	Spezifischer Widerstand
$\rho_l$	.....	Ladungsverteilstfunktion

$R_{CT}$	.....	Durchtrittswiderstand
$R_S$	.....	Serienwiderstand
$R_{eff}$	.....	Effektiver Widerstand
$R_P$	.....	Parallelwiderstand
$R_{dx}$	.....	Widerstand Teilstück
$S_{MPP}$	.....	Leistungsdichte im Maximum Power Point
$S$	.....	Stegbreite Gitter
$s_f$	.....	Distanz zwischen den Fingerstrukturen
$T$	.....	Temperatur
$U_{OC}$	.....	Leerlaufspannung
$U_{MPP}$	.....	Spannung im Maximum Power Point
$V$	.....	Überspannung
$V_K$	.....	Kontaktspannung
$V_F$	.....	Eingebrachte negative Spannung
$W_M$	.....	Austrittsarbeit Metall
$W_H$	.....	Austrittsarbeit Halbleiter
$W_{Bn}$	.....	Barrierehöhe Schottky-Kontakt
$W_{ox}$	.....	Thermische Verteilfunktion Oxidation
$W_{red}$	.....	Thermische Verteilfunktion Reduktion
$w_f$	.....	Weite Fingerstruktur
$w_b$	.....	Weite Busstruktur
$x$	.....	Ort
$z_i \cdot q$	.....	Ladung der i-ten Ionensorte
$Z_W$	.....	Warburg-Impedanz

## Chemische Elemente und Verbindungen

Al	.....	Aluminium
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	.....	Aluminiumoxid
Au	.....	Gold
C	.....	Kohlenstoff
CO <sub>2</sub>	.....	Kohlendioxid

COO <sup>-</sup> .....	Carboxylatgruppe
COOH .....	Carboxylgruppe
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> .....	Acetylaceton
C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>n</sub> n=9-10 .....	Triton X-100
C <sub>24</sub> H <sub>21</sub> CoN <sub>9</sub> P <sub>2</sub> F <sub>12</sub> ..	FK102
C <sub>26</sub> H <sub>16</sub> O <sub>8</sub> N <sub>6</sub> S <sub>2</sub> Ru ...	Farbstoff N3
C <sub>69</sub> H <sub>117</sub> O <sub>6</sub> N <sub>9</sub> S <sub>3</sub> Ru ..	Farbstoff N749
C <sub>58</sub> H <sub>86</sub> O <sub>8</sub> N <sub>8</sub> S <sub>2</sub> Ru ...	Farbstoff N719
C <sub>81</sub> H <sub>68</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> .....	Spiro-OMeTAD
C <sub>2n</sub> H <sub>4n+1</sub> O <sub>n+1</sub> n=20000 .....	Polyethylenglycol PEG20000
C <sub>127</sub> H <sub>155</sub> N <sub>7</sub> O <sub>10</sub> SZn ..	SM315
Cl <sub>2</sub> .....	Chlor
I .....	Iodid
I <sub>3</sub> .....	Triiodid
H <sub>2</sub> O .....	Wasser
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	Wasserstoffperoxid
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	Schwefelsäure
Ni .....	Nickel
O <sub>2</sub> .....	Sauerstoff
O <sub>3</sub> .....	Ozon
O .....	Sauerstoffradikal
OH <sup>-</sup> .....	Hydroxidion
Si .....	Silizium
SiCl <sub>4</sub> .....	Siliziumtetrachlorid
SiO <sub>2</sub> .....	Siliziumdioxid
Ti .....	Titan
TiCl <sub>4</sub> .....	Titantetrachlorid
TiO <sub>2</sub> .....	Titandioxid

## Abkürzungen

ALD	Atomlagendeposition
AM	Air Mass
CNT	Carbon Nanotubes
CVD	Chemical Vapor Deposition
DSSC	Dye Sensitized Solar Cell
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
FK102	Tris(2-(1H-Pyrazol-1-yl)Pyridine)Cobalt(II) Di[Hexafluorophosphate]
FTO	Fluor-Zinn-Oxid
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
ITO	Indium-Zinn-Oxid
LPCVD	<i>Low Pressure Chemical Vapor Deposition</i> - Unterdruckgasphasenabscheidung
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MPP	<i>Maximum Power Point</i> - Maximalleistungspunkt
N3	cis-Diisothiocyanato-bis(2,2'-Bipyridyl-4,4'-Dicarbonyl) Ruthenium(II)
N719	cis-Diisothiocyanato-bis(2,2'-Bipyridyl-4,4'-Dicarboxylat) Ruthenium(II)bis(Tetrabutylammonium
N749	Triisothiocyanato-(2,2':6',6''-Terpyridyl-4,4',4''-Tricarboxylato) Ruthenium(II) Tris(Tetra-Butylammonium)
PERC	Passivated Emitter and Rear Cell
PET	Polyethylenterephthalat
PVD	Physical Vapor Deposition
REM	Rasterelektronenmikroskop
RIE	<i>Reactive-Ion Etching</i> - Reaktives Ionen Ätzen
SM315	4-(7-2-[(2Z,7Z,11E,16Z)-7,17-Bis[2,6-Bis(Octyloxy)Phenyl]-12-[Bis((4-[2,4-Bis(Hexyloxy)Phenyl]Phenyl))Amino]-21,23,24,25-Tetraaza-22-Zincahexacyclo[9.9.3.13,6.113,16.08,23.018,21]Pentacosan-1(20),2,4,6(25),7,9,11,13(24),14,16,18-Undecaen-2-yl]Ethylnyl-2,1,3-Benzothiadiazol-4-yl)Benzoic Acid

SMU .....	Source Measurement Unit
TCO .....	Transparent Conducting Oxide
UV .....	Ultraviolett
VE-Wasser .....	Vollentsalztes (oder demineralisiertes) Wasser
WBGU .....	Wissenschaftlicher Beirat der Bundesregierung für globale Umweltveränderung

# ANHANG A



## A.1. Zusätzliche Tabellen, Abbildungen und Diagramme

### Kapitel 3

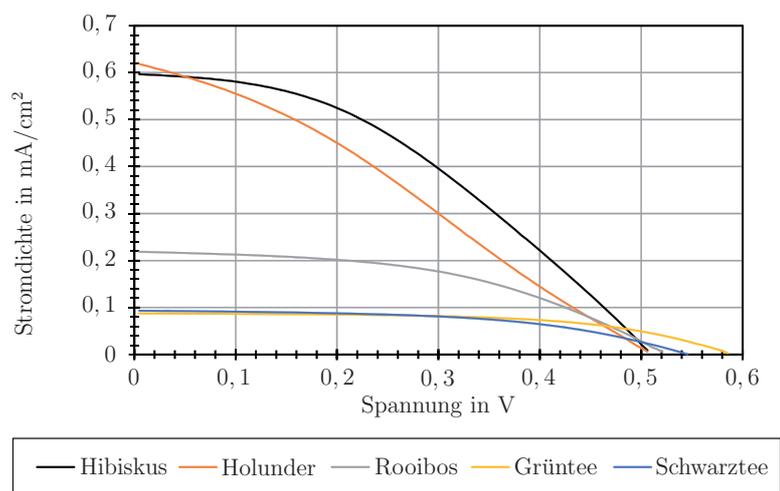


Abbildung A.1.: Stromdichtekennlinien der verschiedenen getesteten Farbstoffe [Erweiterung zu Abbildung 3.15]

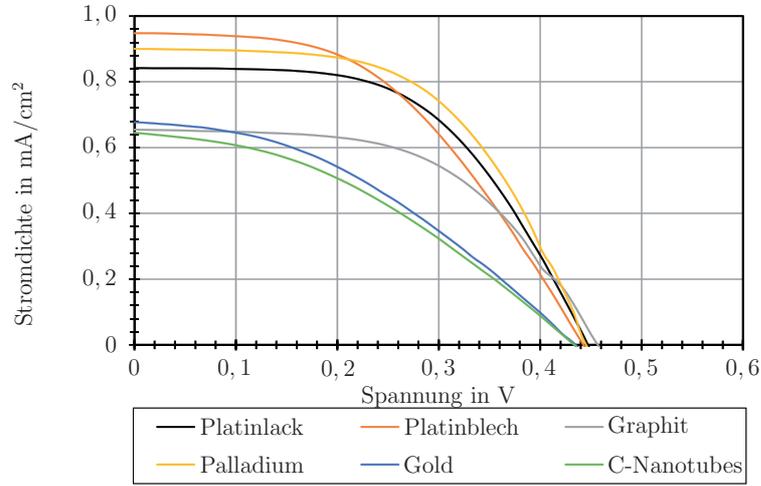


Abbildung A.2.: Stromdichtekennlinien der verschiedenen getesteten Katalysatoren [Erweiterung zu Abbildung 3.17]

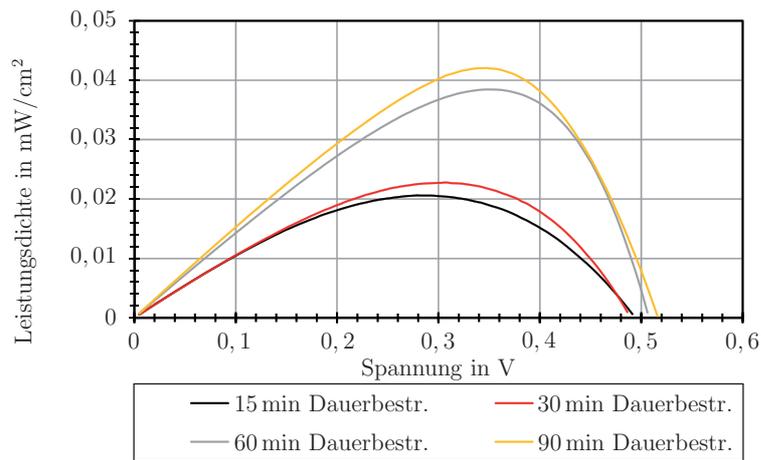


Abbildung A.3.: Leistungsdichtekennlinien nach unterschiedlichen permanenten UV-Bestrahlungen [Erweiterung zu Abbildung 3.19]

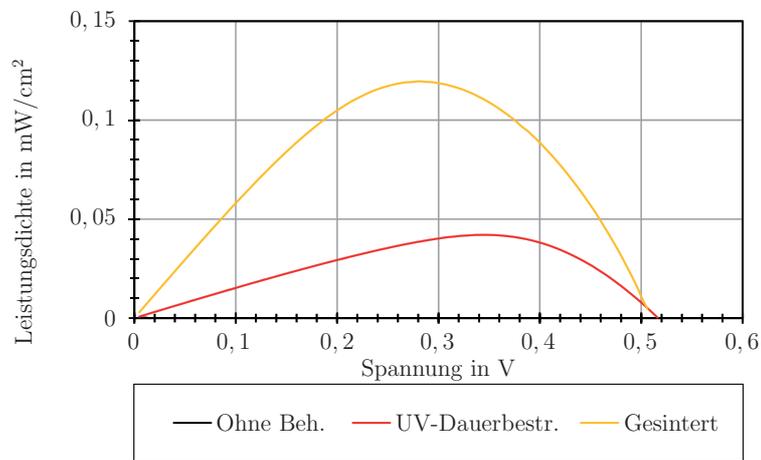


Abbildung A.4.: Vergleich der Leistungsdichtekennlinien von gesinterten, bestrahlten und unbehandelten Farbstoffsolarzellen [Erweiterung zu Abbildung 3.22]

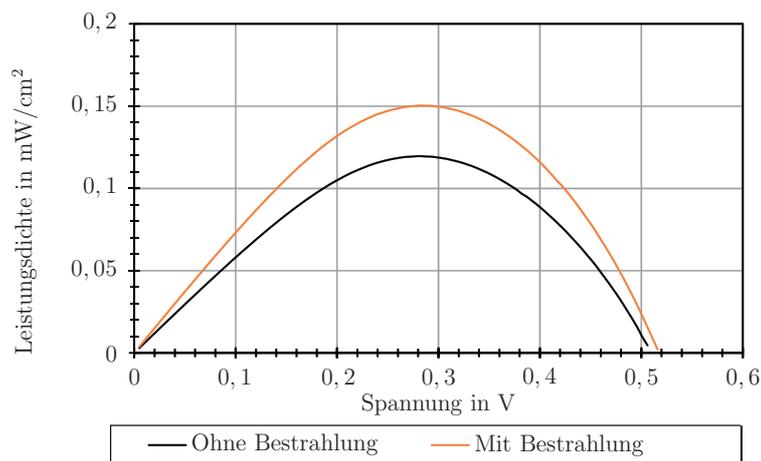


Abbildung A.5.: Vergleich der Leistungsdichtekennlinien von Farbstoffsolarzellen mit Hibiskus Farbstoff mit und ohne UV-Bestrahlung nach dem Sintern [Erweiterung zu Abbildung 3.23]

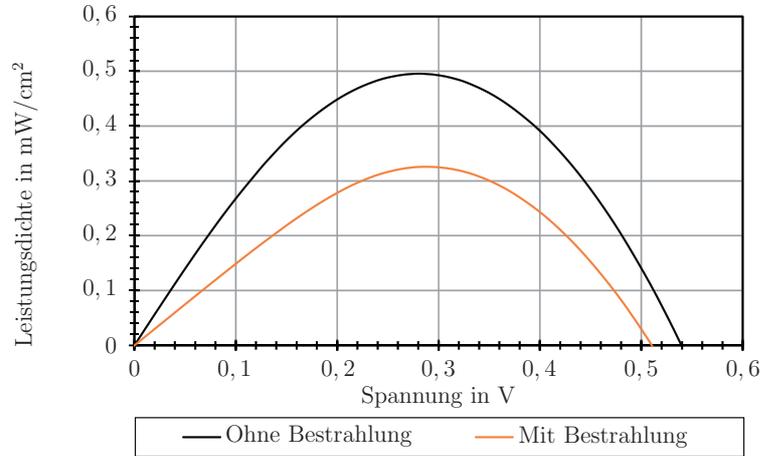


Abbildung A.6.: Vergleich der Leistungsdichtekennlinien von Farbstoffsolarzellen mit N3-Farbstoff mit und ohne UV-Bestrahlung nach dem Sintern [Erweiterung zu Abbildung 3.24]

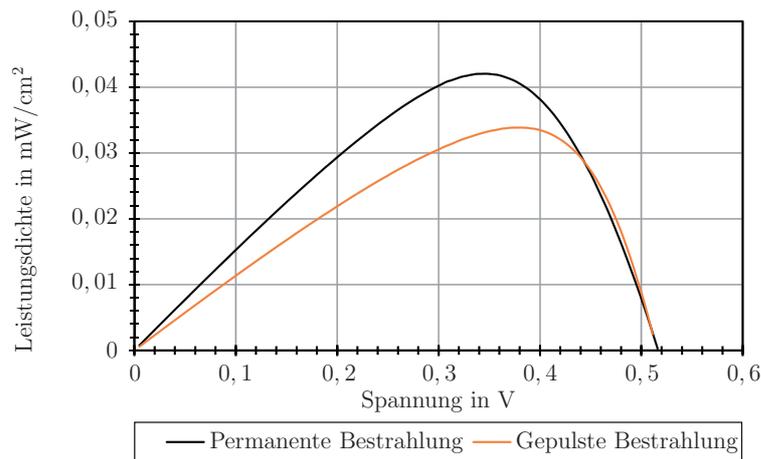


Abbildung A.7.: Vergleich der Leistungsdichtekennlinien von Farbstoffsolarzellen mit gepulster und permanenter UV-Bestrahlung [Erweiterung zu Abbildung 3.25]

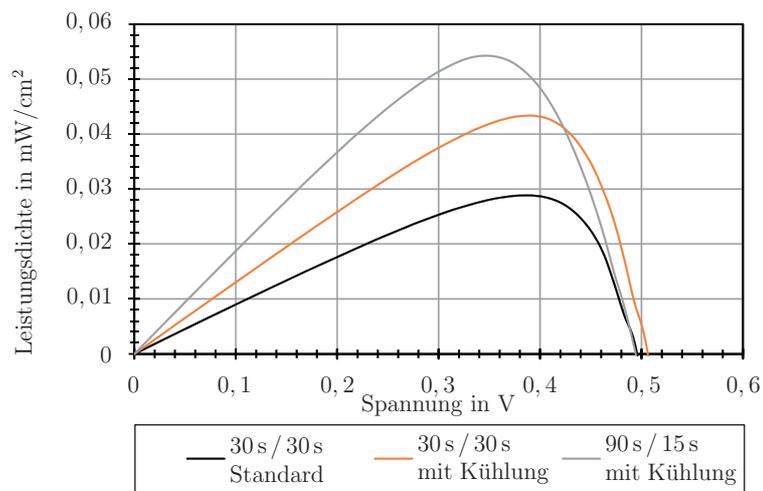


Abbildung A.8.: Leistungsdichtekennlinien bei verschiedenen gepulsten Bestrahlungen [Erweiterung zu Abbildung 3.27]

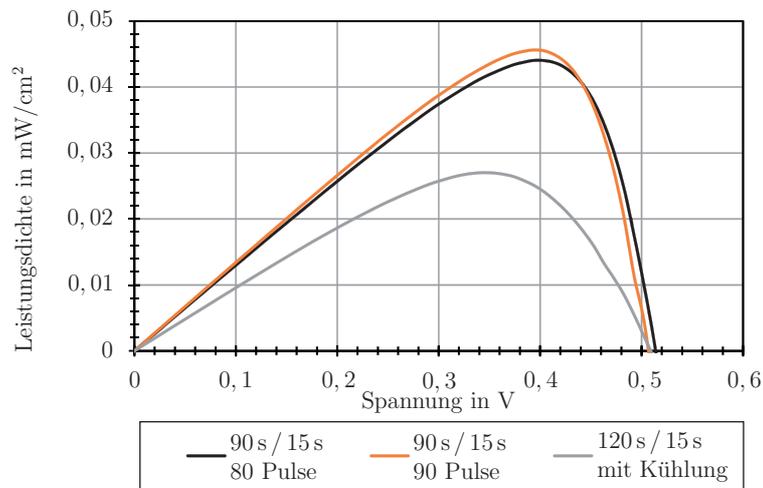


Abbildung A.9.: Leistungsdichtekennlinien UV-bestrahlter Farbstoffsolarzellen unter Verwendung einer doppelten Beschichtung [Erweiterung zu Abbildung 3.28]

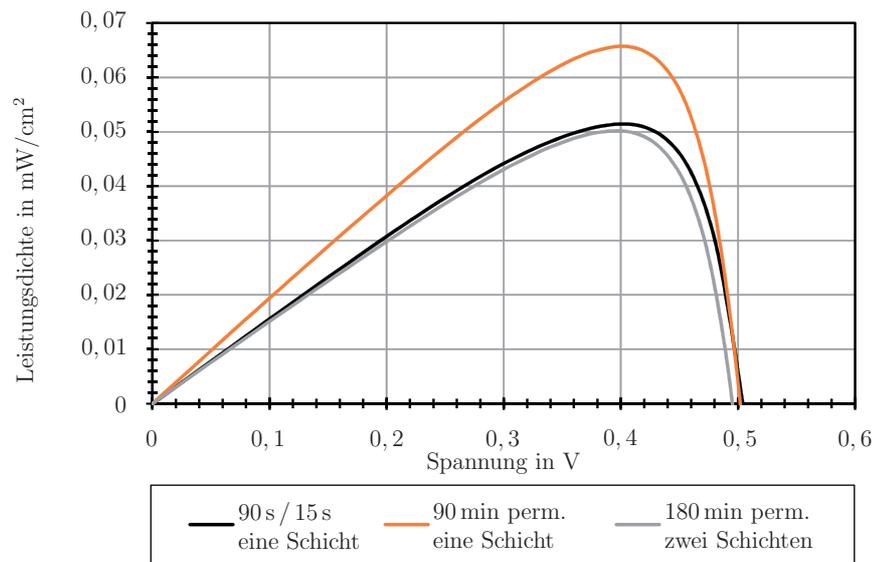


Abbildung A.10.: Leistungsdiagramm von einfach bzw. zweifach beschichteten Farbstoffsolare Zellen nach einer permanenten UV-Bestrahlung [Erweiterung zu Abbildung 3.29]

### Kapitel 4

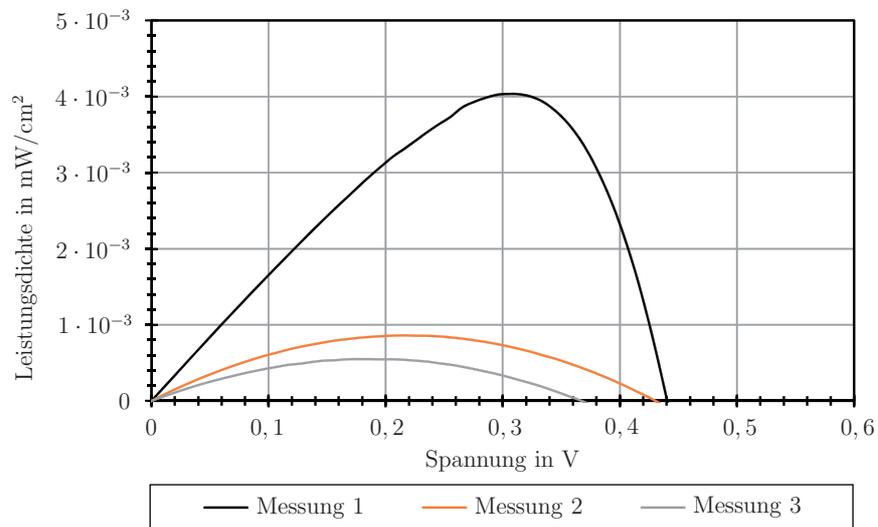


Abbildung A.11.: Leistungsdichtekennlinien einer flexiblen Farbstoffsolarzelle mit jeweils ca. 30 s Abstand zwischen den Messreihen [Erweiterung zu Abbildung 4.7]

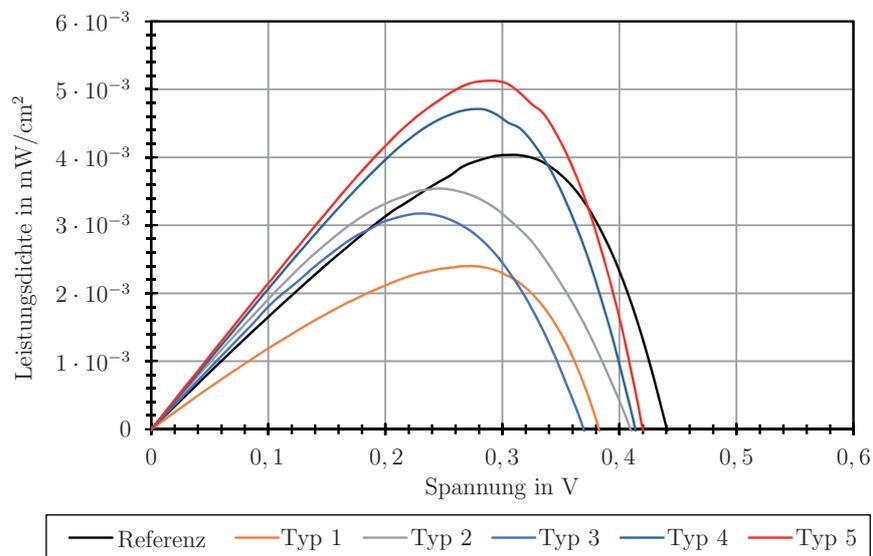


Abbildung A.12.: Leistungsdichtekennlinien der verschiedenen Busstrukturen mit Titanmetallisierung [Erweiterung zu Abbildung 4.9]

### Kapitel 5

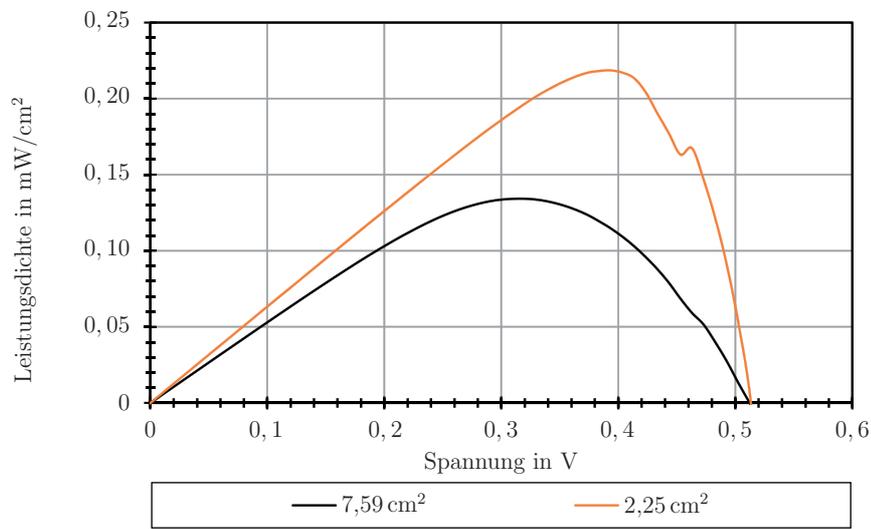


Abbildung A.13.: Leistungsdichtekennlinien der Referenzzellen für die Gitterelektroden [Erweiterung zu Abbildung 5.13]

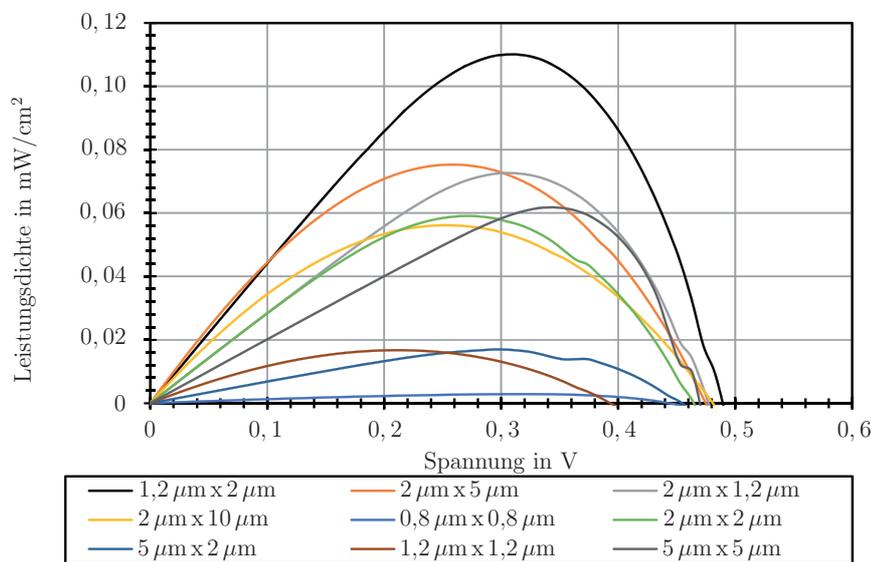


Abbildung A.14.: Leistungsdichten der verschiedenen Gitterstrukturen aus Titan [Erweiterung zu den Abbildungen 5.9 und 5.11]

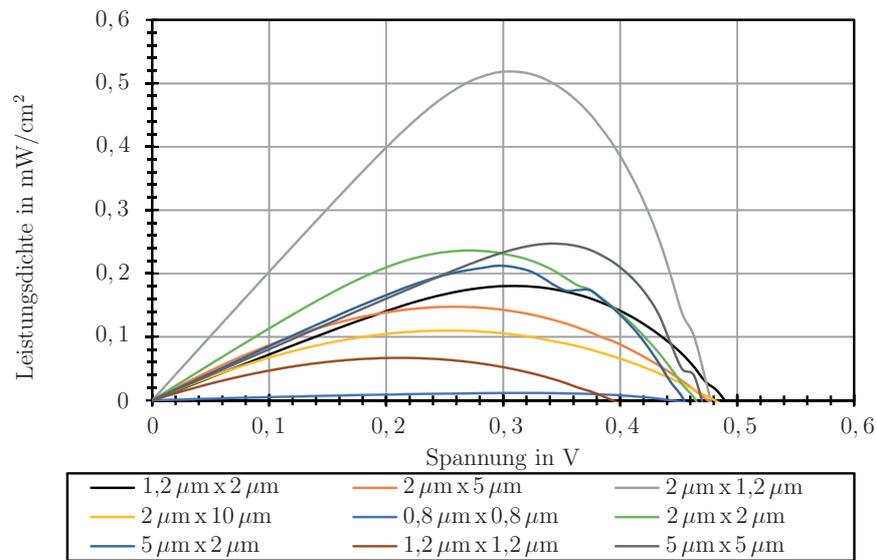


Abbildung A.15.: Leistungsdichten der verschiedenen Gitterstrukturen aus Titan, normiert auf die aktive Fläche [Erweiterung zu Abbildung 5.12]

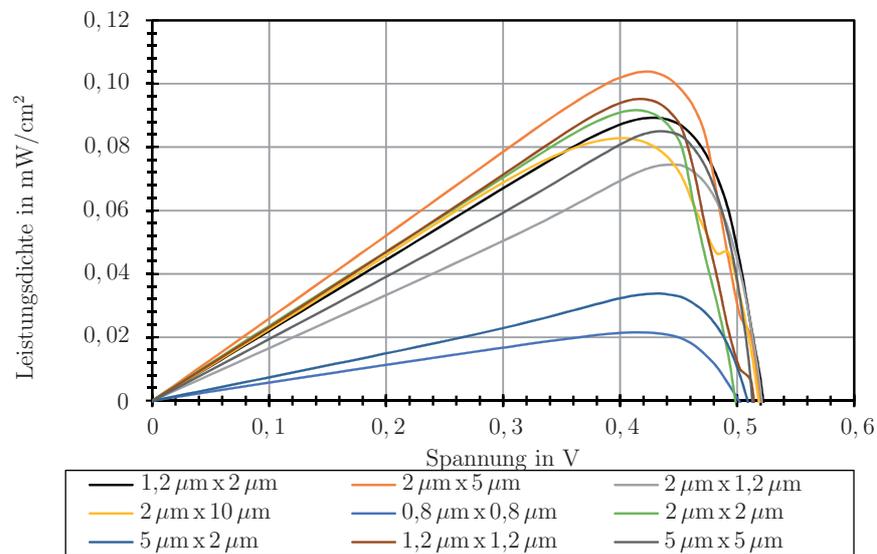


Abbildung A.16.: Leistungsdichten der verschiedenen Gitterstrukturen aus Aluminium [Erweiterung zu den Abbildungen 5.18 und 5.19]

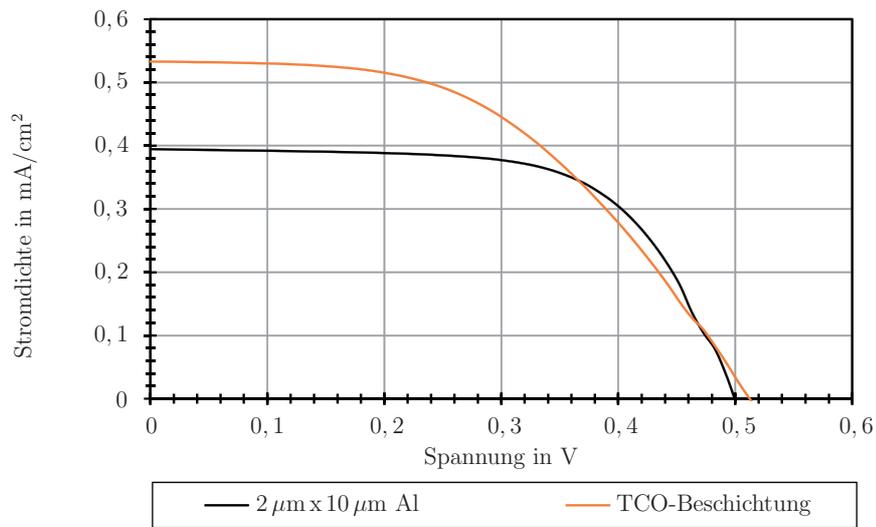


Abbildung A.17.: Vergleich zwischen den Stromdichten der Aluminiumgitterelektrode und einer TCO-Beschichtung [Erweiterung zu Abbildung 5.22]

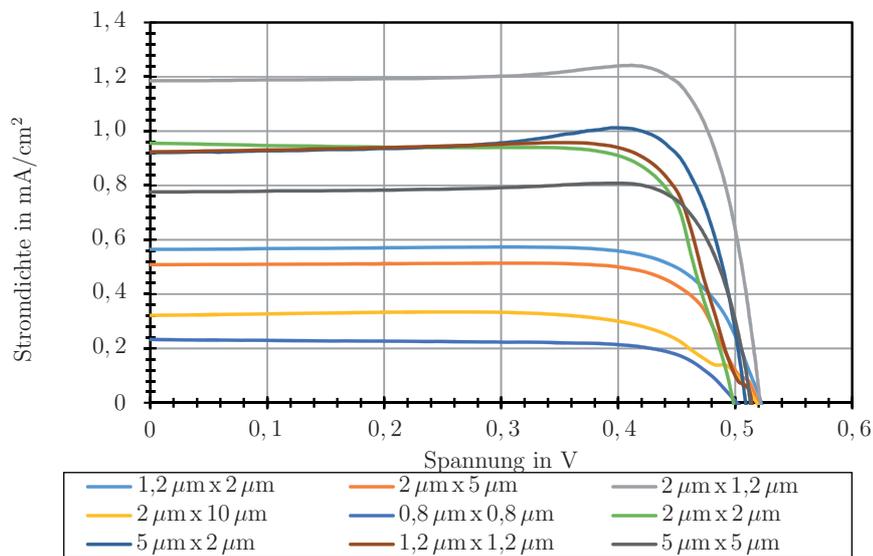


Abbildung A.18.: Stromdichten der verschiedenen Gitterstrukturen aus Aluminium, normiert auf die aktive Fläche [Erweiterung zu den Abbildungen 5.9 und 5.11]

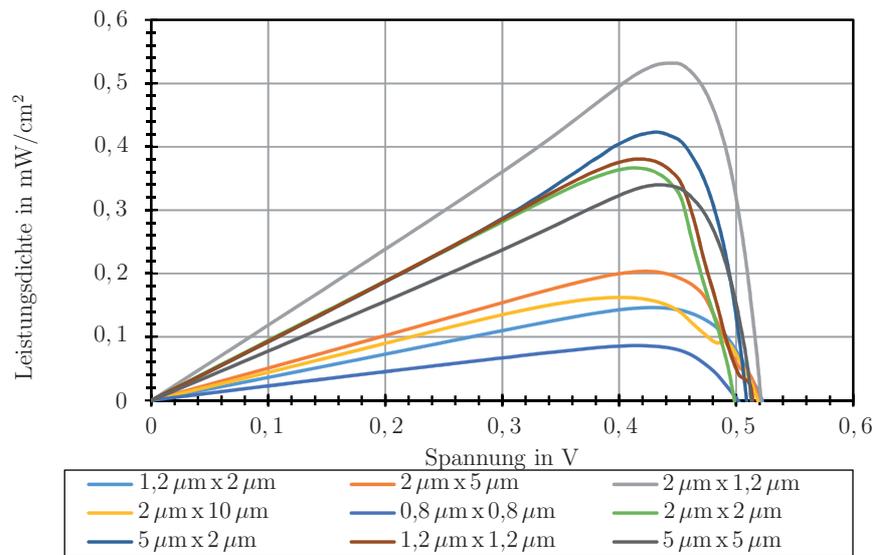


Abbildung A.19.: Leistungsdichten der verschiedenen Gitterstrukturen aus Aluminium, normiert auf die aktive Fläche [Erweiterung zu den Abbildungen 5.9 und 5.11]



## Zeitschriften- und Buchartikel

- [1] **A. Kleine**, U. HILLERINGMANN: Microstructured Metall Layers in Dye Sensitized Solar Cells. In: *GMM-Fachbericht 86: Mikro-Nano-Integration 2016*, Verlag VDE/Verlag GmbH, pp. 99-104; 2016; ISBN: 978-3-8007-4278-3.
- [2] **A. Kleine**, U. HILLERINGMANN: Surface Cleaning and Modification by High Intense UV-Irradiation for TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Films in Dye Sensitized Solar Cells. In: *The Renewable Energy & Power Quality Journal*, No. 14, pp. 160102-160108; 2016; ISSN: 2172-038 X; <http://www.icrepq.com/icrepq'16/238-16-kleine.pdf>.
- [3] **A. Kleine**, U. HILLERINGMANN: Low Temperature Layer Purification by Pulsed UV-Irradiation for Flexible Dye Sensitized Solar Cells. In: *Smart Systems Integration 2016*, Hrsg.: Thomas Gessner, Verlag Wissenschaftliche Scripten, pp. 409-412; 2016; ISBN: 978-3-95735-040-4.
- [4] U. HILLERINGMANN, **A. Kleine** : Replacing TCO Electrodes in Dye Sensitized Solar Cells by Metal Grids. In: *SPIE Proceedings: Third Conference on Sensors, MEMS and Electro-Optic Systems*; 2014; DOI: 10.1117/12.2063218.
- [5] U. HILLERINGMANN, B. OHMS, **A. Kleine** : Resistivity Reduction in Flexible Dye Sensitized Solar Cells by UV Irradiation and Carbon Nanotubes. In: *IEEE Proceedings: International Conference on Industrial Technology*, pp. 776-780; 2013; ISBN: 978-1-4673-4569-9.

- [6] B. OHMS, **A. Kleine**, U. HILLERINGMANN: Increasing the efficiency of Solar Cells by Combining Silicon- and Dye Sensitized Devices. In: *The Renewable Energy & Power Quality Journal*, No. 10; 2012; ISSN: 2172-038 X; <http://www.icrepq.com/icrepq'12/349-ohms.pdf>.

## Vorträge auf Konferenzen

- [7] **A. Kleine**, U. HILLERINGMANN: Surface Cleaning and Modification by High Intense UV-Irradiation for TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Films in Dye Sensitized Solar Cells. In: *Conference on Renewable Energy and Power Quality (ICREPQ16)*; Madrid, Spanien; 03-06 Mai, 2016;
- [8] **A. Kleine**, U. HILLERINGMANN: Low Temperature Layer Purification by Pulsed UV-Irradiation for Flexible Dye Sensitized Solar Cells. In: *Smart System Integration (SSI 2016)*; München; 09-10 März, 2016;
- [9] **A. Kleine**, U. HILLERINGMANN: Surface Modification in TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Layers by High Intense UV Irradiation for Dye Sensitized Solar Cells. In: *Hybrid and Organic Photovoltaics Conference (HOPV15)*, Rom, Italien; 10.-13. Mai, 2015;
- [10] U. HILLERINGMANN, **A. Kleine**: Replacing TCO Electrodes in Dye Sensitized Solar Cells by Metal Grids. In: *Third Conference on Sensors, MEMS and Electro-Optic Systems*, Skukuza, Kruger National Park, South Africa; 23. Juni, 2014;
- [11] U. HILLERINGMANN, B. OHMS, **A. Kleine**: Resistivity Reduction in Flexible Dye Sensitized Solar Cells by UV Irradiation and Carbon Nanotubes. In: *IEEE International Conference on Industrial Technology (ICIT 2013)*, Kapstadt, Südafrika; 25-28. Februar, 2013;
- [12] B. OHMS, **A. Kleine**, U. HILLERINGMANN: Increasing the efficiency of Solar Cells by Combining Silicon- and Dye Sensitized Devices. In: *Conference on Renewable Energy and Power Quality (ICREPQ12)*; Santiago de Compostela, Spanien; 28-30 März, 2012; .